

Карбонильные комплексы палладия[†]

Т.А.Стромнова, И.И.Моисеев

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

Систематизированы и критически проанализированы сведения о карбонильных комплексах палладия. Обсуждены методы синтеза, данные о строении и химических свойствах моно- и полиядерных карбонилсодержащих комплексов палладия, в которых формальная степень окисления металла изменяется от 0 до +2. Рассмотрены практически все публикации по этому вопросу, появившиеся в печати до 1997 г.
Библиография — 241 ссылка.

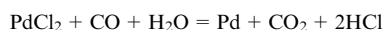
Оглавление

I. Введение	542
II. Активация оксида углерода в координационной сфере переходного металла и прочность связи М—СО	543
III. Карбонильные комплексы палладия(0)	543
IV. Карбонильные комплексы палладия(+1)	551
V. Карбонильные комплексы палладия(+2)	560
VI. Карбонильные комплексы палладия, содержащие металл в дробных степенях окисления	562
VII. Карбонилгидридные комплексы палладия	566
VIII. Карбонильные комплексы палладия в цеолитах	567
IX. Заключение	568

I. Введение

Интерес к химии карбонильных комплексов палладия в значительной степени обусловлен активностью палладия и его соединений в катализе реакций с участием СО. К таким реакциям в первую очередь относятся каталитическое окисление СО до СО₂, синтез алкилоксалатов и алкилкарбонатов, процессы карбонилирования спиртов, непредельных углеводородов и ароматических нитросоединений и т.п.¹ Изучение свойств и реакционной способности карбонилсодержащих комплексов палладия — необходимый этап в исследовании механизма реакций, протекающих с участием палладиевых катализаторов.² Несомненный интерес карбонильные комплексы палладия и других платиновых металлов представляют с точки зрения теории координационных соединений, особенно — природы связи в сложных многоцентровых системах и кластерах, содержащих металл в низших степенях окисления.

Способность PdCl₂ восстанавливаться оксидом углерода до металла



обнаружена более ста лет назад.^{3–5} Карбонилхлориды палладия были в числе первых синтезированных карбонильных комплексов платиновых металлов.⁶ Однако из-за более высо-

кой реакционной способности по сравнению с карбонилами других платиновых металлов они долгое время были представлены немногочисленными плохо охарактеризованными соединениями. Сведения об их строении и реакционной способности основывались лишь на косвенных данных (главным образом на аналогии с соединениями других платиновых металлов).

Частично материалы по химии карбонильных комплексов палладия обобщены в монографии⁷, в которой ни одно соединение этого класса надежно не охарактеризовано. В обзоре⁸ приведены структурные характеристики двух карбонильных комплексов палладия — [Pd(dam)Cl]₂CO,^{9,10} где dam = бис(дифениларсино)метан, и Pd₄(CO)₄(OAc)₄.^{11,12} С конца 1970-х годов число работ по карбонилам палладия резко возросло.

В основу классификации соединений, составивших предмет настоящего обзора, положена формальная степень окисления (ФСО) палладия. Формальная степень окисления атома металла в комплексном соединении определяется как средний заряд атомов металла, который они имеют после удаления лигандов.^{13,14} Принимается, что у уходящих лигандов (например таких, как H[–], Cl[–], O^{2–}, OH[–], NH^{2–}, NR₂[–], NR₂[–], PR₂[–], PR₂[–], SnCl₃[–], CH₃[–]) электронная оболочка атома, связанного с металлом, соответствует оболочке атома ближайшего инертного газа; лиганды удаляются в виде нейтральных молекул (СО, NO, N₂, CO₂, C₂H₂, C₂H₄ и т.д.). Что касается некоторых π-связанных органических групп (аллил C₃H₅, циклопентадиенил C₅H₅), то их считают анионами, как и σ-связанные группы C₃H₅[–] и C₅H₅[–].

В классической координационной химии, рассматривающей в основном моноядерные соединения, палладию приписывают устойчивые степени окисления — 0 и +2. Однако изучение полиядерных, главным образом кластерных, соединений показало, что многие из них имеют степень окисления

Т.А.Стромнова. Старший научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН. Телефон: (095)952–1203.

Область научных интересов: химия координационных соединений платиновых металлов, металлокомплексный катализ.

И.И.Моисеев. Академик, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов: химия координационных соединений, металлокомплексный катализ, кластерные соединения.

Дата поступления 23 декабря 1997 г.

[†] Посвящается профессору Питеру М.Мэйтлису в связи с 65-летием.

+1; есть также соединения, у которых формальный заряд, приходящийся на каждый атом металла, оказывается нецелочисленным. Отдельную группу составляют карбонил-гидридные комплексы палладия, для которых далеко не во всех случаях удается установить точную стехиометрию полигидридов, что, в свою очередь, не позволяет определить ФСО металла. Карбонилам палладия, изолированным в ячейках цеолитов, которые могут функционировать как полианионы, посвящена отдельная глава.

Систематизация гетероядерных Pd-содержащих комплексов по указанному выше принципу в ряде случаев затруднительна. Судить о ФСО палладия сравнительно легко, если строение входящей в состав комплекса частицы, содержащей гетерометалл, остается неизменным при образовании соединения.

Например,^{15,16} в результате реакции бензонитрильного комплекса Pd(+2) состава $\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2$ с $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ при замещении Cl^- на $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ образуется трехъядерный кластер $\text{Pd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2(\text{NCPh})_2$, в котором атом палладия, как считается, сохраняет ФСО, равную +2. Однако при взаимодействии этого кластера с dppm (dppm = бис(дифенилфосфино)метан), приводящим к $\text{PdCo}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})_2$, происходит не только вытеснение бензонитрильных лигандов, но и потеря трех карбонильных групп двумя анионными карбонилметаллатами $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Образующиеся в итоге СО-содержащие комплексы не имеют аналогов в классической координационной химии, и это затрудняет классификацию в целом.

В обзоре рассмотрены отдельные гетероядерные Pd-содержащие комплексы, отнесение которых к тому или иному разделу обзора не вызывает сомнений.

Задачей настоящего обзора является анализ методов синтеза, особенностей строения и реакционной способности молекулярных комплексов палладия с карбонильными лигандами, поэтому мы лишь кратко остановимся на сведениях о карбонилах палладия, образующихся на поверхности оксидных носителей.

II. Активация оксида углерода в координационной сфере переходного металла и прочность связи М—СО

В комплексах переходных металлов оксид углерода эффективно стабилизирует их низшие степени окисления. Карбонильные комплексы каждого металла из первого ряда переходных элементов хорошо охарактеризованы.¹⁷ Состав этих соединений подчиняется правилу «18 электронов», предсказывающему мономерные соединения для металлов четных групп периодической системы, например $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Металлы нечетных групп образуют парамагнитный $\text{V}(\text{CO})_6$ или димерные $(\text{Mn}_2(\text{CO})_{10})$ либо $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ карбонилы. Для переходных металлов второго и третьего рядов мономерные комплексы мало характерны. Эти металлы преимущественно дают кластерные соединения с числом атомов металла от 2 или 3 до нескольких сотен.^{18–21} С формальной точки зрения для этих кластеров характерны черты (строение и химические свойства), которые объединяют мономерные карбонилы с металлической поверхностью, покрытой адсорбированными молекулами СО.²²

Вопросу устойчивости мономерных карбониллов переходных металлов, в частности палладия, посвящено значительное число работ (см., например, статьи^{23–27}). На основании квантово-химических расчетов установлено, что среди бинарных карбониллов переходных металлов $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) и $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) энергия связи металл–карбонил и энергия диссоциации первого карбонильного лиганда минимальны для $\text{Pd}(\text{CO})_4$. На основании расчетов сделан вывод, что обратное π -дониорвание с лиганда на металл вносит гораздо

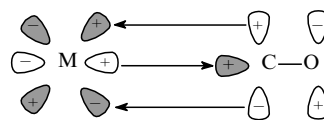


Рис. 1. Схема связей монооксида углерода и атома металла.

более весомый вклад в стабильность систем $\text{M}(\text{CO})_m$, чем σ -донорная связь.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов показывают, что карбонилы палладия должны обладать минимальной термической устойчивостью и максимальной кинетической лабильностью среди карбониллов переходных металлов. Вероятно, именно эти свойства связи Pd—СО обусловили активность палладия и его соединений в катализе процессов, протекающих с участием монооксида углерода. Однако, видимо, эти же свойства «затормозили» развитие химии карбонильных комплексов палладия по сравнению с комплексами других переходных металлов.

При каталитической активации монооксида углерода происходит изменение молекулярных орбиталей этого лиганда, обусловленное координацией на атоме металла. Оксид углерода является слабым σ -донорным лигандом, но может довольно прочно связываться с атомом металла. Общая схема связывания монооксида углерода с атомом металла приведена на рис. 1.

В соответствии с данной схемой, помимо взаимодействия лиганд–металл, определяющегося σ -донорными способностями лиганда, реализуется обратное дониорвание с заполненных d -орбиталей металла на вакантные антисвязывающие π -орбитали лиганда. Очевидно, что эти две связывающие моды должны приводить к противоположным эффектам в результирующем переносе электронной плотности между металлом и лигандом.²⁸ До недавнего времени преобладало мнение, что в образовании связи металл–карбонил доминируют π -акцепторные свойства лиганда. Этим объясняли наблюдающееся при координации СО металлами в низших степенях окисления ослабление связи С—О в самом карбонильном лиганде и, как следствие, значительное понижение частоты валентных колебаний ν_{CO} в ИК-спектрах соединений.

Однако при координации СО на металлах с высокими степенями окисления, например при образовании карбониллов Pd(+2), отмечено преобладание σ -донорных свойств лиганда над π -акцепторными, что, в свою очередь, приводит к повышению ν_{CO} до значений, равных и даже превышающих частоту валентных колебаний СО в свободном оксиде углерода.²⁹

III. Карбонильные комплексы палладия(0)

Все описанные к настоящему времени карбонильные комплексы Pd(0) можно условно разделить на две группы — бинарные карбонилы (соединения, содержащие в качестве лигандов только молекулы СО) и комплексы с дополнительными стабилизирующими лигандами (как правило, N- или P-донорные лиганды).

1. Бинарные карбонилы

Бинарные карбонилы характерны для многих металлов VIII группы и легко образуются даже при комнатной температуре при взаимодействии металла с оксидом углерода. В отличие от этих металлов, палладий не образует бинарных карбониллов при непосредственном взаимодействии с СО при комнатной или повышенной температуре.

Бинарные карбонилы палладия начали синтезировать одновременно две группы исследователей.^{30–34} Использо-

лась методика совместной конденсации паров металла и СО при 4.2–27 К с изоляцией карбонила в матрице кристаллического аргона или СО. При 4.2–10 К и содержания СО в газовой фазе от 100 до 10% получали $\text{Pd}(\text{CO})_4$. При повышении температуры и понижении парциального давления СО зафиксировано образование $\text{Pd}(\text{CO})_3$, $\text{Pd}(\text{CO})_2$ и $\text{Pd}(\text{CO})$.

Все выводы о строении бинарных карбониллов палладия базируются на результатах изучения их колебательных спектров. Анализ КР- и ИК-спектров молекул карбониллов, содержащих изотопно-замещенные фрагменты СО ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), показал, что молекула $\text{Pd}(\text{CO})_4$ построена в виде тетраэдра, аналогично $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (симметрия T_d).³³ Частота валентного колебания, активного в этих спектрах (полоса T_2), равна 2066 см^{-1} ; частота колебания A_1 , активного в КР-спектре равна 2122 см^{-1} , силовая постоянная k_{CO} — $17.48\text{ мдин} \cdot \text{Å}^{-1}$ в приближении Коттона–Крайханделя. Интересно, что для более устойчивой молекулы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ силовая постоянная k_{CO} практически такая же ($17.23\text{ мдин} \cdot \text{Å}^{-1}$). Более чувствительны к природе центрального атома частота и силовая постоянная валентного колебания $\text{M}—\text{C}$. Так, для тетракарбонила палладия $\nu_{\text{M}—\text{C}} = 258\text{ см}^{-1}$, тогда как для тетракарбонила никеля эта полоса обнаружена при 435 см^{-1} .³⁴

На основании спектральных данных сделан вывод, что молекула $\text{Pd}(\text{CO})_3$ плоская (симметрия D_{3h}), а молекулы $\text{Pd}(\text{CO})_2$ (симметрия D_h) и $\text{Pd}(\text{CO})$ (симметрия C_∞) линейны. Частоты ИК-активных колебаний для этих молекул соответственно равны 2060 , 2044 и 2050 см^{-1} , силовая постоянная k_{CO} изменяется от 17.35 до $16.96\text{ мдин} \cdot \text{Å}^{-1}$.³² Уменьшение силовой постоянной коррелирует с уменьшением устойчивости карбониллов в ряду $\text{Pd}(\text{CO})_4 > \text{Pd}(\text{CO})_3 > \text{Pd}(\text{CO})_2 > \text{Pd}(\text{CO})$.³³ По-видимому, обсуждаемые моно-, ди- и трикарбонилы палладия моноядерные, группы СО концевые, а взаимодействие металл–металл отсутствует.^{31,33} Частота валентного колебания концевой СО-группы в моноядерных комплексах наблюдается в интервале $2050–2066\text{ см}^{-1}$.

Образование бинарных карбониллов, устойчивых при температурах до 190 К , отмечено при осаждении палладия из газовой фазы, содержащей оксид углерода, на поверхности Al_2O_3 .³⁵ Указанные карбонильные соединения охарактеризованы в условиях высокого вакуума методами термодесорбционной спектроскопии (TDS), диффузии медленных электронов (LEED), УФ-фотоэлектронной спектроскопии (UPS) и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Другой тип бинарных карбониллов палладия — катионные комплексы состава $[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$ — рассмотрен ниже.

2. Карбонильные комплексы палладия(0), содержащие стабилизирующие лиганды

Бинарные карбонилы $\text{Pd}(0)$ крайне неустойчивы и разлагаются уже при температуре выше 20 К . Введение в координационную сферу палладия дополнительных лигандов, имеющих низко расположенные вакантные орбитали, способные акцентировать d -электроны центрального атома (например, N- и P-донорных оснований), позволило получить термически относительно устойчивые комплексы $\text{Pd}(0)$.

Синтез карбонилсодержащих комплексов $\text{Pd}(0)$ проводят главным образом тремя методами: восстановлением комплексов $\text{Pd}(+2)$ в атмосфере СО; замещением лигандов оксидом углерода в ранее сформированных комплексах $\text{Pd}(0)$; мягким окислением координационных лигандов (например, окислением фосфинов в оксиды фосфинов, приводящим к «высвобождению» координационных мест и как следствие получению кластеров большей ядерности).

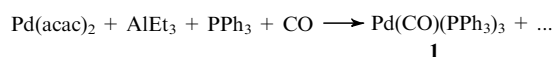
Для получения карбонильных комплексов $\text{Pd}(0)$ применяли в основном первый метод или первый в комбинации с третьим. При использовании первого метода только в редких случаях оксид углерода служил как восстановителем, так и

стабилизирующим лигандом. Как правило, для восстановления $\text{Pd}(+2)$ до $\text{Pd}(0)$ применяли более энергичные восстановители; продуктами такого восстановления были малые кластеры. Для получения кластеров большей ядерности (Pd_{10} и выше) использовали «мягкое» окисление (т.е. окисление только части однотипных лигандов), приводящее к высвобождению координационных мест и образованию новых связей металл–металл. В качестве окислителей в этом случае использовали главным образом $\text{Pd}(+2)$ и $\text{Me}_3\text{N}^+\text{O}^-$.

а. Моноядерные комплексы палладия(0)

Восстановление $\text{Pd}(+2)$ в присутствии оксида углерода и дополнительных стабилизирующих лигандов приводит, как правило, к би- и полиядерным комплексам; число выделенных и надежно охарактеризованных моноядерных комплексов $\text{Pd}(0)$ крайне мало (табл. 1).

Первый моноядерный комплекс $\text{Pd}(0)$ получен при восстановлении ацетилацетоната палладия триэтилалюминием в толуоле при 223 К .³⁶



Наряду с моноядерными было зафиксировано образование полиядерных комплексов состава $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ (2) и $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ (3).

Комплекс 1 получен также при восстановлении фосфинхлоридного комплекса палладия(+2) в метаноле при 228 К по реакции³⁷



При взаимодействии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и СО в смеси метанола с первичными или вторичными алкиламинами также образуются комплексы 1 и 3.³⁸ Не исключено, однако, что в этом случае сам амин проявляет восстановительные свойства. При замене первичного или вторичного амина на третичный вместо карбонилфосфиновых комплексов $\text{Pd}(0)$ образуется карбометоксильное производное двухвалентного палладия $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{COOMe})$.³⁸ Данное соединение синтезировано также в работе³⁹.

Образование комплекса 1 отмечали при карбонилировании $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ в присутствии PPh_3 в растворе метанола или этанола ($P_{\text{CO}} = 4\text{ атм}$; 293 К).⁴⁰

Ацетатный комплекс двухвалентного палладия $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$ не восстанавливается оксидом углерода в метаноле в мягких условиях.⁴¹ Лишь при 323 К и давлении

Таблица 1. Моноядерные комплексы палладия(0).

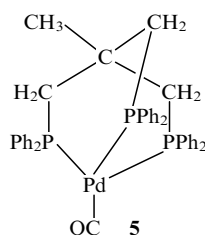
Комплекс	Физико-химические методы, которыми охарактеризовано вещество	ν_{CO} , см^{-1}	Ссылки
$\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Элементный анализ, ИК-спектроскопия	1955	36–38, 40, 41
$\text{Pd}(\text{CO})(\text{NP}_3)^a$	Элементный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР на ядрах $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	1930	42
$\text{Pd}(\text{CO})[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$	Элементный анализ, ИК-спектроскопия, РСА	1919	44
$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})(\text{CO})]_2$	Элементный анализ, ИК-спектроскопия	1780, 1720	45
$[\text{RPh}_3\text{P}]^+[\text{Pd}(\text{CN})(\text{CO})]_2$	То же	1790	45

^a $\text{NP}_3 = \text{трис}(2\text{-дифенилфосфиноэтил})\text{амин } \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$.

CO 20–50 атм Pd(+2) восстанавливается до Pd(0), при этом образуется смесь комплексов **1** и **3**.

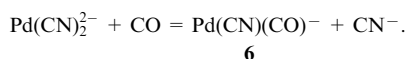
Во всех приведенных работах комплекс **1** охарактеризован только данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Значение частоты валентных колебаний карбонильной группы довольно низкое (1955 см^{-1}), что не позволяет однозначно определить способ координации этого лиганда (мостиковый или концевой карбонил), а поэтому нельзя оценить степень достоверности заключения о моноядерности данного соединения. Однако более поздние исследования комплексов состава $\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_3$ позволяют считать **1** моноядерным комплексом с концевым карбонильным лигандом.

Так, при пропускании оксида углерода через бензольный раствор $\text{Pd}(\text{NP}_3)$ ($\text{NP}_3 = \text{трис}(2\text{-дифенилфосфиноэтил)амин}$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) получен $\text{Pd}(\text{NP}_3)\text{CO}$ (**4**).⁴² Комплекс **4** устойчив только в атмосфере CO. Его ИК-спектр содержит интенсивную полосу при 1930 см^{-1} . Наличие полосы при 2820 см^{-1} , отнесенной к валентным колебаниям связи CH_2-N , свидетельствует, что атом азота не связан с атомом металла. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ указывает на эквивалентность всех атомов фосфора. На основании совокупности полученных данных и сравнения с данными для аналогичного комплекса никеля, охарактеризованного методом PCA,⁴³ соединению **4** приписывают строение тетраэдра, в центре которого находится атом палладия, а вершины занимают углерод карбонильного лиганда и три атома фосфора трис(фосфин)амина. Именно такое строение имеет полученный позднее и охарактеризованный данными PCA комплекс $\text{Pd}[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3](\text{CO})$ (**5**).⁴⁴



Комплекс **5** образуется при взаимодействии $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ (DBA — дибензильденацетон) и трифосфинового лиганда $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ в толуоле в атмосфере CO. Он выделен в виде желтых иголок и охарактеризован данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1919\text{ см}^{-1}$) и PCA. В молекуле **5** атом палладия связан с углеродом концевой группы CO и атомами фосфора трифосфина, образующими тригональную пирамиду.

Оксид углерода способен замещать CN^- в $\text{Pd}(\text{CN})_2^-$, полученном восстановлением $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$.⁴⁵ В жидком аммиаке (196 K) при действии сухого CO, не содержащего кислорода, протекает реакция



Комплекс **6** выделен⁴⁵ в виде соли с RPh_3P^+ ($\text{R} = \text{Me}$ или Ph), а также в виде бариевой соли и охарактеризован данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Чрезвычайно низкие для концевой карбонильного лиганда значения частот валентных колебаний ($\nu_{\text{CO}} = 1790\text{ см}^{-1}$ для фосфониевых солей и $\nu_{\text{CO}} = 1780$ и 1720 см^{-1} для бариевой соли) дают основание считать, что в этих соединениях CO-группа является мостиковой между двумя или тремя атомами металла, а сами соединения — как минимум биядерными.

Способность монооксида углерода восстанавливать Pd(+2) в водных растворах была использована для получения карбонильных комплексов, стабилизированных 1,10-фенантролином (Phen) или α, α' -дипиридилем (Dipy).⁴⁶ При действии CO, содержащего 5% O_2 , на водный раствор PdCl_2 , содержащий Phen или Dipy, образуется ярко-красный раствор, из которого под действием ацетона выделено веще-

ство состава $(\text{L})\text{Pd}(\text{CO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Phen}$ или Dipy). Некоторые свойства этого комплекса (хорошая растворимость в воде, неспособность растворяться в органических растворителях, устойчивость к действию кислорода и т.д.) дают основание предположить, что он содержит ионогенные группы и что степень окисления палладия выше нуля.

6. Полиядерные комплексы палладия(0)

Полиядерные (кластерные) комплексы Pd(0) представлены главным образом соединениями, содержащими карбонильные и фосфиновые лиганды. Кластеры металлов, имеющих большое число валентных электронов (никеля, палладия, платины), способны координировать меньшее, по сравнению с кластерами предшествующих переходных металлов, количество лигандов, что приводит к неустойчивости их карбонильных производных.⁵⁰ Координация третичных фосфинов, которые вносят то же число валентных электронов, что и оксид углерода, но обеспечивают в силу стерических факторов более эффективное экранирование поверхности металлического остова, приводит к образованию довольно устойчивых соединений. Ниже рассмотрены методы синтеза, строение и реакционная способность карбонилфосфиновых кластеров палладия.

В работе⁴⁷, посвященной синтезу катализаторов гидрирования диоксида углерода, описано образование биядерного комплекса состава $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2(\text{CO})$. Комплекс, содержащий, как полагают, мостиковую карбонильную группу, получали при восстановлении $\text{PdCl}_2(\text{dppm})_2$ боргидридом натрия в этаноле в атмосфере CO. Имеются только данные элементного анализа и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1820\text{ см}^{-1}$), поэтому выводы о его строении недостаточно надежны.

Комплексы, которые являются как минимум биядерными и содержат, помимо карбонила, сульфидные лиганды, получены в работах^{48,49}.

При восстановлении ацетата палладия оксидом углерода в водном растворе трифторуксусной кислоты в присутствии избытка диалкилсульфидов R_2S ($\text{R} = \text{Me}$, Et, n-Pr, n-Bu) получены комплексы брутто-состава $\text{Pd}(\text{R}_2\text{S})_3(\text{CO})$.⁴⁸ Полоса при $1828-1838\text{ см}^{-1}$ (ν_{CO}) в ИК-спектрах комплексов указывает на мостиковую координацию карбонильного лиганда, и, как следствие, на би- или полиядерность комплексов.

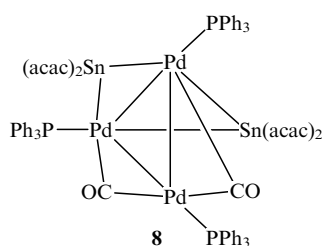
Аналогично из ацетата палладия в присутствии сульфидов с общей формулой $\text{RS}(\text{CH}_2)_m\text{SR}$, где $m = 1, 2$ или 3 , а $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, C_7H_{15} , Ph, $\text{Ph}-\text{CH}_2$,⁴⁹ получены соединения брутто-состава $\{\text{Pd}_2[\text{RS}(\text{CH}_2)_m\text{SR}]_2(\text{CO})(\text{HOAc})_n\}$. В ИК-спектрах всех выделенных комплексов имеется интенсивная полоса в области 1800 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям мостикового карбонильного лиганда. Измерения молекулярной массы комплексов, имеющих невысокую растворимость, не позволили сделать выбор между би- и четырехядерными комплексами.

3. Трехъядерные кластеры состава $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_3$ и $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$

Кластеры состава $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_3$ известны только для очень объемных лигандов ($\text{L} = \text{P}(\text{Bu}^t)_3$, $\text{P}(\text{Bu}^t)_2\text{Ph}$). Такие кластеры получают при взаимодействии координационно-ненасыщенных комплексов PdL_2 и оксида углерода.⁵¹ Рентгеноструктурный анализ выполнен только для платинового аналога $\text{Pt}_3(\text{CO})_3[\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3]$.⁵² Установлено, что кластер имеет металлоостов в виде равностороннего треугольника (с длиной стороны Pt—Pt, равной $2.665\text{ \AA}$), по сторонам которого координированы мостиковые CO-группы. Все атомы фосфора концевых фосфиновых лигандов, координированных по одному на каждом атоме металла, лежат в плоскости Pt_3 .

При взаимодействии $M[M'(NR_2)_2]_3$ и CO получены⁵³ гетероядерные кластеры состава $M_3[\mu-M'(NR_2)_2]_3(CO)_3$ ($M = Pd$ или Pt , $M' = Ge$ или Sn , $R = SiMe_3$) (**7**), которые охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и ЯМР на различных ядрах. Изучение методом РСА строения комплекса **7** с $M = Pd$, $M' = Sn$ показало, что он имеет плоский металлический остов, основу которого составляет треугольник Pd_3 . По сторонам треугольника симметрично координированы мостиковые лиганды $Sn(NR_2)_2$. Карбонильные группы являются концевыми ($\nu_{CO} = 2038 \text{ см}^{-1}$) и координированы по одной при каждом атоме палладия.

Другой тип гетероядерных кластеров $Pd_3Sn_2(\eta^2\text{-асас})_4(CO)_2(PR_3)_3$ ($R = Ph$, Et) (**8**) получен при взаимодействии кластеров $Pd_4(\mu\text{-CO})_5(PR_3)_4$ и $Sn(\text{асас})_2$ в углеводородном растворе.^{54, 55}



Соединения **8** чувствительны к влаге и неустойчивы в растворах. Их ИК-спектры в области частот колебаний карбонильных групп содержат только полосы мостиковых CO-групп в диапазоне $1890\text{--}1770 \text{ см}^{-1}$. По данным РСА в кластерах **8** ($R = Ph$) атомы палладия образуют равнобедренный треугольник, боковые стороны которого стянуты мостиковыми CO-группами, а основание координировано двумя мостиковыми лигандами $Sn(\eta^2\text{-асас})_2$. С каждым атомом палладия связан один фосфиновый лиганд. В принципе металлоостов Pd_3Sn_2 можно рассматривать как «пропеллер» с осью $Pd\text{--}Pd$ и треугольными крыльями, образованными атомом Pd и двумя атомами Sn.

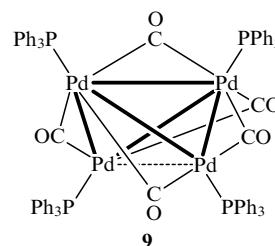
Трехъядерные кластеры $Pd_3(CO)_3L_4$ получают, восстанавливая $PdCl_2L_2$ ($L = PPh_3$)³⁶ или ацетат палладия оксидом углерода в присутствии $NaOAc$ и двух эквивалентов фосфинового лиганда ($L = PPh_3$, $P(C_6H_4Me\text{-}p)_3$, $P(C_6H_4OMe\text{-}p)_3$).⁵⁶ Строение кластеров этого типа установлено на примере $Pd_3(CO)_3(PPh_3)_4$.⁵⁷ Молекула кластера представляет собой равнобедренный треугольник, по сторонам которого координированы $\mu\text{-CO}$ -группы. Каждый из атомов металла в основании треугольника связан с одним атомом фосфора, а атом в вершине треугольника — с двумя атомами фосфора фосфиновых лигандов. Такая координация фосфинов приводит к неэквивалентности карбонильных групп, что отражается в ИК-спектрах: в области валентных колебаний CO-групп ($1820\text{--}1880 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются две сильные полосы.

4. Четырехъядерные кластеры $Pd_4(CO)_5L_4$ и $Pd_4(CO)_6L_4$

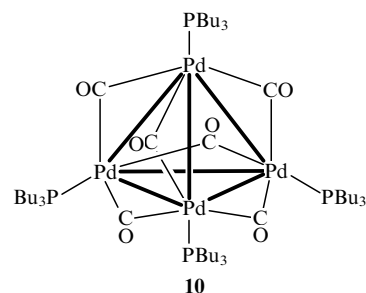
Выше отмечалось, что совместное осаждение в вакууме при низких температурах Pd и CO приводит к моноядерным комплексам, разлагающимся даже при незначительном повышении температуры. Если же к Pd и CO добавить гексафторбутин-2 $F_3CC\equiv CCF_3$ (HFB), то при осаждении в вакууме при -196°C образуется⁵⁸ летучее вещество предположительного состава $Pd(CO)_2(HFB)$, которое при медленном нагревании переходит в кластер $Pd_4(CO)_4(HFB)_3$. Вещество охарактеризовано данными осмометрии в ацетоне (молекулярная масса), ИК-спектроскопии ($\nu_{CO} = 2138$ и 2122 см^{-1}) и спектроскопии ЯМР ^{19}F .

Для получения четырехъядерных карбонильных кластеров с фосфиновыми лигандами обычно используют $Pd(OAc)_2$, но условия получения соединений с алифатическими и ароматическими фосфинами различны.

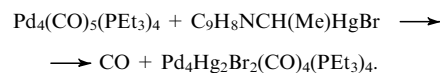
Четырехъядерный кластер $Pd_4(CO)_5(PPh_2Me)_4$ получили⁵⁸ путем восстановления $Pd(NO_2)_2(PPh_2Me)_2$ оксидом углерода в хлористом метиле. Позднее в аналогичной реакции был получен кластер $Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4$ (**9**).⁵⁹ Рентгеноструктурный анализ $Pd_4(CO)_5(PPh_2Me)_4$ (см.⁵⁸) и **9** (см.⁵⁹) показал, что металлоостов обоих кластеров имеет форму тетраэдра с одним удлиненным ребром («раскрытый» тетраэдр, или «бабочка»). Все карбонильные группы координированы по μ -типу на ребрах, каждый атом металла связан с одним атомом фосфора фосфинового лиганда. ИК-Спектры комплексов в области валентных колебаний CO-группы характеризуются одной сильной полосой.



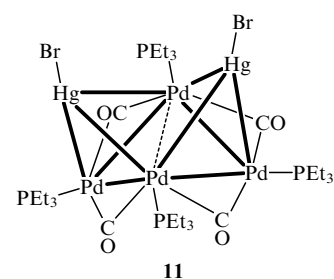
Кластеры $Pd_4(CO)_5L_4$ не очень устойчивы в растворе и способны присоединять дополнительные лиганды. Так, при медленной кристаллизации $Pd_4(CO)_5(PBu_3)_4$ в атмосфере CO происходит присоединение еще одной молекулы CO с образованием $Pd_4(CO)_6(PBu_3)_4$ (**10**).⁶⁰ Кластер имеет, согласно данным РСА, тетраэдрический металлоостов, по всем ребрам которого координированы мостиковые CO-группы, а каждый атом палладия связан с одним концевым фосфиновым лигандом.



Практически без изменения металлоостова происходит взаимодействие кластеров $Pd_4(CO)_5L_4$ с ртутьорганическими соединениями. Так, с 8-(α -броммеркуроэтил)хинолином, обе части молекулы которого могли бы выступать в роли дополнительного лиганда (замещенный хинолин как N,C-хелатирующий лиганд и ртуть как металлолиганд), реагирует с кластером $Pd_4(CO)_5(PEt_3)_4$ с образованием гетероядерного соединения⁶¹



11



11

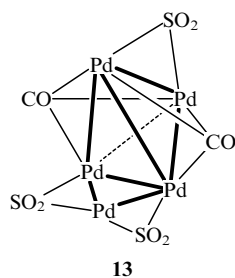
Сведения о «судьбе» хинолиновой части молекулы отсутствуют. Формально две частицы $HgBr$, возникшие в резуль-

тате гомолитического разрыва связи C—Hg, замещают одну карбонильную группу. Однако координация CO и HgBr различна. Согласно данным РСА, в кластере **11** сохраняется металлоостов в виде «раскрытого», тетраэдра, или «бабочки», на внешних треугольных гранях которого координированы лиганды HgBr.

5. Пятиядерные кластеры палладия

Пятиядерные карбонилсодержащие кластеры платины довольно многочисленны (см., например, обзор⁵⁰). Методы их получения включают либо восстановительное карбонилирование соединений платины (+ 2), либо взаимодействие дикарбонила платины с фосфинами. Подобные подходы оказались неэффективными для карбонилсодержащих кластеров палладия. Соединения этой группы были получены⁶² в результате замещения лигандов в синтезированном ранее пятиядерном кластере состава $\text{Pd}_5(\mu\text{-SO}_2)_2(\mu_3\text{-SO}_2)(\text{PR}_3)_5$ (**12**) (см.⁶³).

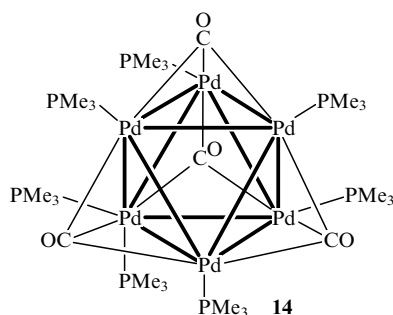
Так, при пропускании CO через раствор **12** ($\text{R} = \text{Ph}$ или $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$) в дихлорметане были получены соответствующие комплексы с общей формулой $\text{Pd}_5(\text{SO}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_5$, охарактеризованные данными ЯМР ^{31}P и масс-спектропии (метод бомбардировки быстрыми атомами). Если исходный комплекс содержал другой фосфиновый лиганд, например $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, аналогичная реакция приводила к комплексу $\text{Pd}_5(\text{SO}_2)_3(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_5$ (**13**), охарактеризованному данными РСА. Металлоостов **13** представляет собой тетраэдр, на одном ребре которого координирован по μ -типу пятый атом палладия ($\text{Pd}_{\text{мост}}$). Расстояния Pd—Pd находятся в пределах от 2.73 до 2.97 Å.



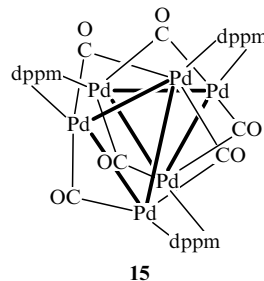
Мостиковые SO_2 -группы координированы по двум связям $\text{Pd}_{\text{мост}}\text{—Pd}$ и по ребру тетраэдра, наиболее удаленному от $\text{Pd}_{\text{мост}}$. Карбонильные лиганды координированы на противоположных гранях тетраэдра, и их координацию можно рассматривать как сильно искаженную координацию по μ_3 -типу.

6. Шестиядерные кластеры палладия

Первый кластер, содержащий шесть атомов палладия состава $\text{Pd}_6(\mu_3\text{-CO})_4(\text{PMe}_3)_7$ (**14**), был получен при взаимодействии $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ и оксида углерода ($P_{\text{CO}} = 1$ атм) при 323 К.⁶⁴ Кластер имеет искаженный октаэдрический металлоостов, на четырех гранях которого координированы по μ_3 -типу четыре карбонильных лиганда. Семь фосфиновых лигандов связаны со всеми атомами палладия.



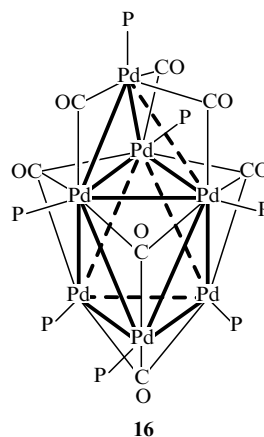
При восстановлении гексахлороплатината калия K_2PdCl_6 боргидридом натрия в присутствии dppm в атмосфере CO в смеси толуол/этанол получены комплексы состава $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_3$ и $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-dppm})_3$ (**15**). В ИК-спектре последнего есть полосы, характерные для валентных колебаний мостиковых CO-групп ($\nu_{\text{CO}} = 1884\text{—}1818\text{ см}^{-1}$).



Согласно данным РСА,⁶⁵ атомы палладия в кластере **15** образуют два почти равносторонних треугольника с длиной стороны 2.658–2.724 Å. Треугольники связаны тремя мостиковыми дифосфиновыми лигандами. По каждой стороне каждого треугольника координировано по одной карбонильной группе. Координация дифосфиновых лигандов такова, что они образуют почти плоские тримерные частицы $\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_3\text{P}_3$, которые связаны мостиками $\text{—CH}_2\text{—}$ от лиганда dppm. При этом треугольники Pd_3 почти параллельны и развернуты один относительно другого на 10° . Таким образом, металлоостов кластера можно рассматривать как слегка искаженную тригональную призму, расстояние между основаниями которой (по ребрам Pd—Pd) составляет 3.030, 3.010 и 2.948 Å.

7. Семиядерный кластер $\text{Pd}_7(\mu_3\text{-CO})_4(\mu\text{-CO})_3(\text{PMe}_3)_7$

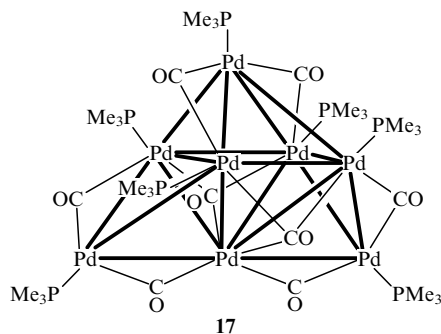
Семиядерный кластер $\text{Pd}_7(\mu_3\text{-CO})_4(\mu\text{-CO})_3(\text{PMe}_3)_7$ (**16**) получен при восстановлении комплекса $\text{Pd}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{PMe}_3)$ оксидом углерода и является единственным примером кластеров палладия указанной степени нуклеарности.⁶⁶ ИК-Спектр комплекса содержит полосы поглощения в области, характерной для валентных колебаний мостиковых CO-групп ($1825\text{—}1685\text{ см}^{-1}$). Строение кластера установлено методом РСА. Металлоостов представляет собой октаэдр с одним «шапочным» атомом палладия. Дополнительный атом палладия расположен над гранью октаэдра несимметрично: одно из межатомных «несвязывающих» расстояний $\text{Pd}_{\text{шап}}\text{—Pd}_{\text{октаэдр}}$ (3.17 Å) заметно больше длины двух других связей (2.73 Å). Длины связей металл—металл в октаэдре составляют 2.75–2.81 Å; это типичные значения для расстояний, на которых обычно осуществляется прямое взаимодействие металл—металл.



8. Восьмиядерный кластер $\text{Pd}_8(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_6(\text{PMe}_3)_7$

Синтезы карбонилфосфиновых кластеров $\text{Pd}(0)$ проводят в сходных условиях. Образование кластеров различной ядерности можно объяснить чрезвычайной чувствительностью процесса формирования кластерного металлоостова к природе реакционной среды и источнику атомов палладия.

Так, при действии оксида углерода ($P_{\text{CO}} = 1$ атм) на раствор $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ (DBA = дибензилиденацетон) в сухом CH_2Cl_2 , содержащем PMe_3 , при комнатной температуре получен с высоким выходом $\text{Pd}_8(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_7$ (**17**).



Кластер выделен в виде темных красновато-черных пластинок и охарактеризован данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1763\text{--}1878\text{ см}^{-1}$) и РСА.⁶⁷ Согласно данным РСА, шесть из восьми атомов металла в кластере образуют правильный октаэдр. Два оставшихся атома палладия являются «шапками» на двух противоположных гранях октаэдра и связаны с одним и тем же вершинным (апикальным) атомом палладия, не соединенным с концевым фосфиновым лигандом.

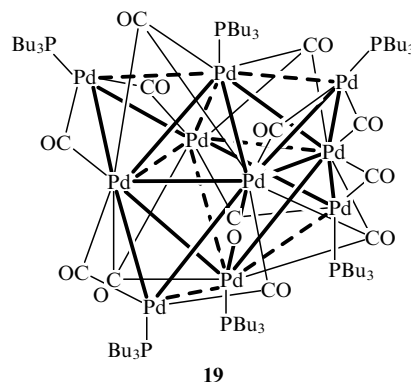
9. Десятиядерные кластеры $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}\text{L}_6$ и $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}\text{L}_4$

а. Кластеры с алифатическими фосфинами

Синтез кластеров палладия с алифатическими фосфинами изучен наиболее детально. Соединения образуются при восстановлении ацетата палладия оксидом углерода в присутствии CF_3COOH . Кислота в этих синтезах создает оптимальную равновесную концентрацию свободного фосфина, избыток которого связан в фосфиновую соль $[\text{HPAlk}_3]^+[\text{CF}_3\text{COO}]^-$.^{60, 68, 69} При синтезе комплексов $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6$ (**18**), $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6$ (**19**) и $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{PBu}_3)_4$ (**20**) необходимы сверхстехиометрические количества PAlk_3 и присутствие сильной кислоты. Напротив, в слабокислой и нейтральной средах нужно снизить концентрации PAlk_3 до стехиометрических соотношений.⁶⁸ Соединения, которые удалось выделить при низкой концентрации PAlk_3 в нейтральной среде, оказались некристаллическими.

Кластеры **18–20** охарактеризованы данными ИК-спектроскопии (полосы в области $1920\text{--}1810\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям мостиковых СО-групп) и спектроскопии ЯМР ^{31}P .^{60, 68–71} Спектры ЯМР ^{31}P кластеров **18** и **19** характеризуются двумя сигналами с отношением интенсивностей 2:1 и $\delta = -11.0$ и -3.1 м.д. для **18** и $\delta = -4.0$ и $+3.3$ м.д. для **19**. Спектр ЯМР ^{31}P кластера **20** содержит один синглет при $\delta = -5.0$ м.д.^{69, 70}

Спектральные данные подтверждают структуру кластеров, определенную методом РСА. Так, кластер **19** представляет собой октаэдр, над всеми несмежными гранями которого расположены «шапочные» атомы палладия.⁶⁹



Атомы палладия металлополиэдра можно подразделить на экваториальные апикальные (в октаэдре) и «шапочные». Поскольку расстояние $\text{Pd}_{\text{шап}}\text{--Pd}_{\text{экв}}$ ($2.694\text{--}2.722\text{ Å}$) значительно короче, чем $\text{Pd}_{\text{шап}}\text{--Pd}_{\text{апик}}$ ($3.301\text{--}3.421\text{ Å}$), было бы логичнее «шапочные» атомы рассматривать не как связанные по μ_3 -типу с гранью Pd_3 октаэдра, а как мостиковые на ребрах $\text{Pd}_{\text{экв}}\text{--Pd}_{\text{экв}}$. Расстояния $\text{Pd}\text{--Pd}$ во внутреннем октаэдре находятся в пределах от 2.791 до 2.851 Å . Восемь $\mu\text{-CO}$ -групп являются мостиками на ребрах $\text{Pd}_{\text{шап}}\text{--Pd}_{\text{экв}}$, четыре СО-группы координированы по μ -типу по четырем свободным граням октаэдра. Координация этих СО-групп также асимметричная, но, в отличие от «шапочных» атомов металла, атомы углерода $\mu_3\text{-CO}$ -групп смещены к апикальным атомам палладия. Шесть атомов фосфора трибутилфосфиновых лигандов связаны с четырьмя шапочными и двумя апикальными атомами палладия.

Действие изоцианида XylNC ($\text{Xyl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$) на комплекс **18** приводит к вытеснению части координированных СО-групп и образованию кластера $\text{Pd}_{10}(\mu\text{-CO})_6(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CNXyl})_2(\text{PEt}_3)_6$ (**21**). Кластер **21**, согласно данным РСА,⁷² сохраняет такой же остов из атомов металла, как и кластер **18**.

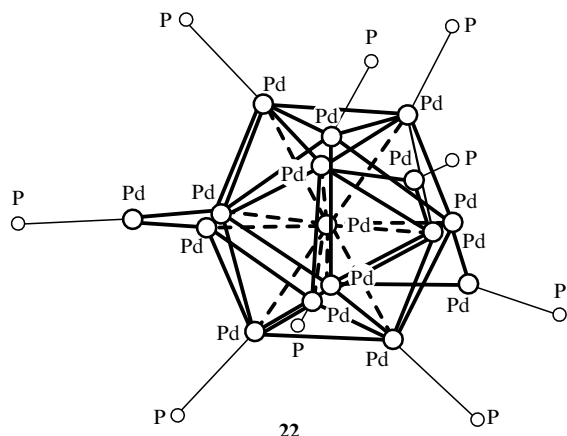
б. Кластеры с ароматическими фосфинами

Ароматические фосфины (например, PPh_3 , PMePh_2 , $\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2$) являются очень слабыми основаниями, и для регулирования их концентрации требуется очень большое содержание ионов водорода. В работах^{69–71} были предприняты попытки синтеза этих соединений в нейтральных условиях при строгом контроле за концентрацией исходного фосфина. Кластеры $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}\text{L}_6$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PMePh_2 , $\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2$) были выделены в твердом виде и идентифицированы с помощью элементного анализа и ИК-спектров.

10. Шестнадцатиядерный кластер $\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{13}\text{L}_9$

Использование традиционного приема — окисления СО с помощью N -оксида триметиламина⁷³ — позволило получить⁷⁴ 16-ядерный кластер $\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{13}(\text{PEt}_3)_9$ (**22**) при взаимодействии $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ и $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6$. Рентгеноструктурное исследование показало наличие в этом кластере центрированного икосаэдра $\text{Pd}_{13}(\mu_3\text{-CO})_7(\text{PEt}_3)_6$, надстроенного тремя мостиковыми фрагментами $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{L}$. Эти фрагменты придают центрированному икосаэдрическому металлоостову кластера хиральность, понижая его идеализированную симметрию I_h до D_3 . Центросимметричные рацемические кристаллы кластера содержат равные количества молекул-антиподов.

Соединение **22** — первый пример многоядерного комплекса палладия с икосаэдрической упаковкой атомов металла.



11. Двадцатитрехъядерные кластеры

Применение $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в качестве мягкого акцептора фосфиновых лигандов позволило перейти от 10-ядерных карбонил-фосфиновых кластеров к соединениям большей ядерности. Так, при взаимодействии $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (молярное отношение 1:1) в бензоле при 293 К в течение суток и последующем добавлении гептана был получен кластер состава $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_{10}$ (**23**).⁷⁵ Небольшое изменение условий синтеза (молярное отношение $\text{Pd}:\text{Pd} = 1:1.5$; смесь метанол/эфир, 303 К, 2.5 ч) приводит⁷⁶ к другому 23-ядерному кластеру состава $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8$ (**24**). Оба кластера охарактеризованы данными РСА (рис. 2,а).

Металлоостов centrosymmetричной молекулы кластера **23** можно рассматривать как кубооктаэдр (на рис. 2,а выделен утолщенными линиями) с одним атомом металла в центре. Этот кубооктаэдр обладает идеализированной симметрией O_h . На каждой квадратной грани кубооктаэдра координированы по μ^4 -типу шесть «шапочных» атомов палладия, а четыре оставшихся атома металла координированы симметрично по μ -типу на четырех ребрах кубооктаэдра. Расстояния металл–металл между центральным и периферическими атомами металла (в среднем 2.847 Å) и между парами периферических атомов металла (2.849 Å) в кубооктаэдре практически равны. Все другие расстояния

металл–металл в металлополиэдре лежат в пределах от 2.720 до 2.920 Å.

Кластеры **23** и **24** имеют 23-атомный металлополиэдр и один внутривершинный атом металла. Однако, в отличие от **23**, содержащего фрагмент плотнейшей кубической упаковки атомов металла, металлополиэдр **24** иного строения. В ближайшем окружении внутривершинного атома палладия находятся не 12, как в **23**, а 14 атомов металла; среднее расстояние $\text{Pd}-\text{Pd}$ (2.918 Å) почти на 0.17 Å превышает расстояние металл–металл в металлическом палладии. Ближайшее окружение центрального атома палладия атомами металла можно приблизительно рассматривать как фрагмент объемноцентрированной кубической упаковки (ОЦК), хотя значительные искажения идеализированной ОЦК-упаковки, наблюдаемые в **24**, свидетельствуют скорее об аморфном характере его полиэдра. Этот полиэдр из 15 атомов металла надстроен восьмью «шапками» из атомов палладия, координированных также восьмью концевыми фосфиновыми лигандами. В состав координационной сферы входят также три μ_3 -CO- и семнадцать μ -CO-лигандов.

12. Кластер $\text{Pd}_{34}(\text{CO})_{24}(\text{PEt}_3)_{12}$

В качестве побочного продукта отщепления фосфиновых лигандов от 10-ядерных кластеров $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6$ и $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{PEt}_3)_4$, приводящего к образованию 38-ядерного кластера с «аморфной» упаковкой атомов в квазисферическом металлополиэдре (см. ниже), был получен 34-ядерный кластер $\text{Pd}_{34}(\mu\text{-CO})_{20}(\mu_3\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_{12}$ (**25**). Согласно данным РСА,⁷⁷ металлополиэдр кластера содержит четыре внутренних атома палладия, расположенных по вершинам искаженного тетраэдра. Каждый из этих атомов имеет искаженно-икосаэдрическое окружение из 12 атомов палладия. Такое окружение не реализуется в кристаллической решетке металла, но встречается в кластерных металлоостовах конечного размера. Наблюдающиеся расстояния металл–металл в металлоостове кластера **25** однозначно указывают на существование упаковки атомов металла икосаэдрического типа (рис. 3). Гистограммы распределения расстояний металл–металл в больших кластерах палладия по данным РСА были сопоставлены с кривыми радиального распределения атомов, вычисленными по данным EXAFS-спектроскопии (рис.4).⁷⁸

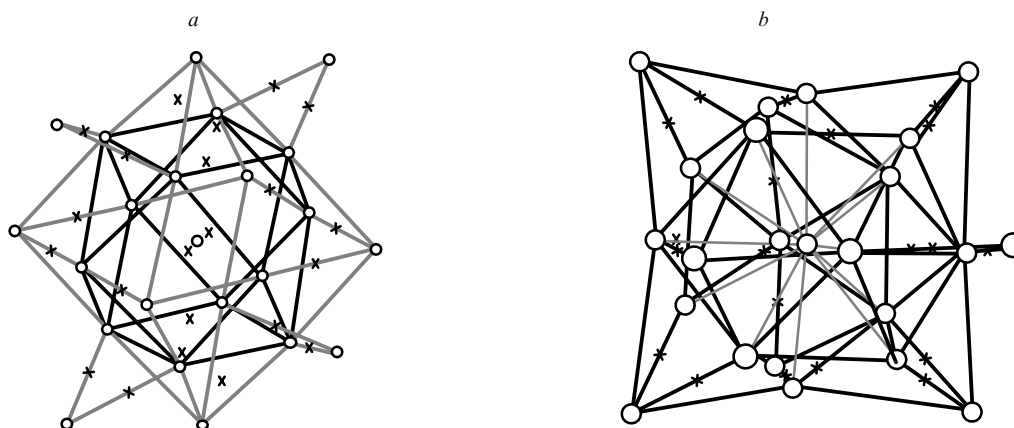


Рис. 2. Строение металлоостовов кластеров $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_{10}$ (а) и $\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8$ (б) по данным РСА.^{75,76} Крестиками обозначены положения атомов углерода карбонильных лигандов.

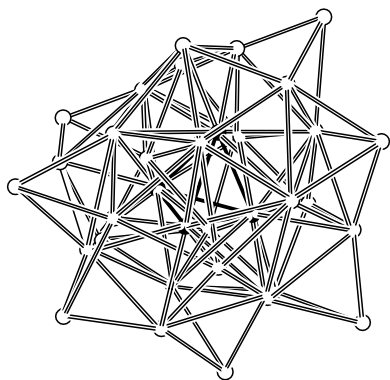


Рис. 3. Строение металлоостова кластера $\text{Pd}_{34}(\mu\text{-CO})_{20}(\mu_3\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_{12}$ согласно данным РСА (темными линиями обозначен внутренний металлотетраэдр).⁷⁷

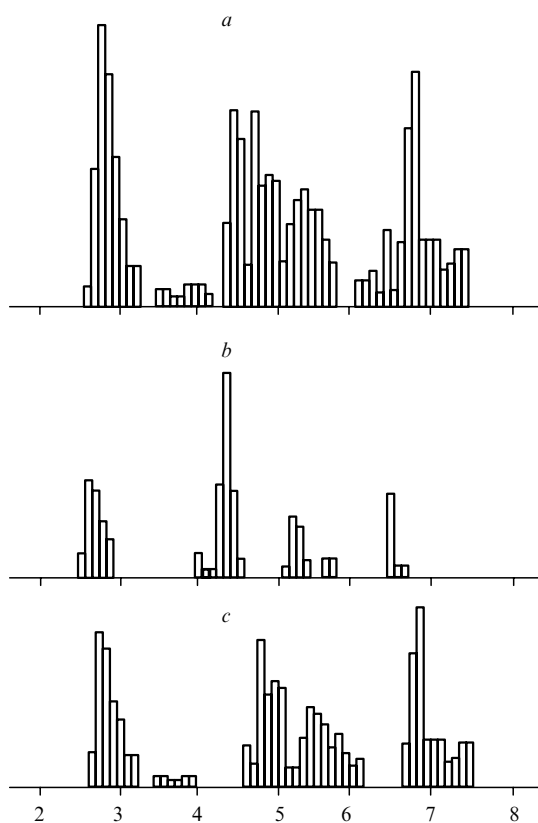


Рис. 4. Гистограммы распределения межатомных расстояний в металлоостове Pd_{34} кластера $\text{Pd}_{34}(\mu\text{-CO})_{20}(\mu_3\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_{12}$ с учетом только четырех внутрикластерных атомов (а), с учетом всех остальных расстояний в металлической «оболочке» Pd_{30} (b) и теоретическое распределение для стандартной (идеализированной) икозаэдрической упаковки металла (с).

13. Кластер $\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt})_{12} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$

Кластер состава $\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt})_{12} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (26) был получен, как и 23-ядерные кластеры, в результате реакции $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6$ с $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (молярное отношение 1:2) в ацетоне в атмосфере аргона. Комплекс выделен в виде кристаллов, чувствительных к действию кислорода воздуха, и охарактеризован данными РСА.⁷⁹ (рис. 5).

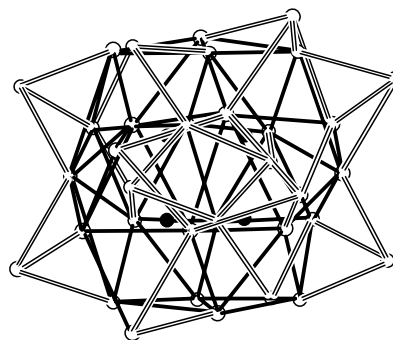


Рис. 5. Строение металлоостова кластера $\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt})_{12}$ (темными точками выделены внутренние атомы металла).⁷⁹

Металлоостов кластера имеет не вполне регулярную структуру с некристаллографической симметрией, близкой к D_2 . Уплотненный внутренний тетраэдр Pd_4 с двумя длинными (2.958 и 2.970 Å) и четырьмя короткими (2.539, 2.610, 2.603 и 2.514 Å) связями $\text{Pd}-\text{Pd}$ окружен 20 атомами металла, находящимися в четырех приблизительно параллельных слоях, и двумя атомами металла, расположенными вне этих слоев. Все это соответствует конфигурации 4:8:2:8:4. Полученный таким образом 26-ядерный металлоостов связан с 12 «шапочными» атомами палладия, а каждый «шапочный» атом металла — с атомом фосфора концевого фосфинового лиганда. Среднее расстояние $\text{Pd}-\text{Pd}$ (для 118 связей металл–металл) составляет 2.775 Å. Из 28 карбонильных групп четыре координированы по μ_3 -типу, остальные — по μ -типу.

Анализ строения полиядерных карбонилфосфиновых комплексов $\text{Pd}(0)$ показал, что для этих соединений, как и для кластеров платины и никеля, характерно «стремление» к образованию сферического металлополиэдра, приводящее к минимизации поверхности молекулы (табл. 2). Структуры кластеров 24–26 хорошо иллюстрируют особенности строения всего класса больших кластеров: возможность перестройки металлополиэдра при изменении в лигандном окружении и «стремление» к плотным упаковкам атомов металла.

Для изучения строения и природы химического связывания в карбонильных кластерах $\text{Pd}(0)$ была предпринята попытка⁸⁰ применить метод, включающий в качестве основной предпосылки «конструирование» кластеров больших размеров путем добавления «шапок» к треугольным и/или четырехугольным граням металлополиэдра. Метод основан на теории графов. Так, структуры кластеров 16, 17, 19 и 20 образованы путем добавления одной, двух, трех и четырех палладиевых «шапок» соответственно к центральному октаэдру Pd_6 . Однако для описания кластеров Pd_{23} и Pd_{38} такой подход требует введения дополнительных понятий и выглядит несколько искусственным.

Результаты определения длин связей металл–металл ряда карбонилфосфиновых кластеров $\text{Pd}(0)$ по данным РСА и EXAFS хорошо согласуются.⁷⁸ Это позволяет надеяться на более широкое применение метода EXAFS при изучении строения кластерных соединений.

14. Инфракрасные спектры карбонильных комплексов палладия(0)

Анализ ИК-спектров (см. табл. 2) структурно охарактеризованных карбонилфосфиновых кластеров^{81,82} позволил сделать вывод, что характерные различия в области валентных колебаний карбонильных групп наблюдаются только при

Таблица 2. Характеристики полиядерных комплексов Pd(0), содержащих карбонильные лиганды.

Соединение	Координация CO,	ν_{CO} , см ⁻¹	Металлоостов	Pd – Pd, Å	Ссылки
Pd ₃ Sn ₂ (η^2 -acac) ₄ (CO) ₂ (PPh ₃) ₃	μ	1890 – 1770	Равнобедренный треугольник Pd ₃	2.71 – 2.80	54, 55
Pd ₃ (CO) ₃ (PPh ₃) ₄	μ	1820 – 1880	То же	2.670, 2.741 2.777	57
Pd ₄ (μ -CO) ₅ (PPh ₂ Me) ₄	μ	1840, 1820	«Раскрытый» тетраэдр («бабочка»)	2.74 – 2.77 3.20	58
Pd ₄ (μ -CO) ₅ (PPh ₃) ₄	μ	1858	То же	2.74 – 2.78 3.19	59
Pd ₄ (μ -CO) ₆ (PBu ₃) ₄	μ		Тетраэдр	2.77 – 2.79	60
Pd ₄ Hg ₂ Br ₂ (CO) ₄ (PEt ₃) ₄	μ	1897, 1855	«Раскрытый» тетраэдр Pd ₄ («бабочка»)	2.69 – 3.01 3.43	61
Pd ₅ (SO ₂) ₃ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₅	μ	1908	Тетраэдр с одним Pd-мостиком	2.73 – 2.97	62
Pd ₆ (μ_3 -CO) ₄ (PMe ₃) ₇	μ_3	1730, 1708	Искаженный октаэдр	2.705 – 2.806	64
Pd ₆ (μ -CO) ₆ (μ -dppm) ₃	μ	1884, 1876, 1841, 1826, 1818	Искаженная тригональная призма	2.658 – 2.724	65
Pd ₇ (μ_3 -CO) ₄ (μ -CO) ₃ (PMe ₃) ₇	μ , μ_3	1825, 1800, 1785, 1770, 1750, 1685	Октаэдр с одной Pd-шапкой	2.75 – 2.81	66
Pd ₈ (CO) ₈ (PMe ₃) ₇	μ , μ_3	1878, 1843, 1810, 1803, 1775, 1763	Октаэдр с двумя Pd-шапками	2.73 – 2.87	67
Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PBu ₃) ₆	μ , μ_3	1920 – 1810	Октаэдр с четырьмя Pd-шапками	—	69
Pd ₁₆ (CO) ₁₃ (PEt ₃) ₉	μ , μ_3		Центрированный икосаэдр с тремя Pd-шапками	—	74
Pd ₂₃ (CO) ₂₂ (PEt ₃) ₁₀	μ , μ_3	1863, 1847, 1823	Центрированный кубооктаэдр с шестью μ_4 -координированными и четырьмя μ -координированными Pd-шапками	2.720 – 2.920	75
Pd ₂₃ (CO) ₂₀ (PEt ₃) ₈	μ , μ_3	1865, 1839, 1815	Фрагмент ОЦК-структуры с восемью Pd-шапками	2.819 ^a	76
Pd ₃₄ (μ -CO) ₂₀ (μ_3 -CO) ₄ (PEt ₃) ₁₂	μ , μ_3	1892, 1865, 1837, 1809	Фрагмент упаковки икосаэдрического типа		77, 78
Pd ₃₈ (CO) ₂₈ (PEt ₃) ₁₂	μ , μ_3	1899, 1885, 1849, 1842, 1817, 1778	Не очень регулярная структура с некристаллографической симметрией	2.775 ^a	79, 83

^a Среднее расстояние.

варьировании способа координации карбонильных лигандов. Так, колебания концевых СО-групп проявляются в наиболее коротковолновой части (2000 – 2050 см⁻¹), μ -СО-групп — в средней (~1950 – 1850 см⁻¹) и μ_3 -групп — в наиболее длинноволновой части спектра. Области поглощения двух последних типов СО-лигандов заметно перекрываются. Комплексы различной нуклеарности, содержащие один и тот же тип СО-лигандов, устойчивых отличительных признаков в ИК-спектрах не имеют.

В то же время наличие у одного атома металла только одной концевой карбонильной группы и трех n -донорных атомов (например, в комплексах Pd(CO)(PPh₃)₃, Pd(CO)(NP₃) и Pd(CO)[MeC(CH₂PPh₂)₃], см. табл. 1) приводит к понижению ν_{CO} до величин, характерных для валентных колебаний мостиковых СО-групп, т.е. происходит перекрывание областей валентных колебаний мостиковых и концевых карбонильных групп. Следует отметить, что во всех других комплексах, где число n -донорных атомов у каждого атома металла меньше (например, два или один атом фосфора), частоты валентных колебаний концевой СО-группы лежат выше 2000 см⁻¹.

IV. Карбонильные комплексы палладия(+1)

Координационные соединения, в которых палладий находится в формальной степени окисления +1, неоднократно постулировали в качестве активных промежуточных продуктов реакций, катализируемых палладием.^{84–86} В значительной степени это относится к реакциям, протекающим с участием оксида углерода. Как промежуточные соединения комплексы Pd(+1) могли бы возникать либо при восстановлении Pd(+2) оксидом углерода, либо при окислении Pd(0), например, при окислительном присоединении в среде, содержащей СО как стабилизирующий лиганд. Именно эти пред-

положения лежат в основе синтеза карбонильных комплексов Pd(+1), хотя далеко не во всех случаях каким-либо образом охарактеризованы и обсуждаются другие (кроме Pd(+1)) продукты окислительно-восстановительных превращений.

Первым среди карбонильных комплексов Pd(+1) был карбонилхлорид состава Pd(CO)Cl, полученный в 1926 г.⁸⁷ Строение этого комплекса, и в первую очередь способ координации карбонильных групп, долгие годы оставались неясными. Лишь более полувека спустя появились рентгено-структурные работы по изучению строения карбонилсодержащих комплексов палладия. Были исследованы [Pd(μ -dam)Cl]₂(μ -CO) (см.^{9,10}) и Pd₄(μ -CO)₄(μ -OAc)₄ (см.^{11,12}). Данные РСА в совокупности с данными ИК-спектроскопии позволили ответить на ряд вопросов о строении карбонилхлорида палладия, его аналогов и производных.

1. Синтез и строение карбонильных комплексов палладия(+1)

а. Карбонилгалогениды палладия(+1) и их анионные производные

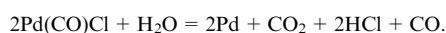
Карбонилхлорид Pd(CO)Cl впервые получен при реакции твердого PdCl₂ с оксидом углерода, насыщенным парами метанола, при 0°C и атмосферном давлении.⁸⁷ Более удобен метод синтеза карбонилгалогенидов по реакции PdX₂ (X = Cl, Br) с СО при атмосферном давлении в концентрированном водном растворе соответствующей галогеноводородной кислоты. Образование диамагнитных порошкообразных осадков Pd(CO)Cl и Pd(CO)Br наблюдали при обработке водного раствора соответствующей соли палладия оксидом углерода или после воздействия муравьиной кислотой.⁸⁸ Карбонилхлорид палладия был также получен карбонилированием суспензии PdCl₂ в присутствии хлористого ацетила⁸⁹

или малых количеств H_2O ,^{90,91} а также в реакции PdCl_2 и хлористого аллила с CO как при атмосферном, так и при повышенных давлениях.^{91,92} В качестве исходного вещества для синтеза $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}$ использовали^{91,93} бензонитрильный комплекс $(\text{PhCN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$ — удобный реагент, хорошо зарекомендовавший себя при получении олефиновых π -комплексов палладия.⁹⁴

Карбонилхлорид $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1975 \text{ см}^{-1}$) удалось также получить⁹⁵ при обработке карбонильного комплекса $\text{Pd}(+2)$ состава $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ оксидом углерода (Ac_2O , 25°C , 24 ч, $P_{\text{CO}} = 1 \text{ атм}$).

В отличие от бинарных карбонильных соединений $\text{Pd}(0)$, которые не образуются из металлического палладия при температурах выше 323°C , карбонилхлорид $\text{Pd}(+1)$ удается получить из порошкообразного палладия при 170 атм CO и 190°C в растворе *o*-дихлорбензола, содержащего фосген.⁹¹ Ни одним из указанных выше методов не удалось получить карбонилфторид или карбонилиодид $\text{Pd}(+1)$.

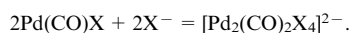
Элементный состав образцов карбонилхлорида $\text{Pd}(+1)$, полученных различными методами,^{88–93} как правило, соответствует формуле $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}$; ИК-спектры этих образцов удовлетворительно согласуются между собой. Во всех случаях получали порошкообразное аморфное или очень мелкокристаллическое вещество, которое не растворяется в органических растворителях, термически устойчиво до 60°C , но легко распадается под действием воды или даже влаги воздуха



Реакция сильно подавляется ионами H^+ или Cl^- , благодаря чему карбонилхлорид растворяется почти без разложения и устойчив в концентрированной соляной кислоте. Аналогичные свойства термически более стабильного ($T_{\text{разл}} = 120^\circ\text{C}$) карбонилбромид $\text{Pd}(\text{CO})\text{Br}$. Он также устойчив в концентрированном водном растворе HBr .⁸⁸ Оба карбонилгалогенида $\text{Pd}(+1)$ сравнительно стабильны на воздухе в отсутствие H_2O .

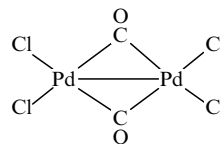
Термолиз карбонилгалогенидов приводит к элиминированию CO и образованию металлического палладия. Вероятно, вследствие незначительного разложения цвет образцов $\text{Pd}(\text{CO})\text{X}$, полученных разными авторами, варьирует от желто-зеленого до темно-фиолетового. Частота валентных колебаний CO-групп в этих соединениях изменяется в интервале от 1850 до 2000 см^{-1} ($\text{см}^{96,97}$).

В ранних работах предполагали, что соединения $\text{Pd}(\text{CO})\text{X}$ являются полимерами с галогенидными⁸⁸ или карбонильными⁹⁸ мостиками. При растворении в соответствующей галогеноводородной кислоте происходит деполимеризация с образованием моно- или биядерных анионов, например



Из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ в концентрированной HCl , обработанного в течение нескольких суток оксидом углерода, выделено кристаллическое вещество состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{CO})]_2$, а в присутствии катионов enH_2^{2+} и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — кристаллические соли этих катионов с анионом $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Полагали, что данный анион содержит атомы $\text{Pd}(+3)$, связанные в димер мостиковыми группами CO.⁹⁹ Не затрагивая вопроса об электронном строении этого аниона, отметим, что, поскольку группа CO электронейтральна, формальная степень окисления палладия здесь равна +1. Не исключено, что в димерном анионе имеется связь металл–металл. С этим предположением согласуется диамагнетизм полученных^{88,98} аналогичным методом цезиевых, рубидиевых и тетраалкиламмонийных солей анионов $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Br}_4]^{2-}$. При обработке комплекса $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}$ эквимолярным количеством $\text{NH}_2\text{Et}_2\text{Cl}$ получен анионный комплекс состава $[\text{NH}_2\text{Et}_2]_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$, охарактеризованный данными элементного анализа и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1916 \text{ см}^{-1}$).⁹⁵

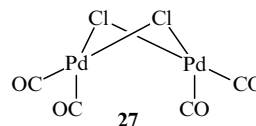
Строение анионного карбонилгалогенидного комплекса $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$, синтезированного в работе⁹⁸, исследовано методом РСА.¹⁰⁰ Валентным колебаниям CO-группы в комплексе отвечают частоты 1966 и 1906 см^{-1} в растворе CH_2Cl_2 . В анионе комплекса атомы палладия связаны двумя карбонильными мостиками, каждый атом металла связан с двумя концевыми хлоридными лигандами.



Расстояние металл–металл ($2.697 \text{ \AA}$) свидетельствует о наличии ординарной связи $\text{Pd}-\text{Pd}$. Каждый атом палладия имеет сильно искаженное тетраэдрическое окружение. Плоскость PdCl_2 составляет с плоскостью $\text{Pd}_2(\mu-\text{C})_2$ двугранный угол $8-10^\circ$.

Плоская конфигурация частицы $\text{Pd}_2(\mu-\text{C})_2$ хорошо согласуется с данными ИК-спектра комплекса в твердом состоянии (спектр содержит только полосу асимметричных колебаний $\nu_{\text{CO}} = 1903 \text{ см}^{-1}$). Присутствие в растворе CH_2Cl_2 полосы при 1966 см^{-1} , отнесенной к симметричным колебаниям CO-группы, указывает на искажение плоской конфигурации частицы $\text{Pd}_2(\mu-\text{C})_2$ в растворе.

Таким образом, практически во всех надежно охарактеризованных нейтральных и анионных карбонилгалогенидных комплексах $\text{Pd}(+1)$ карбонильный лиганд является мостиком между двумя атомами металла. Единственное исключение — комплекс $[\text{Pd}(\text{CO})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ (**27**), полученный при пропускании CO (6 ч, 60°C) через реакционную смесь, содержащую PdCl_2 и NaHCO_3 в безводном метаноле в присутствии 2-(1,5-диметил-4-гексенил)-3-гидрокси-5-метил-1,4-бензохинона.¹⁰¹



Комплекс **27** в форме устойчивых на воздухе кристаллов выделяли из *n*-гексана. К сожалению, в очень краткой публикации¹⁰¹ отсутствуют какие-либо комментарии относительно достаточно неожиданного подбора реагентов, роли бикарбоната натрия или замещенного бензохинона. ИК-Спектр комплекса содержит полосы, характерные для концевых CO-групп (2103 , 2082 , 2024 и 1997 см^{-1}). Согласно данным РСА, в комплексе два атома палладия, находящиеся на расстоянии $3.114 \text{ \AA}$, связаны двумя *цис*-расположенными относительно оси $\text{Pd} \dots \text{Pd}$ хлоридными мостиками (двугранный угол между треугольниками Pd_2Cl составляет 124°). Каждый атом металла также связан с двумя терминальными CO-группами, дополняющими их окружение до искаженного плоского квадрата.

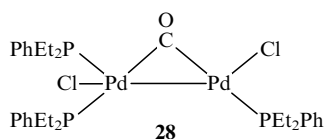
6. Карбонилгалогениды палладия (+1), содержащие *π*-донорные стабилизирующие лиганды

В качестве дополнительных стабилизирующих лигандов обычно используют нейтральные молекулы, содержащие элемент E ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), который способен донировать неподеленную электронную пару. В химии карбонилсодержащих соединений $\text{Pd}(+1)$ азотсодержащие лиганды относительно редки, а фосфорсодержащие (моно- и дифосфины) широко распространены.

Комплексы состава $[(\text{PdXL})_2\text{CO}]_n$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2, \text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}), \text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}), \text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}), \text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})$, получены в реакциях соответствующего фосфина с раствором $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ в концентрированной HCl .¹⁰² ИК-Спектры комплексов в

твердом виде содержат две полосы в области 1860–1962 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям мостиковых CO-групп. Если же на раствор $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ в концентрированной HCl действовать сначала раствором SnCl_2 , а затем — раствором трифенилфосфина в концентрированной HCl , то из исходного карбонилхлорида вытесняются все ацидодлиганды и образуется $[\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SnCl}_3)_2]\text{CO}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$).¹⁰³ Комплексы состава $[\text{PdXL}_2\text{CO}]_n$, содержащие стабилизирующие лиганды типа арсина ($\text{L} = \text{AsPh}_3$) или стибина ($\text{L} = \text{SbPh}_3$), получены при частичном замещении карбонильных и ацидодлигандов в карбонилгалогенидном и карбонилацетатном комплексах $\text{Pd}(+1)$ элементоорганическими лигандами.¹⁰⁴ Комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, рентгеноэлектронных спектров и ИК-спектроскопии. Судя по области $\nu_{\text{CO}} = 1710\text{--}1890\text{ см}^{-1}$, карбонильная группа в этих соединениях имеет мостиковую координацию.

Биядерный комплекс $\text{Pd}_2(\text{CO})\text{Cl}_2\text{L}_3$ ($\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$) (**28**) получен⁵⁹ с довольно высоким (49%) выходом в реакции CO с $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2$ в дихлорметане (293 К, $P_{\text{CO}} = 1\text{ атм}$, 48 ч) и последующим осаждением образующегося соединения при действии гексана, насыщенного CO , при 273 К. Источником хлоридных лигандов при образовании **28** мог бы быть сам дихлорметан, однако авторы не исключали также возможности взаимодействия исходного $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2$ и HCl или Cl_2 , присутствующих в растворителе, с образованием $\text{PdCl}(\text{NO}_2)\text{L}_2$. Для подтверждения этого предположения получен *trans*- $\text{PdCl}(\text{NO}_2)\text{L}_2$, действие CO на который также дает димер **28**.

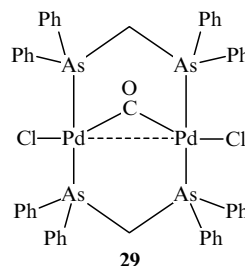


По данным РСА, в молекуле **28** два атома палладия (расстояние $\text{Pd}\text{--Pd}$ равно 2.652 Å) связаны асимметрично координированным полумостиковым карбонильным лигандом (расстояния $\text{Pd}\text{--C}$ равны 1.874 и 2.110 Å, а угол $\text{Pd}\text{--C}\text{--Pd}$ составляет 83.3°).¹⁰⁵ Они имеют неэквивалентное окружение. Атом палладия, имеющий более короткую связь с карбонильной группой, связан также со вторым атомом металла, с одним хлоридным и одним фосфиновым лигандами, он имеет сильно искаженное квадратное окружение. В окружении второго атома палладия пять атомов: один атом Cl , два фосфора фосфиновых лигандов, палладий и несколько удаленный атом углерода карбонильного лиганда.

К сожалению, авторы не приводят спектроскопических данных для комплекса **28**.

Особую группу представляют комплексы, содержащие группировку $\text{Pd}_2(\mu\text{-Q})_2$, где Q — дифосфиновые или диарсиновые лиганды состава $\text{R}_2\text{E}(\text{CH}_2)_n\text{ER}_2$ ($\text{E} = \text{P}$ или As , $n = 1\text{--}3$). Как правило, такие комплексы образуются путем внедрения CO по связи металл–металл в биядерных комплексах $\text{Pd}(+1)$ состава $\text{Pd}_2(\mu\text{-Q})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), которые, в свою очередь, образуются в реакции полимерного $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$ (или его анионных производных) с бидентатным лигандом Q . При взаимодействии $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$ и dppm происходит полное вытеснение координированной CO -группы с образованием комплексов состава $[\text{Pd}(\text{dppm})\text{X}]_2$.⁸⁸ В случае *dam* продукт реакции зависит от природы галогена: если X — хлор или бром, образуется $[\text{Pd}(\mu\text{-dam})\text{X}]_2(\mu\text{-CO})$ (**29**), а если — иод, получается $[\text{Pd}(\mu\text{-dam})\text{I}]_2$.^{9, 10, 105}

В комплексе **29** ($\text{X} = \text{Cl}$) атомы палладия связаны двумя молекулами *dam* и карбонильным мостиком,



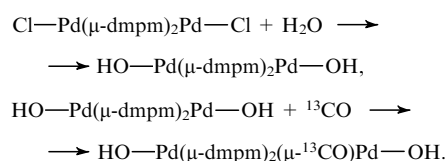
причем расстояние $\text{Pd}\text{--Pd}$ (3.274 Å) превышает удвоенный ковалентный радиус. Тем не менее соединение диамагнитно, так что спаривание спинов осуществляется, по-видимому, через карбонильный мостик, который в данном случае довольно необычен: угол $\text{Pd}\text{--C}\text{--Pd}$ составляет 119°, а не 85–89°, как у большинства карбонильных комплексов переходных металлов.

При действии CO на $[\text{Pd}(\mu\text{-dppm})\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) в хлористом метиле образуется $[\text{Pd}(\mu\text{-dppm})\text{X}]_2(\mu\text{-CO})$ ($\nu_{\text{CO}} = 1704\text{ см}^{-1}$),¹⁰⁶ который обратимо выделяет CO при нагревании в растворе дихлорметана. Комплекс состава $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2$ был получен в результате присоединения оксалилхлорида $\text{ClC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ к $\text{Pd}_2(\text{dppm})_3$ в дихлорметане.¹⁰⁷

Кинетика обратимого внедрения оксида углерода по связи $\text{Pd}\text{--Pd}$ комплекса $\text{Pd}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2$ с образованием $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2\text{X}_2$ изучена спектрофотометрическим методом.¹⁰⁸ Установлено, что реакция подчиняется уравнению первого порядка как по концентрации металла, так и по концентрации оксида углерода.

Реакция полимера $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ с *dmpm* (*dmpm* = бис(диметилфосфино)метан) в дихлорметане при 198 К приводит к образованию $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dmpm})_2$ (**30**). В результате обработки **30** оксидом углерода образуется $[\text{PdCl}(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-CO})$ (**31**) с мостиковым карбонильным лигандом ($\nu_{\text{CO}} = 1710\text{ см}^{-1}$). В молекуле **31**, согласно данным РСА, расстояние между атомами металла ($\text{Pd}\text{--Pd}$ равно 3.169 Å) превышает сумму ковалентных радиусов палладия, а окружение каждого атома металла представляет собой почти плоский квадрат.^{109, 110}

В отличие от аналогов, содержащих *dppm*, для комплекса **31** характерны необычно высокая растворимость и устойчивость в водных растворах. На основании данных ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии на различных ядрах, данных по электропроводности показано, что в воде легко протекают следующие реакции:

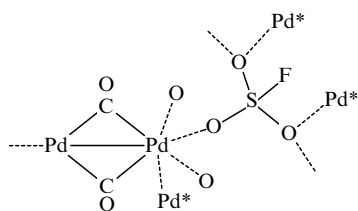


При взаимодействии $[\text{Pd}(\mu\text{-dppm})\text{X}]_2$ и SnCl_2 и последующей обработке образующегося раствора оксидом углерода получен¹¹¹ *in situ* комплекс $\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}(\text{SnCl}_3)(\mu\text{-CO})$ ($\nu_{\text{CO}} = 1688\text{ см}^{-1}$).

Главная особенность описанных реакций внедрения малых молекул по связи $\text{Pd}\text{--Pd}$ — увеличение расстояния металл–металл при образовании мостиков. Несмотря на то что расстояние палладий–палладий возрастает до величины, значительно превышающей сумму ковалентных радиусов, соединения, содержащие палладий в формальной степени окисления +1, остаются диамагнитными. Вероятные причины диамагнетизма таких соединений обсуждены ниже.

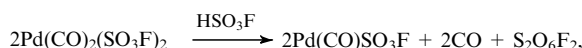
в. Бинарный карбонил палладия(+1)

Единственное соединение, в котором атом Pd(+1) связан только с карбонильными группами — катионный комплекс состава $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$.



Восстановительное разложение карбонила двухвалентного палладия $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ в растворе фторсульфоновой кислоты HSO_3F при 289 К приводит к образованию (по данным ИК-спектроскопии) смеси комплексов, содержащих как мостиковые, так и концевые CO-группы.¹¹² В результате медленной (~3 недели) перекристаллизации смеси из фторсульфоновой кислоты выделяются игольчатые кристаллы.

Полагают, что процесс восстановления Pd(+2) до Pd(+1) включает элиминирование радикалов $\text{SO}_3\text{F}^\bullet$ и их димеризацию до $\text{S}_2\text{O}_3\text{F}_6$ с одновременным выделением 1 моля CO в соответствии с уравнением



за которыми, вероятно, следует окисление CO до CO_2



Образование $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ в реакционной смеси подтверждено методом ЯМР ^{19}F (сигнал при $\delta = 47.5$ м.д.).

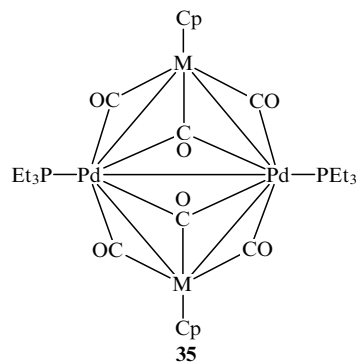
Комплекс $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$ охарактеризован данными элементного анализа, ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1977 \text{ см}^{-1}$) и РСА. Его молекулярная структура представлена циклическими, полностью плоскими 4-членными частицами $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$, в которых атомы палладия связаны за счет прямого взаимодействия металл–металл (расстояние Pd–Pd равно 2.698 Å), и двумя симметричными карбонильными мостиками. Индивидуальные металлоциклы связаны симметричными мостиковыми бидентатными фторсульфатными группами, и образуют плоскую полимерную цепь. Таким образом, в координационное окружение каждого атома палладия входят два атома углерода двух *цис*-расположенных карбонильных групп, два атома кислорода двух фторсульфатных групп и соседний атом палладия. Если игнорировать связь металл–металл, то геометрическое окружение каждого атома палладия можно рассматривать как слегка искаженный квадрат.

г. Другие комплексы палладия(+1), содержащие карбонильные и органические лиганды

Взаимодействие комплекса $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})(\mu\text{-Br})(\text{PR}_3)_2$ и CO в толуоле приводит к вытеснению бромидного и циклопентадиенильного мостиков в аксиальные положения и к образованию $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-Cp})(\text{Br})(\text{PR}_3)_2$ (**32**) (R = Et (**32a**), R = Pr (**32b**)).¹¹³ Аналогичное исходное соединение, содержащее ацетатный мостик вместо бромидного, реагирует с CO также с образованием комплекса **32**.¹¹⁴ Комплексы **32a,b** охарактеризованы данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1804$ и 1828 см^{-1} соответственно) и спектроскопии ЯМР на различных ядрах. Строение **32b** изучено методом РСА. В молекуле комплекса атомы металла связаны как между собой (прямое взаимодействие металл–металл, расстояние Pd–Pd равно 2.67 Å), так и мостиковым карбонилем. Фосфиновые лиганды имеют *транс*-расположение относительно оси металл–металл. Показано, что карбонильный

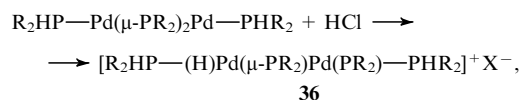
мостик в комплексе **32** легко замещается другими малыми молекулами, например SO_2 или CH_3NC . Биядерные комплексы $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})(\mu\text{-X})$ (X = Cl или CH_3COO) легко реагируют с $\text{NaCpM}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo, W) или $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. При таком взаимодействии получаются гетероядерные кластеры $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})[\mu\text{-M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ (**33**) и $(\text{PR}_3)_2\text{Pd}_2(\mu\text{-Cp})[\mu\text{-Co}(\text{CO})_4]$ (**34**) соответственно.¹¹⁵ Эти комплексы охарактеризованы спектроскопическими методами. Установлено, что циклопентадиенильные и карбонилметаллатные лиганды являются мостиками между двумя атомами палладия, а фосфины занимают аксиальные положения. Попытка замещения циклопентадиенильного лиганда в комплексах **33** и **34** вторым карбонилметаллатом с целью получения четырехъядерных кластеров оказалась безуспешной, однако такие кластеры удалось выделить другим способом.

В результате взаимодействия *trans*- $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ и $[\eta^5\text{-CpM}(\text{CO})_3]^-$ получают^{116,117} тетраядерные кластеры $\text{Pd}_2\text{M}_2(\eta^5\text{-Cp})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_2$ (M = Cr, Mo, W) (**35**). Все три комплекса охарактеризованы данными РСА. В комплексе **35** (M = Mo) атомы металлов находятся в одной плоскости и образуют ромб с короткой диагональю Pd–Pd. С каждым треугольником Pd_2Mo связана одна группа $\mu_3\text{-CO}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1772 \text{ см}^{-1}$), а с каждым ребром Pd–Mo группа $\mu\text{-CO}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1842$ и 1801 см^{-1}).

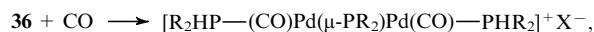


Аналогичный кластер с другим фосфиновым лигандом $\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-Cp})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_4(\text{PBzPh}_2)_2$ (расстояния Pd–Pd и Pd–Mo 2.58 и 2.86, 2.82 Å соответственно) синтезирован авторами работы¹¹⁸.

Комплексы Pd(+1) с концевыми карбонильными группами были получены¹¹⁹ при изучении реакций димерного комплекса одновалентного палладия с фосфидными мостиками в результате следующих превращений в растворе диметоксизтана:



36



37

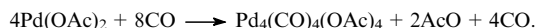
где $\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ или BF_4^- . Комплексы **36** и **37** охарактеризованы данными ЯМР- и ИК-спектроскопии (для **37** $\nu_{\text{CO}} = 2080, 2055$ и 2045 см^{-1}), а также РСА (расстояния Pd–Pd равны 2.611 и 2.682 Å для **36** и **37** соответственно). Спектры ЯМР показывают, что комплекс **37** существует в виде смеси изомеров, различающихся взаимным расположением карбонильных и фосфиновых лигандов. Комплекс **37** устойчив только в атмосфере оксида углерода; он легко декарбонируется в вакууме, при пропускании азота, при нагревании или УФ-облучении.

д. Карбонилкарбоксилаты палладия(+1)

Все представленные выше карбонилсодержащие комплексы одновалентного палладия являются, как правило, димерами

либо линейными полимерами. Исключение составляют четырехъядерные карбонилкарбоксилаты, имеющие плоский циклический металлоостов. Строение и химические свойства этой группы соединений хорошо изучены.

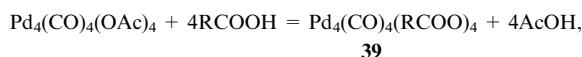
Комплексы, содержащие одновременно и карбонильные, и карбоксилатные лиганды, обычно получают восстановлением карбоксилатов Pd(+2) оксидом углерода в среде карбоновой кислоты или в инертном растворителе, содержащем соответствующую карбоновую кислоту. Вторым методом синтеза — замещение лигандов в полученных ранее карбонилкарбоксилатах палладия (+1). Кластер состава $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OAc})_4$ (**38**) был получен^{11,12} первым способом, т.е. карбонилированием ($P_{\text{CO}} = 1$ атм) ацетата палладия в ледяной уксусной кислоте при 323 К:



Кластер кристаллизуется с двумя молекулами уксусной кислоты $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OAc})_4 \cdot 2\text{AcOH}$ (**38a**), а при высушивании в вакууме над КОН теряет молекулы уксусной кислоты, превращаясь в $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ (**38b**). ИК-Спектр комплексов содержит по две сильные полосы, соответствующие валентным колебаниям СО-групп (1934 и 1975 см^{-1} для **38a** и 1940 и 1975 см^{-1} для **38b**), и полосы валентных колебаний бидентатно координированных ацетатных групп. Согласно данным РСА, кластер имеет почти прямоугольный металлоостов с углами 83.4 и 96.6° . Стороны прямоугольника, связанные ацетатными мостиками, длиннее ($2.909\text{ \AA}$), а стороны, связанные карбонильными мостиками, короче ($2.663\text{ \AA}$), чем расстояние металл–металл в металлическом палладии ($2.751\text{ \AA}$). (рис. 6).¹²⁰

Механизм появления кластера **38** изучен спектроскопическими и кинетическими методами. На основании полученных данных сделан вывод, что образование **38** включает перенос атома кислорода от карбоксилатной на координированную карбонильную группу. В результате происходит формирование координированного ацила $[\text{CH}_3\text{CO}]$ и элиминирование диоксида углерода.^{121–123}

Установлено, что координированные ацетатные группы в **38** замещаются другими карбоксилатами в реакциях с соответствующими кислотами, например,



$\text{R} = \text{CD}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3, \text{CCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}.$

Согласно данным ИК-спектроскопии, все комплексы содержат мостиковые карбонильные и карбоксилатные группы. Сравнительный анализ результатов РСА для карбонил-ацетата палладия и данных EXAFS для всех карбонилкарбоксилатных комплексов позволил сделать вывод, что все они имеют близкое строение — плоский металлоостов (прямоугольник, квадрат или ромб), по сторонам которого координированы мостиковые карбоксилатные и карбонильные лиганды.¹²⁴

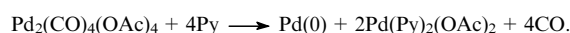
Наряду с существованием изомеров с различным металлоостовом возможно существование изомеров с различным

взаимным расположением лигандов: попарное расположение лигандов (например, как в охарактеризованном методом РСА **38**) и равномерное распределение одноименных лигандов. Влияние заместителей в карбоксилатных группах на изомерию металлоостова карбонилкарбоксилатов подробно рассмотрено в работах^{125,126}.

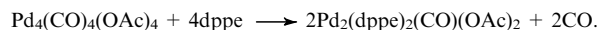
е. Производные карбонилкарбоксилатов палладия(+1) с N- и Р-донорными лигандами

Взаимодействие **38** с такими лигандами, как Py , dppe , PPh_3 , Dipy , Phen приводит к ряду комплексов, состав которых зависит от исходного соотношения Pd/лиганд (L). Комплексы палладия, образующиеся при отношении Pd/L = 2, неустойчивы. По мере уменьшения данного отношения появляются более устойчивые соединения.

При взаимодействии **38** с Py и его алкилпроизводными (отношение Pd/Py = 1) происходит диспропорционирование Pd(+1) на Pd(0) и Pd(+2):



При взаимодействии **38** и dppe (Pd/dppe = 1) в бензоле получается комплекс состава $\text{Pd}_2(\text{dppe})_2(\text{CO})(\text{OAc})_2$ (см.^{127,128})



40

Согласно данным ИК-спектроскопии группа СО в **40** является мостиковой ($\nu_{\text{CO}} = 1790\text{ см}^{-1}$). Довольно низкое значение частоты валентных колебаний в соединении, в котором атомы металла связаны еще и двумя дифосфиновыми мостиками, свидетельствует об увеличении расстояний Pd–Pd по сравнению с аналогичными расстояниями в **38**. Анализ частот валентных колебаний ацетатной группы в ИК-спектре комплекса **40** ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1580$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1380$, $\Delta\nu = 200\text{ см}^{-1}$) позволяет сделать вывод о монодентатной координации ацетатных групп. По-видимому, строение **40** аналогично строению карбонилгалогенидных комплексов Pd(+1) с дифосфиновыми и диарсиновыми группами.^{9,10} Координационное окружение каждого атома металла представлено двумя атомами фосфора двух дифосфиновых лигандов, атомом углерода карбонильной группы и атомом кислорода концевой ацетатной группы.

Аналогичный комплекс $[\text{Pd}(\text{dppm})(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2(\mu\text{-CO})$ был выделен в ходе изучения кинетики взаимодействия димера $[\text{Pd}(\text{dppm})(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$ и оксида углерода в дихлорметане.¹²⁹ Комплекс охарактеризован данными ИК- ($\nu_{\text{CO}} = 1720\text{ см}^{-1}$) и ЯМР-спектроскопии на различных ядрах, а также данными РСА.

В молекуле комплекса два атома палладия, связанные мостиковой СО-группой, находятся на расстоянии $2.896\text{ \AA}$. Это расстояние меньше суммы ковалентных радиусов палладия ($2.98\text{ \AA}$), и заметно меньше расстояния Pd–Pd ($\sim 2.7\text{ \AA}$), характерного для димеров Pd(+1). Каждый атом палладия в молекуле окружен одним и тем же набором атомов: атомом углерода карбонильной группы, двумя атомами фосфора двух дифосфиновых лигандов и одним атомом кислорода концевой карбоксилатного лиганда. Если исключить из рассмотрения связь Pd–Pd, то окружение одного атома палладия будет представлять собой почти плоский квадрат (отклонение от плоскости квадрата не более $0.02\text{ \AA}$), тогда как окружение второго атома металла будет близко к тетраэдрическому. Авторы полагают, что в этом случае причиной искажения симметричной структуры будет перераспределение электронной плотности в комплексе, поэтому его можно рассматривать как интермедиат в диссоциации трифторацетатного комплекса, приводящей к $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-CO})(\text{O}_2\text{CCF}_3)]^+(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$.

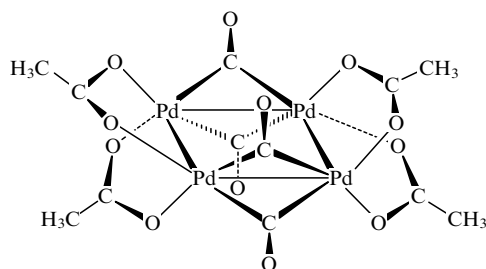
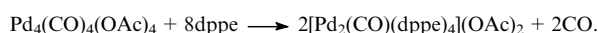


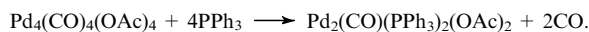
Рис. 6. Строение кластера $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OAc})_4$ по данным РСА.¹²²

Взаимодействие **38** и *dppe*, взятом в 9–10-кратном избытке в тетрагидрофуране, приводит к образованию катионного комплекса в соответствии с уравнением



Согласно данным ЯМР ^{31}P , дифосфиновые лиганды в комплексе имеют как мостиковую, так и концевую координацию, а карбонильная группа является мостиком между двумя атомами металла.

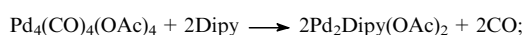
Действие PPh_3 на **38** приводит к комплексу состава $\text{Pd}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$



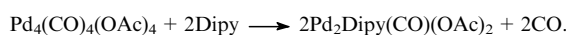
41

Комплекс **41** содержит мостиковую СО-группу ($\nu_{\text{CO}} = 1800 \text{ см}^{-1}$). В зависимости от условий синтеза образуются соединения, различающиеся координацией ацетатных групп. Так, при проведении процесса в тетрагидрофуране образуется комплекс с ацетатными мостиками ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1530$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1400$, $\Delta\nu = 130 \text{ см}^{-1}$), а реакция **38** с PPh_3 в бензоле приводит к соединению с концевыми группами OAc ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1610$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1350$, $\Delta\nu = 260 \text{ см}^{-1}$).

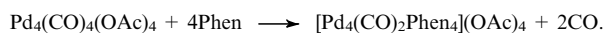
В случае взаимодействия **38** и *Dipy* при начальной концентрации *Dipy* $> 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и концентрации **38**, равной $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, вытесняются все молекулы CO (см.^{49,50})



при низких концентрациях *Dipy* ($< 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) из **38** вытесняется только половина CO

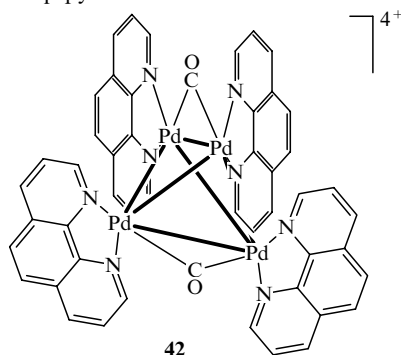


В отличие от *Dipy* *o*-фенантролин (*Phen*) даже при самых высоких концентрациях лиганда вытесняет из **38** только половину содержащегося в комплексе CO . В реакции **38** с *Phen*, взятых в отношении *Phen*:*Pd* = 1:1, в AcOH образуется¹³⁰ четырехядерный катионный комплекс



42

Комплекс охарактеризован данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1800 \text{ см}^{-1}$) и РСА.¹³⁰ В катионе **42** четыре атома металла образуют тетраэдр, по двум взаимно перпендикулярным ребрам которого координированы мостиковые СО-группы. Остальные связи металл–металл — безмостиковые. На каждом атоме палладия хелатно координирована одна молекула *Phen*, а все ацетатные группы вытеснены во внешнюю сферу.



42

При переходе от **38** к **42** существенно изменяются все расстояния металл–металл. Расстояние *Pd*—*Pd* во фрагментах $\text{Pd}(\mu\text{-CO})\text{Pd}$ удлиняется от 2.667 в **38** до 2.890 Å в **42**, а безмостиковые связи *Pd*—*Pd* во фрагменте $\text{Pd}(\mu\text{-OAc})\text{Pd}$ (у исходного карбониллацетата) укорачиваются от 2.909 до 2.718 Å.

Полагают, что превращение нейтральной молекулы **38** в катионный кластер **42** включает взаимодействие **38** и *Phen*, в

результате которого вытесняются ацетатные группы и образуется дикатион $[\text{PhenPd}(\text{CO})_2\text{PdPhen}]^{2+}$. За этим процессом следует элиминирование половины координированных СО-групп и димеризация образующихся координационно-ненасыщенных частиц, приводящая к появлению кластера **42**.

ж. О строении комплексов палладия(+1), содержащих мостиковую СО-группу

Комплексы палладия(+1), содержащие мостиковую СО-группу, надежно охарактеризованы данными спектроскопических и структурных исследований (табл. 3).

В комплексах, где атомы палладия не связаны с *n*-донорными атомами (№1–3), расстояния металл–металл близки к расстоянию металл–металл в металлическом палладии, равному 2.7 Å. Значения частот валентных колебаний СО-группы в этих комплексах меняется от 1900 до 2000 см^{-1} . Наличие сильных электронооттягивающих групп, например CF_3COO (комплекс №4), повышает частоту валентных колебаний СО-группы до 2000 см^{-1} .

При введении в координационную сферу палладия *n*-донорных атомов фосфора (аксиальные фосфиновые лиганды в комплексах №5 и №6) расстояние *Pd*—*Pd* не меняется, но резко понижается значение ν_{CO} . Лишь наличие хелатирующих молекул фенантролина, связанных с одним атомом палладия (№7), или мостиковых дифосфиновых и диарсиновых лигандов (комплексы №8–10) приводит к одновременному увеличению расстояния *Pd*—*Pd* и уменьшению частоты валентных колебаний мостикового карбонильного лиганда.

Интересно, что сильные электроноакцепторные лиганды, например трифторацетатные группы, в аксиальных положениях комплекса №7 (см. табл. 3), несколько «гасят» эффект донирования *n*-электронов атомами фосфора, что, вероятно, является причиной сокращения (по сравнению с другими комплексами, содержащими дифосфины и диарсины) расстояния *Pd*—*Pd*.

Как отмечалось выше, все обсуждаемые комплексы диамагнитны. В то же время расстояние металл–металл в комплексах с дифосфинами и диарсинами (комплексы № 9 и №10 в табл. 3) значительно превышает сумму ковалентных радиусов палладия и поэтому спаривание электронов за счет связи *Pd*—*Pd* невозможно. Диамагнетизм таких комплексов

Таблица 3. Некоторые спектроскопические и структурные данные для комплексов палладия(+1), содержащих мостиковую карбонильную группу.

№ пп	Комплекс	<i>n</i> -Донорный атом	<i>Pd</i> — <i>Pd</i> , Å (РСА)	ν_{CO} , см^{-1}	Ссылки
1	$[\text{cyclo-Pd}_2(\mu\text{-CO})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$		2.698	1977	35
2	$[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$		2.697	1903	22
3	$\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OAc})_4$		2.663	1934, 1975	7, 8
4	$\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4$		2.700 ^a	2002, 1940	45
5	$\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\text{Cl})(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$	P	2.652	—	27
6	$\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-Cp})(\text{Br})(\text{PPr}_3)_2$	P	2.670	1828	38
7	$[\text{Pd}_4\text{Phen}_4(\mu\text{-CO})_2](\text{OAc})_4$	N	2.890	1800	52
8	$\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2(\text{OAc})_4$	P	2.980	1720	51
9	$\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dmpm})_2\text{Cl}_2$	P	3.169 ^b	1720	32, 33
10	$\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dam})_2\text{Cl}_2$	As	3.274 ^b	1710	5, 6, 29

^a По данным EXAFS; ^b Для сравнения: в $\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Br}_2$ расстояние *Pd*—*Pd* равно 2.699 Å.

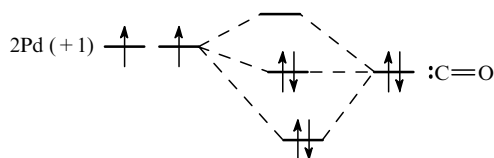
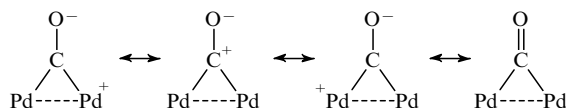


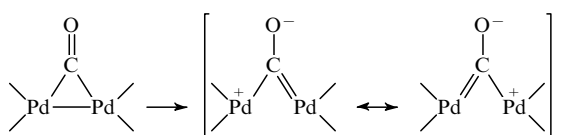
Рис. 7. Трехцентровая система молекулярных орбиталей в группировке из двух атомов палладия и одного атома углерода.

объясняют обменом зарядов во фрагменте $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})$ с участием структур

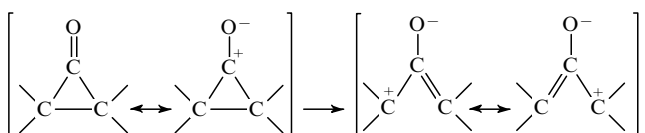


Очевидно, гипотеза о резонансе структур с разным числом неспаренных электронов ($\text{Pd}^+ \dots \text{Pd}^+$ и $\text{Pd}^{2+} \dots \text{Pd}^0$) противоречит основным принципам теории резонанса.¹³¹ Вместе с тем связь в группировке, построенной из двух атомов палладия и одного атома углерода карбонильной группы, можно приблизительно описать локальной трехцентрковой системой молекулярных орбиталей, подобной той, которая имеется в аллильном радикале. Диамагнетизм рассматриваемых биядерных соединений палладия(+1) в этом приближении означает, что четыре электрона (по одному от каждого палладия и два от карбонильного лиганда) заполняют связывающую и несвязывающую молекулярные орбитали системы (рис. 7).

В рамках этого приближения все изменения расстояний $\text{Pd}-\text{Pd}$ и частот $\nu(\text{CO})$ следует рассматривать с позиций изменения электронной плотности на атомах металла и варьирования уровней атомных орбиталей вследствие изменения природы атомов лигандов, координированных на палладии. Нетрудно видеть, что в изомерном илиде частоты карбонильной группы должны быть существенно понижены по сравнению с частотами диметаллоциклопропанона. Комплексы, представленные в табл. 3, можно рассматривать как модели промежуточных состояний на пути изомеризации диметаллоциклопропанона в соответствующий диметаллоилид



Сильное донорное влияние лигандов, связанных с атомом палладия, может привести к ослаблению связи $\text{Pd}-\text{Pd}$ и увеличению расстояния между данными атомами. Это равносильно изомеризации циклопропанона в илид с разомкнутым циклом



2. Реакционная способность карбонильных комплексов палладия(+1)

Химические свойства карбонилгалогенидов палладия(+1) ограничены лишь данными об их поведении по отношению к воде и в условиях термического разложения. Реакционная

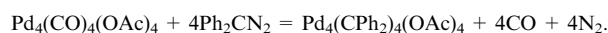
способность карбонилкарбоксилатных комплексов и их производных изучена значительно полнее.

а. Реакции замещения лигандов в карбонилкарбоксилатах палладия(+1)

Синтез карбенового кластера путем замещения CO-групп

При замещении одних ацидолигандов (например, ацетатной группы в **38**) на другие карбоксилаты образуются новые карбонилкарбоксилатные комплексы.

Замещение нейтральных карбониллов наблюдалось при взаимодействии **38** с дифенилдиазометаном.¹³² При взаимодействии **38** и Ph_2CN_2 , который способен генерировать *in situ* дифенилкарбеновые частицы, происходит вытеснение групп CO и образуется новый комплекс (рис. 8)



43

Комплекс **43** содержит мостиковые ацетатные группы. ИК-Спектроскопическими исследованиями установлено: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1560$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1400$, $\Delta\nu = 160 \text{ cm}^{-1}$. В спектре ПМР обнаружены сигналы протонов фенильных и ацетатных групп в отношении $\text{H}_{\text{Ph}}/\text{H}_{\text{OAc}} = 10/3$, т.е. на одну ацетатную группу приходится один лиганд CPh_2 . В кластере **43**, согласно данным метода EXAFS, координационное окружение каждого атома палладия включает два атома металла на расстоянии 2.67 Å, один атом металла на расстоянии 3.65 Å, а также по два легких атома (всего шесть) на расстояниях 1.86, 2.03 и 3.25 Å. Эти значения согласуются со структурой, предложенной в работах^{132, 133} (см. рис. 8).

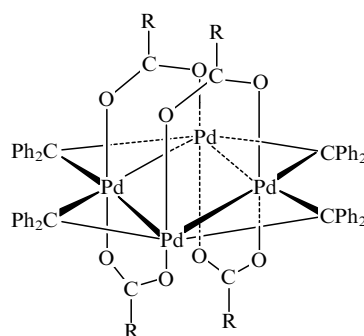


Рис. 8. Строение кластера $\text{Pd}_4(\mu\text{-CPh}_2)_4(\mu\text{-OAc})_4$ по данным метода EXAFS.^{132, 133}

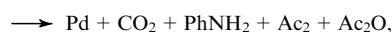
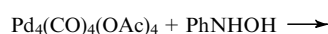
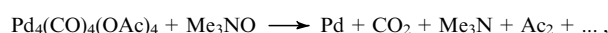
Окислительное замещение карбонильных лигандов

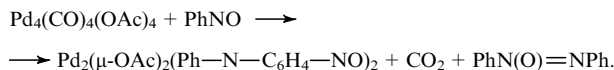
Координированный монооксид углерода в карбонильных комплексах переходных металлов может быть окислен внешнесферным окислителем, например *N*-оксидом триметилamina:



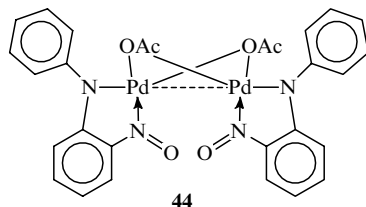
или другими соединениями, содержащими группу $\text{N}-\text{O}$.^{73, 134}

При исследовании взаимодействия **38** с органическими соединениями, содержащими группу $\text{N}-\text{O}$, такими как нитробензол, нитрозобензол, азоксибензол, фенилгидроксиламин и *N*-оксид триметиламина установлено,¹³⁵ что только нитрозобензол и фенилгидроксиламин способны в мягких условиях, подобно *N*-оксиду триметиламина, окислять координированный оксид углерода





В реакции **38** с нитрозобензолом наряду с органическими продуктами превращений NO-содержащего соединения (азоксибензолом, азобензолом и анилином) образуется комплекс $\text{Pd}_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{Ph}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO})_2$ (**44**), который содержит новый лиганд — фенил-*o*-нитрозофениламин.¹³⁶



Этот лиганд получается при взаимодействии нитреновой частицы (продукта деоксигенирования нитрозобензола под действием координированной CO-группы) и второй молекулы нитрозобензола.

Реакции комплекса **38** с анионными карбонилметаллатами

Можно предположить, что аналогично замещению OAc-групп в **38** на карбоксилатные могло бы происходить замещение этих же групп на более сложные, например на карбонилметаллаты $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{V}(\text{CO})_6^-$ и $\text{CrMo}(\text{CO})_3^-$. Такие реакции позволили бы получить гетероядерные палладийсодержащие кластеры. Действительно, в реакции **38** с $\text{NaCrMo}(\text{CO})_3$ в тетрагидрофуране образуется восьмиядерный кластер $\text{Na}_2\{\text{Pd}_4[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_4\} \cdot 2\text{THF}$.^{137,138}

Рентгеноструктурный анализ показал, что структурная единица исследуемых кристаллов состоит из centrosymmetric аниона $\{\text{Pd}_4[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_4\}^{2-}$, двух катионов натрия и двух молекул тетрагидрофурана. Атомы палладия расположены по вершинам квадрата (расстояние Pd—Pd составляет 2.675–2.691 Å). Каждый атом молибдена образует с двумя атомами палладия почти правильный треугольник (расстояния Pd—Mo составляют 2.723–2.741 Å), причем все атомы металлов лежат в одной плоскости. Наблюдаемые расстояния металл—металл соответствуют ординарным связям. С каждым атомом молибдена связаны три карбонильных лиганда, причем один из этих карбонилей является μ_3 -мостиком на грани Pd_2Mo , два других — мостиками на связях Pd—Mo (рис. 9).

ИК-Спектр комплекса содержит полосы при 2000, 1945, 1900, 1870 и 1830 cm^{-1} , относящиеся к координированным CO-группам.

В ходе формирования восьмиядерного кластера происходит не только замещение ацетатных лигандов на анионы

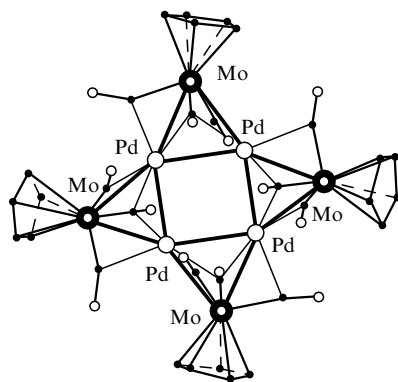
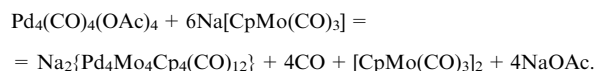


Рис. 9. Структура аниона $\{\text{Pd}_4\text{CrMo}(\text{CO})_3\}_4\}^{2-}$ по данным PCA.^{137, 138}

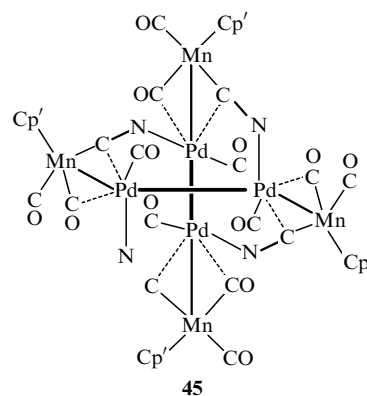
$\text{CrMo}(\text{CO})_3^-$, но и вытеснение нейтральных молекул CO. Освободившиеся при этом вакансии в координационной сфере палладия занимают координированные при атоме молибдена молекулы CO, превратившиеся в мостиковые лиганды. Существенно, однако, что процесс не ограничивается только замещением лигандов: в ходе реакции атомы Pd(+1) восстанавливаются, по-видимому, за счет одноэлектронного окисления анионов $\text{CrMo}(\text{CO})_3^-$. Суммарный процесс описывается уравнением



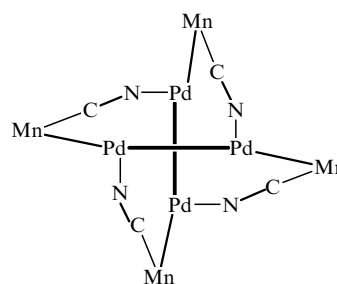
В продуктах реакции найден димер $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$.

Если принять, что входящие в состав комплекса атомы молибдена сохраняют нулевую степень окисления, то наблюдаемое превращение можно рассматривать как восстановление атомов Pd(+1) до Pd(+0.5). Полученный кластер — первый пример соединения, в котором восемь металлических атомов, связанных взаимодействием металл—металл, лежат в одной плоскости.

Взаимодействие другого карбонилметаллата — $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CN})(\text{CO})_2]^-$ (в виде натриевой соли) — и **38** приводит,¹³⁹ как и в предыдущем случае, к вытеснению всех лигандов и образованию восьми-ядерного кластера $[(\text{OC})\text{Pd}(\mu\text{-NC})\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2]_4$ (**45**). В отличие от предыдущей реакции в данном случае образование кластера не сопровождается какими-либо окислительно-восстановительными превращениями, и если считать, что карбонилманганатный лиганд сохраняет формальный заряд –1, то формальная степень окисления палладия в кластере **45** остается равной +1.



Необычно строение кластера **45**. Его можно рассматривать как две взаимно ортогональные изогнутые металлоцепи Mn—Pd₂—Mn с короткими расстояниями металл—металл. Металлоцепи связаны между собой четырьмя цианидными мостиками.

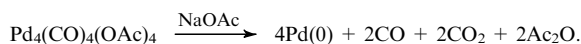


Кроме того, с каждым атомом палладия связаны по одной концевой карбонильной группе, а координационное окружение каждого атома марганца дополняют метилциклопентадиенильный лиганд и две карбонильные группы (одна

концевая, а вторая — полумостик по отношению к ближайшему атому палладия).

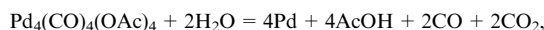
б. Реакции карбониллацетата палладия с кислородсодержащими нуклеофилами

В присутствии ацетатов щелочных металлов в растворе ледяной уксусной кислоты комплекс **38** разлагается до металлического палладия в соответствии с уравнением



Анализ кинетических данных позволил сделать вывод, что механизм реакции включает многократное чередование следующих циклов: внедрение CO по связи Pd—OAc, элиминирование CO₂ с образованием ацильного фрагмента, выделение Ac₂O и образование связи Pd—Pd. В целом процесс протекает путем восстановительной конденсации кластеров палладия.^{124, 140}

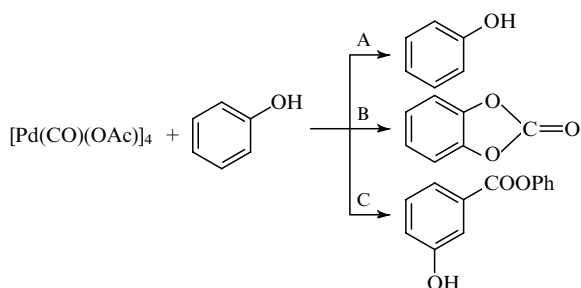
Можно предположить, что взаимодействие **38** и воды, описываемое уравнением



также происходит по механизму восстановительной конденсации.

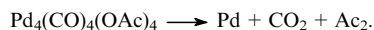
Реакция **38** с алифатическими спиртами C₁—C₃ протекает одновременно по нескольким маршрутам с образованием CO₂ и диалкилкарбонатов — продуктов окисления координированных молекул CO, а также карбонильных соединений, возникающих за счет окисления соответствующих спиртов. Обнаружено, что в результате реакции с этанолом появляются как диалкилкарбонаты, так и карбонильные соединения — ацетальдегид и его ацетали. В случае изопропанола образуются диалкилкарбонат и карбонильные соединения. Реакция кластера **38** с метанолом приводит к образованию только метилацетата. Показано,^{141, 142} что реакции **38** со спиртами протекают по нескольким маршрутам с образованием в качестве интермедиатов карбонильных L_nM(CO), алкоксильных L_nMOR, карбалкоксильных L_nMCOOR и ацильных L_nMC(O)R производных палладия.

При взаимодействии **38** с фенолом¹⁴³ также наблюдаются превращения по трем маршрутам, приводящим к образованию фенилацетата, дифенилкарбоната и фенилсалицилата (направления А, В и С).

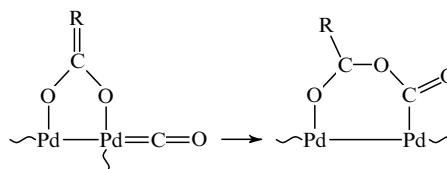


в. Окисление координированных CO-групп в карбонилкарбоксилатных комплексах

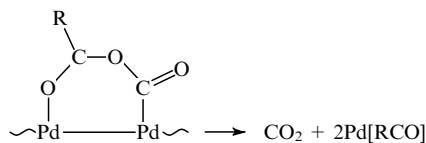
Термический распад карбонильных комплексов приводит, как правило, к элиминированию оксида углерода. Термолиз карбонилкарбоксилатных кластеров протекает принципиально другим путем. Обнаружено, что при термолизе кластеров в отсутствие кислорода происходит внутрисферное окисление нейтральных лигандов с образованием CO₂. В реакции осуществляется перенос атома кислорода от карбоксилатной группы к карбонильной, т.е. ацетатная группа выступает в качестве донора кислорода (окислителя)^{124, 144, 145}



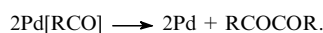
Представленный окислительно-восстановительный процесс, в котором оксид углерода окисляется за счет кислорода координированных карбоксилатных групп, включает, по-видимому, внедрение CO по связи металл—кислород с образованием нестабильного интермедиата



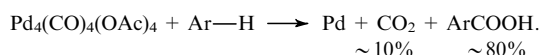
Разложение интермедиата приводит к элиминированию CO₂ и образованию восстановленных форм палладия и координированных ацильных групп.



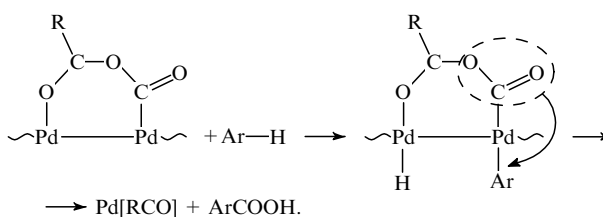
Рекомбинация двух ацильных лигандов, связанных с остовом кластера, дает диацил



Если термолиз карбонилкарбоксилатных кластеров проводить в растворе бензола или толуола, то основным продуктом окисления координированных молекул CO является не CO₂, а арилкарбоновая кислота



Можно полагать, что одновременно с переносом атома кислорода от карбоксилата к CO происходит окислительное присоединение молекулы арена к палладиевому остову с разрывом связи H—Ar, за которым следует внедрение CO₂ по связи Pd—C_{арил}



Реакция внутрисферного переноса атома кислорода от карбоксилатной группы к нейтральной карбонильной группам носит довольно общий характер. В эту реакцию способны вступать комплексы, содержащие в качестве лигандов карбоксилатные группы как с сильными донорными заместителями при карбоксилатной группе (ацетат CH₃COO, пивалат (CH₃)₃COO), так и с сильными акцепторными заместителями (трифторацетат CF₃COO и монохлорацетат CH₂ClCOO). Возникающий в результате реакции CO₂, координированный при атомах палладия распадающегося кластера, проявляет необычные свойства и способен внедриться по связи C—H ароматических соединений.

Резюмируя данные по синтезу, строению и реакционной способности карбонильных комплексов Pd(+1), следует отметить, что их значительно меньше, чем карбонильных комплексов Pd(0).

Все комплексы Pd(+1) содержат четное число атомов металла—2 или 4. Поскольку основным структурным элементом полимерных карбонилгалогенидов является частица [X—Pd(μ-CO)₂Pd—X] и связь металл—металл между такими частицами отсутствует, представляется правомерным рас-

смагивать их как биядерные. Комплексы большей ядерности для Pd(+1) не описаны. Все карбонильные комплексы Pd(+1) диамагнитны, и спаривание электронов у двух атомов металла, имеющих электронную конфигурацию d^9 , происходит либо за счет образования связи металл–металл (с расстоянием Pd–Pd, равным $\sim 2.7 \text{ \AA}$), либо путем образования трехцентровой четырехэлектронной связи, включающей два атома палладия и один атом углерода мостикового карбонильного лиганда.

В комплексах, содержащих только карбонильные и галогенидные, карбоксилатные или фторсульфатные лиганды, расстояние Pd–Pd близко к $2.7 \text{ \AA}$, а частота валентных колебаний $\mu\text{-CO}$ -группы находится в интервале от 1900 до 2000 см^{-1} . Эти комплексы, будучи относительно устойчивыми к термическому распаду довольно чувствительны к действию кислородсодержащих нуклеофилов и под действием, например, воды или низших алифатических спиртов разлагаются с образованием металлического палладия.

Введение в комплексы n -донорных лигандов приводит, как правило, к увеличению расстояния металл–металл во фрагменте Pd($\mu\text{-CO}$)Pd и понижению частоты валентных колебаний $\mu\text{-CO}$ -группы. Одновременно повышается устойчивость этих комплексов к восстановительному распаду при действии нуклеофильных реагентов, и некоторые из них, например $[\text{Pd}_4(\text{CO})_2\text{Phen}_4](\text{OAc})_4$ или $[\text{Pd}(\mu\text{-dmpm})\text{Cl}]_2(\mu\text{-CO})$, хорошо растворяются и устойчивы даже в водных растворах.

Реакционная способность карбониллов Pd(+1), в отличие от карбониллов Pd(0), не ограничена лишь реакциями замещения лигандов и изучена гораздо полнее. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют окислительно-восстановительные превращения карбонилкарбоксилатных кластеров. В первую очередь — это реакция внутримолекулярного переноса атома кислорода от карбоксилатных лигандов к координированной карбонильной группе. Эта реакция может служить моделью целого ряда окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием CO и катализируемых соединениями палладия.

V. Карбонильные комплексы палладия(+2)

В настоящее время синтезировано и надежно охарактеризовано значительно меньше комплексов Pd(+2) с карбонильными лигандами, чем карбониллов палладия, содержащих металл в более низких степенях окисления. Вероятно, это можно объяснить в первую очередь ярко выраженной тенденцией к восстановлению Pd(+2) оксидом углерода и, как следствие, высокой лабильностью карбониллов Pd(+2) в среде протондонорных основных растворителей.

1. Бинарные карбонилы

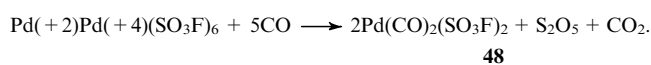
Первые работы в области химии карбониллов Pd(+2) датированы еще прошлым веком,⁶ однако достаточно определенные заключения о строении карбонильных комплексов Pd(+2) сделаны на основании работ последних трех–пяти лет. В этих работах ключевые соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. В первую очередь это относится к бинарным катионным карбонилам.

Совсем недавно ряд бинарных катионных карбониллов был получен в сильных протонных кислотах (HSO_3F) или суперкислотах ($\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$).^{146, 147} В твердом виде карбонильные катионы стабилизированы очень слабо основными анионами SO_3F^- или $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Это однозарядные линейные катионы $[\text{M}(\text{CO})_n]^+$, $\text{M} = \text{Au}$ или Ag , $n = 1$ или 2 ,^{148–150} $\text{M} = \text{Hg}$, $n = 1$,¹⁵¹ либо плоско-квадратные катионы $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$, $\text{M} = \text{Pd}$ (**46**) или Pt (**47**).^{152, 153}

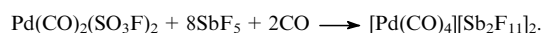
Комплексы **46** и **47** получали в результате восстановительного карбонилирования $[\text{Pd}(\text{SO}_3\text{F})_3]_2$ или $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$ соот-

ветственно и последующего сольволиза образующегося нейтрального комплекса в жидком фториде сурьмы(+5).

При действии CO ($P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ атм}$, 25°C) на твердую соль, содержащую Pd(+2) и Pd(+4), получается $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ в соответствии с уравнением



По данным ИК-спектроскопии, при проведении реакции в отсутствие растворителя комплекс **48** образуется исключительно в виде *цис*-изомера. Если же использовать фторсульфовую кислоту HSO_3F в качестве растворителя, то образуется смесь изомеров. В жидком фториде сурьмы в присутствии свободного оксида углерода ($P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ атм}$, $60–80^\circ\text{C}$) комплекс **48** превращается в $[\text{Pd}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ в соответствии с уравнением



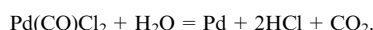
Комплекс **47** — платиновый аналог **46** — получали таким же образом. Комплексы **46** и **47**, выделенные в виде белого порошка, термически довольно устойчивы (начинают разлагаться при 155 и 200°C соответственно), однако чрезвычайно чувствительны к действию влаги. Значение частот валентных колебаний CO-групп в обоих комплексах очень велико (2259 см^{-1} для **46** и 2261 см^{-1} для **47**), приблизительно на 120 см^{-1} выше, чем для свободного оксида углерода. Эти данные позволяют предположить, что в рассматриваемых соединениях, так же как и в нейтральных и анионных карбонилгалогенидах двухвалентного палладия, σ -донорные свойства CO-группы значительно преобладают над ее π -акцепторными свойствами.

Фторсульфат бис(карбонил)палладия (**48**) (предшественник **46**) был получен¹⁵⁴ в виде достаточно термически устойчивого желтого вещества (температура разложения 117°C). Комплекс **48** — первый пример термически стабильного соединения, в котором при одном атоме Pd(+2) координированы два монодентатных карбонила. Два других комплекса типа $\text{Pd}(\text{CO})_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ или C_6Cl_5),¹⁵⁵ где при одном атоме палладия координированы два концевых карбонила, значительно менее устойчивы и начинают разлагаться уже при температуре ниже -30°C . Вероятно, фторсульфатная группа в комплексе **48**, обладающая ярко выраженной электрооттягивающей способностью, повышает акцепторные свойства атома металла. Частота валентных колебаний CO-группы 2218 см^{-1} — рекордно высокая среди наблюдаемых для всех известных нейтральных карбонильных комплексов платиновых металлов.

Комплекс **48** — первый пример структурно охарактеризованного нейтрального карбонила палладия.¹⁵⁶ Кристаллы *цис*-изомера **48**, пригодные для РСА, были получены при медленной перекристаллизации комплекса из его насыщенного раствора во фторсульфоновой кислоте. Атом палладия в молекуле **48** окружен двумя *цис*-расположенными концевыми карбонильными группами и монодентатными фторсульфатными группами, находящимися в углах плоского квадрата. Связь C–O довольно короткая ($1.106 \text{ \AA}$), что хорошо согласуется с высоким значением ν_{CO} в ИК-спектрах и с заключением об отсутствии или, по крайней мере, сильно уменьшении обратного π -донирования с металла на карбонильную группу. Отмечено слабое взаимодействие некоординированных атомов кислорода с атомом углерода карбонильной группы (расстояние C–O составляет $2.819–3.172 \text{ \AA}$). Вероятно, в отсутствие обратного π -донирования вторичные контакты с участием электрофильного атома углерода CO-группы как акцептора электронов в некоторой степени способствуют компенсации заряда и оказывают стабилизирующее влияние на всю молекулу.

2. Нейтральные и анионные карбонилгалогениды палладия(+2)

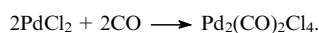
Синтез трех карбонильных производных палладия состава $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CO}$, $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CO})_2$ и $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CO})_3$ при взаимодействии твердого PdCl с оксидом углерода при 260°C , описанный в работе⁶, в дальнейшем воспроизвести не удалось. Маншо¹⁵⁷ показал, что комплексы такого состава в действительности образует платина, присутствующая в качестве примеси в исходной соли палладия. Однако один из этих комплексов получили из чистого хлорида палладия. При 20°C из твердого PdCl_2 и оксида углерода, тщательно очищенного от паров воды и насыщенного парами безводного метанола, а также из суспензии PdCl_2 в безводном метаноле при действии сухого оксида углерода был получен¹⁵⁸ карбонил двухвалентного палладия состава $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$, весьма неустойчивый к действию влаги воздуха



Аналогичный комплекс состава $\text{Pd}(\text{CO})\text{Br}_2$ получен при взаимодействии PdBr_2 и оксида углерода, насыщенного парами метанола, а также при действии оксида углерода на суспензию K_2PdBr_4 в диоксане, содержащем 0.5–2.0% H_2O . В безводном диоксане карбонилирование бромидных комплексов $\text{Pd}(+2)$ не происходит.^{96,158} Полагают,¹⁵⁸ что указанные карбонилгалогениды $\text{Pd}(+2)$ димерны, а в растворе, содержащем избыточное количество галогенид-ионов, присутствуют также анионы $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}_3]^-$. В этих анионных комплексах, выделенных в виде соли с катионом тетрабутил-аммония,¹⁵⁹ молекула CO , возможно, связана как монодентатный лиганд, подобно олефину в π -комплексе типа соли Цейзе.

Вначале перечисленные выше комплексы (как нейтральные, так и анионные) были охарактеризованы недостаточно полно и сведения об их строении носили предположительный характер. Однако позднее строение аналогов этих соединений было установлено достаточно определенно.

Так, в результате карбонилирования PdCl_2 в тионилхлориде в довольно жестких условиях ($P_{\text{CO}} = 50$ атм, 120°C) получен¹⁶⁰ $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ (**49**)



При взаимодействии $\text{NH}_2\text{Et}_2\text{Cl}$ и **49** в растворе CH_2Cl_2 образуется анионный комплекс $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_3]$ (**50**). Комплексы **49** и **50** охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2167 \text{ см}^{-1}$ для **49** и 2141 см^{-1} для **50**).

Комплекс **49** устойчив только в атмосфере CO , в отсутствие CO он разлагается. Концевые CO -группы легко замещаются третичными фосфинами, образуя сначала $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$, а затем — *trans*- $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Полагают, что комплекс **49** является димером с двумя хлоридными мостиками; два концевых карбонильных лиганда *trans*-расположены относительно оси металл–металл. Именно такое строение имеет платиновый аналог состава $\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{I}_4$, выделенный в кристаллическом виде и охарактеризованный данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2122 \text{ см}^{-1}$) и РСА.¹⁶¹ Это димер с несвязывающим расстоянием металл–металл, двумя мостиковыми иодидными лигандами и двумя *trans*-расположенными концевыми карбонильными группами.

Возможно, что близкое строение (но с карбонильными, а не галогенидными мостиками) имеет комплекс, которому авторы приписывают состав $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_2\text{-полимер})$. Комплекс получали¹⁶² карбонилированием соответствующего бензонитрильного производного, «пришитого» к полимерной подложке через фосфидный мостик. В ИК-спектре комплекса найдены полосы валентных колебаний CO -группы в области $1944\text{--}1964 \text{ см}^{-1}$, указывающие на то, что эти группы мостиковые.

На основании спектроскопических данных для аниона комплекса **50** была предложена структура, в которой атом металла имеет плоско-квадратное окружение (три атома хлора и один атом углерода концевой карбонильной лиганда). Оказалось, что именно такое строение имеет анион соли $(\text{Bu}_4\text{N})^+[\text{Pd}(\text{CO})\text{Br}_3]^-$ (**51**). Комплекс **51** получен в результате действия CO ($P_{\text{CO}} = 1$ атм) на раствор $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PdBr}_3)$ в тетрахлорэтаноле.¹⁶³

В процессе карбонилирования PdBr_2 ($P_{\text{CO}} > 70$ атм) образуется $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Br}_4$, который, судя по ИК-спектрам ($\nu_{\text{CO}} = 2148 \text{ см}^{-1}$), построен аналогично комплексу **49**. Иодидный аналог **49** получить не удалось. Однако действие CO на раствор PdI_2 в толуоле в присутствии стехиометрических количеств I^- приводит к $[\text{Pd}(\text{CO})\text{I}_3]^-$. Последний выделен в виде соли с $(\text{Bu}_4\text{N})^+$ и охарактеризован данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2015 \text{ см}^{-1}$).

Согласно результатам РСА для комплексов **50** и **51**, атомы палладия в анионах $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Br}_3]^-$ имеют плоско-квадратное окружение с обычными расстояниями $\text{Pd}—\text{C}_{\text{CO}}$ ($1.87 \text{ \AA}$ для обоих анионов) и $\text{C}—\text{O}$ (1.10 и $1.11 \text{ \AA}$ соответственно). Устойчивость карбонилгалогенидных комплексов палладия (как нейтральных, так и анионных) уменьшается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.¹⁶³

Изучение кинетики обмена карбониллов в карбонилгалогенидах между $[\text{M}^{(13)\text{CO}}\text{X}_3]^-$ и ^{12}CO (ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопия) показало, что карбонильные лиганды в этих комплексах связаны довольно прочно и скорость обмена карбониллов почти на шесть порядков ниже, чем скорость обмена этилена в аналогичных этиленовых π -комплексах.¹⁶⁴

В работе¹⁶³ изучено образование комплекса **49** в тионилхлориде и определены термодинамические константы процесса, что позволило оценить энергию связи $\text{Pd}—\text{CO}$ ($\sim 24 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). На основании анализа термодинамических и спектроскопических данных сделан вывод^{155,165} что в карбонилах палладия вклад обратного π -донирования с металла на лиганд незначителен и прочность связи $\text{Pd}—\text{CO}$ определяется почти исключительно σ -донорной способностью карбонильного лиганда.

Этот вывод представляется достаточно обоснованным для нейтральных и анионных карбонилгалогенидов $\text{Pd}(+2)$, однако вопрос о вкладе σ -донорного и π -акцепторного взаимодействий в палладийорганических соединениях с карбонильными лигандами (см. ниже) нуждается в дополнительном обсуждении.

По спектроскопическим данным можно судить о вкладе того или иного вида связывания карбонильных лигандов.²⁹ Преобладание σ -донорных свойств над π -акцепторными в молекуле координированного монооксида углерода приводит к тому, что частота валентных колебаний CO -группы становится выше, чем в свободном CO , а химический сдвиг атома углерода в спектрах ЯМР ^{13}C обнаруживается при $\delta = 120\text{--}130$ м.д., в отличие от $190\text{--}220$ м.д. для классических карбониллов.

3. Карбонилгалогениды палладия(+2), содержащие дополнительные стабилизирующие лиганды

Карбонилгалогенидные комплексы $\text{Pd}(+2)$ с дополнительными стабилизирующими лигандами были получены как в нейтральной, так и в ионной форме. Например, в реакции CO с суспензией фторбората $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_3\text{P})_4]^{2+}$ в хлороформе получен сравнительно устойчивый в атмосфере CO катионный комплекс $[\text{PdCl}(\text{CO})(\text{Et}_3\text{P})_2][\text{BF}_4]$, охарактеризованный данными элементного анализа и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2140 \text{ см}^{-1}$). В отсутствие CO в газовой фазе над комплексом выделяется молекула оксида углерода и вновь образуется исходный комплекс.^{166,167} В данном случае разумно предположить, что группы CO являются концевыми, если атом палладия, как и в большинстве других комплексов $\text{Pd}(+2)$, содержит в координационной сфере

четыре лиганда. Для комплексного аниона $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]^-$, выделенного¹⁶⁸ в виде соли с NEt_4^+ , частота ν_{CO} равна 2054 см^{-1} .

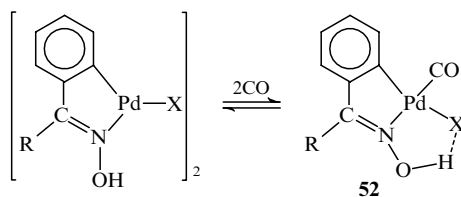
Нейтральные комплексы $\text{Pd}(\text{CO})(\text{L})\text{Cl}_2$, где L — диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид, диэтилсульфид, получены^{169,170} при карбонилировании $[\text{PdLCl}_2]_2$. Авторы приписывают этим соединениям мономерное строение, однако на основании данных ИК-спектров ($\nu_{\text{CO}} = 1927\text{--}1977 \text{ см}^{-1}$) можно полагать, что комплексы как минимум биядерные и содержат мостиковые СО-группы.

Вероятно, так же как минимум димерным должен быть комплекс $\text{Pd}(\text{PhN}=\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{CO})$, полученный¹⁷¹ при взаимодействии СО и $\text{Pd}(\text{PhN}=\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PhCN})$. Частота валентных колебаний СО-группы в комплексе равна 1900 см^{-1} , что определенно указывает на мостиковую координацию лиганда.

К сожалению, ни один из комплексов этого типа не охарактеризован данными РСА.

4. Палладийорганические соединения, содержащие карбонильные лиганды

Примером соединений $\text{Pd}(+2)$, содержащих как карбонильный лиганд, так и палладийорганическую группировку с σ -связью $\text{Pd}-\text{C}$, можно считать комплексы, полученные при взаимодействии оксида углерода и димерных комплексов палладия, содержащих оксимные лиганды¹⁷²



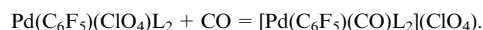
R = Ph, Me, H.

Комплексы типа **52** выделены в твердом виде и охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2108\text{--}2136 \text{ см}^{-1}$).

Димерные комплексы, содержащие палладийорганическую группировку с σ -связью $\text{Pd}-\text{C}$, оказались удобными предшественниками для получения гетероядерных соединений.¹⁷³ Так, циклопалладированные димеры с общей формулой $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{Cl}]_2$ ($\text{C}-\text{N}$ = диметилбензиламин (dmба), 2-(диметиламино)толуол (dmat), 8-метилхинолин (8-mq)) реагируют с анионными карбонилметаллатами M^- ($\text{M}^- = [\text{Co}(\text{CO})_4]^-, [\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-, [\text{M}(\text{CO})_3\text{Cr}]^-$, где M = Cr, Mo, W), причем карбонилметаллаты замещают один из мостиковых хлоридных лигандов, образуя при этом гетерометаллические комплексы состава $(\text{C}-\text{N})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-M})\text{Pd}(\text{C}-\text{N})$ (**53**). Строение **53a** ($\text{C}-\text{N}$ = dmба, $\text{M}^- = [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$) и **53b** ($\text{C}-\text{N}$ = dmба, $\text{M}^- = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cr}^-$) изучено методом РСА. В обеих молекулах атомы палладия находятся на расстоянии, превышающем сумму ковалентных радиусов ($3.442 \text{ \AA}$ для **53a** и $3.241 \text{ \AA}$ для **53b**). В комплексе **53a** атом Со связан с двумя атомами Pd, две карбонильные группы являются мостиками по связям $\text{Pd}-\text{Co}$, а две другие — координированы терминально на атоме кобальта. В комплексе **53b**, имеющем аналогичный металлоостов, из трех карбонильных лигандов два являются мостиками по связям $\text{Pd}-\text{Mo}$, а третий координирован по μ_3 -типу на металлотреугольнике Pd_2Mo .

Другой тип палладийорганических карбонильных комплексов был синтезирован¹⁷⁴ в результате замещения лигандов при действии СО ($P = 1 \text{ атм}$, 0°C , толуол, хлороформ

или ацетон) в комплексах типа $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{ClO}_4)\text{L}_2$, где L = Dipy, Phen, тетраэтилендиамин или 2PR_3



Сведения о строении комплексов такого типа также ограничены результатами элементного анализа, электропроводности растворов и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2132\text{--}2160 \text{ см}^{-1}$). Структурные данные для комплексов отсутствуют, однако значения ν_{CO} в ИК-спектрах однозначно указывают на терминальную координацию карбонила.

При взаимодействии $[\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2[\text{Pd}(\text{R})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ и оксида углерода ($P_{\text{CO}} = 1 \text{ атм}$, 20°C , CH_2Cl_2) в работе¹⁷⁵ получены комплексы состава $[\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{Pd}(\text{R})\text{Cl}_2(\text{CO})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}-2, \text{NO}_2-6$ (**54**), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-2,4,6$ (**55**)). Эти комплексы устойчивы в твердом виде, но в растворе элиминируют СО, возвращаясь в исходное состояние. ИК-Спектры обоих комплексов содержат полосы, характерные для концевых СО-групп (2100 см^{-1} для **54** и 2115 см^{-1} для **55**). Значения ν_{CO} ниже, чем в катионном $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})\text{L}_2]^+$ ($2132\text{--}2163 \text{ см}^{-1}$)¹⁷⁴ или нейтральном $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2]$ ($2152\text{--}2186 \text{ см}^{-1}$)¹⁵⁵ комплексах, но выше, чем ν_{CO} в карбонильных комплексах палладия, содержащих металл в низших степенях окисления (например, для $\text{Pd}(\text{CO})_n$ при $n = 4, 3, 2$ $\nu_{\text{CO}} = 2060, 2044$ и 2050 см^{-1} соответственно³³). Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии «классического» обратного π -донирования в комплексах **54** и **55**.

Строение комплекса **54** изучено методом РСА. В анионе атом палладия имеет плоско-квадратное окружение, представленное двумя *цис*-расположенными атомами хлора, углерода концевой карбонильной группы ($\text{Pd}-\text{C} 1.853 \text{ \AA}$, угол $\text{Pd}-\text{C}-\text{O} 175.4^\circ$) и 2-метил-6-нитрофенильного лиганда. Расстояние $\text{C}-\text{O}$, равное $1.145 \text{ \AA}$, обычно для концевых карбонильных групп.

Суммируя приведенные данные по строению карбонильных комплексов $\text{Pd}(+2)$, следует отметить, что все надежно охарактеризованные гомоядерные комплексы (табл. 4) являются мономерами с концевыми СО-группами. В комплексах, содержащих, помимо концевого карбонила, галогениды и алкильные лиганды (№2–№5, табл. 4) прочность связи $\text{Pd}-\text{C}_{\text{CO}}$ мала, что обуславливает низкую термическую стабильность карбониллов. Наличие в комплексе $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ (№1, табл. 4) фторсульфатной группы, обладающей сильными электрооттягивающими свойствами, приводит к увеличению акцепторной способности атома палладия. Следствием такого увеличения является, с одной стороны, упрочнение связей $\text{Pd}-\text{C}_{\text{CO}}$, выражающееся в необычайно высокой для комплексов палладия с концевой карбонильной группой термической устойчивости, и, с другой стороны, — чрезвычайно высокое значение частот валентных колебаний СО-группы.

В комплексах $\text{Pd}(+2)$, в которых атом металла имеет электронную конфигурацию d^8 и значительно меньшую возможность донировать π -электроны металла на соответствующие орбитали молекулы СО, чем в комплексах $\text{Pd}(0)$ и $\text{Pd}(+1)$, наблюдалось усиление σ -донорных свойств карбонила. Усиление σ -донорных и ослабление π -акцепторных свойств карбонильного лиганда сопровождается увеличением частот валентных колебаний СО-группы (см. табл. 4).

VI. Карбонильные комплексы палладия, содержащие металл в дробных степенях окисления

Появление необычных или «промежуточных», в том числе и нецелочисленных, степеней окисления переходных металлов связано с развитием химии полиядерных соединений, особенно химии кластеров.

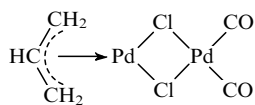
Таблица 4. Карбонильные комплексы Pd(+2), охарактеризованные методом PCA.

№ пп	Комплекс	Число СО-групп, связанных с Pd	Координационная мода СО-групп	ν_{CO} , см^{-1}	Длина связи Pd—C _{карбонил}	Длина связи C—O	Геометрическое окружение атома Pd	Ссылки
1	$\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$	2	η	2218 ^a	1.94	1.106	<i>цис</i> -Конфигурация, плоский квадрат	152, 153
2	$(\text{NH}_2\text{Et})_2[\text{PdCl}_3(\text{CO})]$	1	η	2141	1.87	1.100	Плоский квадрат	160
3	$(\text{Bu}^i_3\text{N})[\text{PdCl}_3(\text{CO})]$	1	η	2132	1.87	1.100	То же	163
4	$(\text{Bu}^i_3\text{N})[\text{PdBr}_3(\text{CO})]$	1	η		1.87	1.110	»	163
5	$[\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]\{\text{Pd}(\text{R})\text{Cl}_2(\text{CO})\}$	1	η	2100	1.853	1.145	»	175
6	$\text{dm}ba\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-M}')\text{Pd}dm\text{ba}$ ($[\text{M}'] = [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$)	2	η (на атоме Co) μ (по связям Pd—Co)	2018 1963 1880 1860	2.17 2.13	1.150 1.140	Искаженный квадрат (без учета связи Pd—Co)	173
7	$\text{dm}ba\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-M}')\text{Pd}dm\text{ba}$ ($[\text{M}'] = [\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$)	2	μ (по связям Pd—Mo) μ_3 (на треугольнике Pd_2Mo)	1844 1770 239	2.28 2.20 2.39	1.150 1.140 1.130	Искаженный октаэдр (без учета связи Pd—Pd)	173

^a Для свободного оксида углерода $\nu_{\text{CO}} = 2140 \text{ см}^{-1}$.

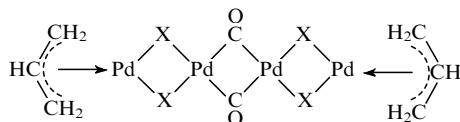
1. Синтез и строение кластеров, содержащих металл в дробной формальной степени окисления

Первым карбонилем палладия, в котором формальная степень окисления атома металла оказалась нецелочисленной, следует, вероятно, считать π -аллил-бис(карбонилхлорид-палладий) состава $\pi\text{-C}_3\text{H}_5[\text{PdCl}(\text{CO})]_2$ (**56**), описанный еще в 1964 г.¹⁷⁶ Авторы предложили состав комплекса, где на два атома палладия приходится три однозарядных ацидолиганда; ФСО металла в комплексе равна +1.5. Комплекс получали, пропуская оксид углерода через смесь раствора PdCl_2 и HCl в метаноле, в которой суспендирован π -аллилпалладийхлорид. В ИК-спектре образовавшегося ярко-желтого осадка, не растворяющегося в обычных органических растворителях, содержалась интенсивная полоса при 1940 см^{-1} , которую авторы приписали валентным колебаниям концевой СО-группы. Отсутствие полос в области $360\text{--}286 \text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний связи Pd—Cl, привело к заключению о мостиковой координации хлоридных лигандов. Предложено следующее строение комплекса **56**:



Однако истинное строение **56** несколько сложнее. Исходя из современных данных о строении карбониллов палладия, можно полагать, что карбонильные группы в этом соединении, как и хлоридные лиганды, являются мостиками. Не исключена также мостиковая координация аллильных лигандов.

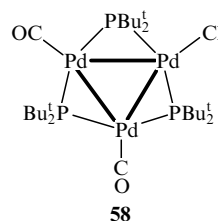
Похожие комплексы состава $\pi\text{-C}_3\text{H}_5[\text{PdX}]_2(\text{CO})$ (**57**), где $\text{X} = \text{Cl}$ или Br , были получены при пропускании оксида углерода через метанольный раствор π -аллилпалладийхлорида.⁸⁹ Авторы полагают, что образовавшиеся соединения являются тетрамерами, в которых чередуются мостиковые галогенидные и полумостиковые карбонильные группы



$\nu_{\text{CO}} = 1937 \text{ см}^{-1}$ (для $\text{X} = \text{Cl}$), $\nu_{\text{CO}} = 1929 \text{ см}^{-1}$ (для $\text{X} = \text{Br}$).

Наличие трех однозарядных ацидолигандов в молекуле, содержащей два атома металла, позволяет приписать палладию формальную степень окисления, равную +1.5. К сожалению, в обоих случаях вещества были охарактеризованы только данными элементного анализа и ИК-спектроскопии, поэтому интерпретация их строения не представляется достаточно надежной. Однако безусловно надежным представляется факт наличия в этих соединениях мостиковых карбонильных групп. Кроме того, данные о магнитных свойствах комплексов **56** и **57** могли бы оказаться полезными при интерпретации их строения. Так, если предлагаемые формулы верны, то комплекс **56** должен быть парамагнитен, а комплекс **57** — диамагнитен.

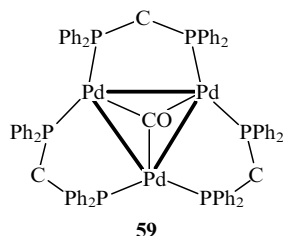
Более полно и достоверно охарактеризованы синтезированные позднее трехъядерные карбонильные кластеры. Так, при взаимодействии LiPBu_2^t и полимерного карбонилхлорида $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ в ТГФ при -78°C получен (наряду с другими продуктами) кластер $\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}_2^t)_3(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**58**), в котором металл имеет формальную степень окисления +1.33.¹⁷⁷



В комплексе **58**, согласно данным PCA, атомы палладия образуют треугольник с расстояниями Pd—Pd от 2.949 до 3.000 Å, что свидетельствует о слабом взаимодействии металл—металл. Все фосфидные группы являются мостиками по связям Pd—Pd, а один хлоридный и два карбонильных лиганда — концевые. Относительно невысокое значение частоты валентных колебаний концевых СО-групп (две полосы в ИК-спектре при 2035 и 2030 см^{-1}) по сравнению с ν_{CO} в моноядерных комплексах (обычно выше 2100 см^{-1}) обусловлено наличием фосфидных частиц, богатых электронами.

Другой тип карбонильных трехъядерных кластеров, представляющих собой дикатион $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ (**59**), впервые описан в работах^{178, 179} и подробно охарактеризован в статье¹⁸⁰. Кластер **59** получен в реакции $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и dppm с оксидом углерода ($P_{\text{CO}} = 1 \text{ атм}$) в водно-ацетоновом растворе, содержащем избыток трифторуксусной кислоты, и

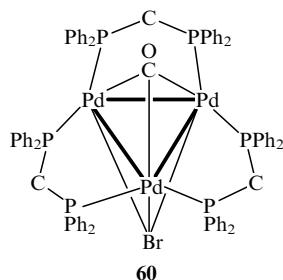
выделен в виде соли с CF_3COO^- (**59a**). При взаимодействии **59a** и избытка $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$ образуется $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3](\text{PF}_6)_2$ (**59b**). Комплексы **59** охарактеризованы данными ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1820 \text{ см}^{-1}$) и РСА. В катионе атомы палладия образуют треугольник (стороны Pd-Pd равны 2.576, 2.607, 2.610 Å), по сторонам которого симметрично координированы дифосфиновые мостики, а карбонильная группа связана со всеми тремя атомами металла (расстояние Pd-C составляет от 2.09 до 2.18 Å).



59

В кластерах типа **59**, содержащих только нейтральные лиганды, на три атома металла приходится два положительных заряда и, следовательно, FCO каждого атома палладия равна +0.67.

Взаимодействие галогенидов или трифторацетат-аниона с дикатионом **59** протекает обратимо, без изменения FCO атомов металла, и приводит к образованию $[\text{Pd}_3(\text{X})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^+$ (**60**, $\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}$, Cl , Br , I). Установлено, что способность к координации уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CF}_3\text{COO}$ и каждый последующий лиганд способен количественно замещаться предыдущим.^{181, 182}



60

Кластеры **60** выделены в виде соли с CF_3COO^- и охарактеризованы данными РСА при $\text{X} = \text{I}$ (см.¹⁸⁰) и Cl (см.¹⁸¹). В обоих случаях анионный лиганд X координирован по μ_3 -типу на стороне треугольника Pd_3 , обратной стороне координации $\mu_3\text{-CO}$ -группы.

Следует отметить, что расстояния Pd-X в группах $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-X})$ довольно велики (Pd-X равно 2.741–3.161 Å для $\text{X} = \text{Cl}$ и 2.951–3.083 Å для $\text{X} = \text{I}$) и на основании рентгено-

структурных данных нельзя сделать однозначный вывод о вхождении X в координационную сферу кластера. Однако результаты исследования молярной электропроводности растворов кластеров, изучения спектров в видимой области при титровании раствора кластера раствором KX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) показали, что анионный лиганд входит в координационную сферу палладиевого кластера и вклад ковалентной составляющей в образование связи Pd-X значительно превышает вклад ионной составляющей.

Механизм образования кластеров **59** и **60** изучен¹⁸² методом ЯМР ^{31}P . ЯМР-Мониторинг реакционного раствора, содержащего первоначально $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, dppm и CO в смеси ацетон/ $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$, позволил идентифицировать образование комплексов состава $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{dppm})$ (**61**), $\text{Pd}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-dppm})_2$ (**62**), $\text{Pd}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2$ (**63**) и $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CF}_3\text{COO})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3](\text{CF}_3\text{COO})$ (**64**). Есть основания полагать, что первоначально образуется короткоживущий комплекс $\text{Pd}(0)$ с дифосфином, который реагирует с комплексом **61** с образованием соединения **62** или **63**. Последующая реакция комплекса $\text{Pd}(0)$, содержащего бис(дифенилфосфино)метан, с соединениями **62** или **63** приводит к появлению $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^+$ (**60**, $\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}$). Можно условно считать, что два атома палладия в основании треугольника, связанные укороченной связью Pd-Pd (2.567 Å), имеют FCO , равную +1. Тогда третий атом металла (в вершине треугольника) имеет нулевую FCO . Впрочем, такое рассмотрение следует считать сильным упрощением, которое используется лишь для наглядного представления более сложной ситуации. Мостиковый галогенидный лиганд во внутренней координационной сфере комплекса **60** легко замещается на другой галогенид при взаимодействии его с KX в ацетоне.

Карбонильные комплексы палладия с нецелочисленным значением FCO металла немногочисленны, не отличаются структурным многообразием и (из числа надежно охарактеризованных) представлены только кластерами с треугольным металлоостовом (табл. 5). Если в кластерах **59** и **60**, где каждый атом металла имеет FCO , равную +0.67, расстояния Pd-Pd довольно короткие (2.58–2.61 Å) и свидетельствуют о наличии прямого взаимодействия металл–металл, то в кластере **58** (FCO металла равна +1.33) такое взаимодействие выражено слабее, что отражается на длинах связей металл–металл (2.95–3.00 Å).

К соединениям, в которых атом металла имеет нецелочисленное значение FCO , следует, по-видимому, отнести некоторые гетероядерные комплексы. Так, в восьмиядерном комплексе состава $\text{Na}_2\{\text{Pd}_4[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_4\}$ ¹³⁸ на четыре атома палладия (атомы палладия образуют квадрат со сторонами 2.675–2.691 Å) приходится два положительных заряда, т.е. FCO каждого атома палладия равна +0.5.

Таблица 5. Комплексы палладия, содержащие металл в дробных степенях окисления.

Соединение	FCO	Физико-химические методы анализа	ν_{CO} , см^{-1}	Металлоостов, расстояния Pd-Pd , Å	Ссылки
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5[\text{PdCl}(\text{CO})]_2$	+0.67	Элементный анализ, ИК-спектроскопия	1940		176
$\{\pi\text{-C}_3\text{H}_5[\text{PdX}]_2(\text{CO})\}_2$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$ или Br^-)	+1.5	То же	1937 ($\text{X} = \text{Cl}$) 1929 ($\text{X} = \text{Br}$)		89
$\text{Pd}_3(\mu\text{-Bu}^i\text{P})_3(\text{CO})_2\text{Cl}$	+1.33	Элементный анализ, ИК-спектроскопия, РСА	2035, 2030	Треугольник, 2.949–3.000	177
$[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{COO}^-$ или PF_6^-)	+0.67	Элементный анализ, ИК-спектроскопия, РСА, ЯМР ^{31}P	1820	Треугольник, 2.576, 2.607, 2.610	178, 179, 180
$[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{COO}^-$, Cl^- , Br^- , I^-)	+0.67	То же	1712 ($\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}$)	Треугольник, 2.584–2.603	181, 182
$[\text{Pd}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-CO})_2]\text{CF}_3\text{COO}$	+0.33	Элементный анализ, ИК-спектроскопия, РСА	1769	Треугольник 2.63	183

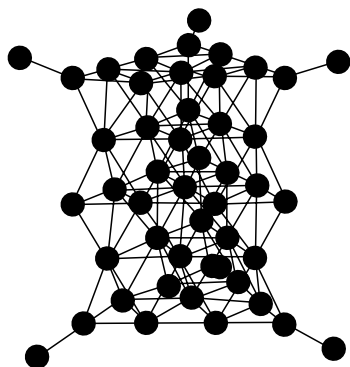


Рис. 10. Строение металлополиэдра гетерометаллического кластерного аниона $[\text{Pd}_{33}\text{Ni}_9(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_6]^{4-}$ по данным РСА.¹⁸⁴

Другой пример — анионный кластер $[\text{Pd}_6\text{Ru}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (64), полученный¹⁸³ при взаимодействии $[\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$ и $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$. В кластере атомы палладия образуют октаэдр, атомы рутения являются «шапками» на гранях октаэдра, а карбонильные лиганды имеют концевую (12 молекул) и мостиковую (6 молекул координированы по μ -типу и 6 — по μ_3 -типу) координацию. Если по аналогии с предыдущим кластером принять, что «шапочные» атомы рутения вместе с карбонильными лигандами представляют собой анионные карбонилметаллаты, то атомам палладия, образующим внутренний октаэдр, следует приписать формальный заряд, несколько превышающий +1, однако в принципе такая процедура не представляется достаточно правомерной.

Картина еще больше усложняется при увеличении числа атомов в кластере. Так, при взаимодействии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^-$ был получен¹⁸⁴ анионный кластер состава $[\text{Pd}_{33}\text{Ni}_9(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_6]^{4-}$, выделенный в виде соли с $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ и охарактеризованный методом РСА (рис. 10).

В кластере атомы металлов образуют пять треугольных слоев, причем вершины верхнего, нижнего и среднего треугольников занимают атомы никеля. Карбонильные лиганды (на рис. 10 не показаны) состоят из пяти концевых и 36 мостиковых групп, причем концевые карбонилы связаны с тремя атомами никеля среднего слоя и центральными атомами палладия верхнего и нижнего слоев.

2. Реакционная способность кластеров, содержащих металл в дробной формальной степени окисления

Реакционная способность обсуждаемых кластеров характеризуется двумя отличительными чертами: координационной ненасыщенностью кластеров (и, как следствие, их способностью координировать дополнительные лиганды) и способностью кластеров, содержащих атомы металла в низших степенях окисления, вступать в реакции окислительного присоединения.

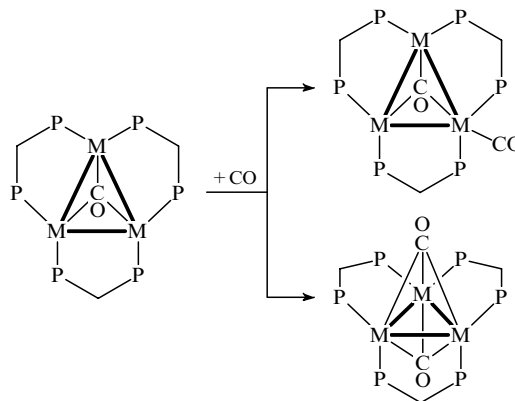
В наибольшей мере такие черты присущи кластерам типа 59 $[\text{M}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$, реакционная способность которых довольно подробно охарактеризована.

а. Координация дополнительных лигандов

Показано, что кластер 59 ($\text{M} = \text{Pd}$ или Pt) способен координировать двух- и четырехэлектронные донорные лиганды, причем вновь входящие лиганды могут быть как терминальными, так и мостиковыми на треугольнике M_3 или на сторонах этого треугольника и их координация оказывает значительное влияние на координацию карбонильного лиганда.

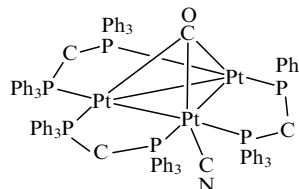
Поскольку кластер 59 и продукты его взаимодействия с различными реагентами значительно устойчивее в случае $\text{M} = \text{Pt}$, чем в случае $\text{M} = \text{Pd}$, авторам, как правило, удавалось достаточно надежно охарактеризовать платиносодержащие продукты, при этом комплексам палладия приписывали лишь аналогичные свойства и строение.

Так, на примере Pt -комплекса методом ЯМР на различных ядрах показано,¹⁸⁵ что 59 способен присоединять вторую молекулу CO с образованием двух изомеров: первый — с концевым и μ_3 -координированным карбонилами; второй — с двумя μ_3 -координированными карбонильными лигандами



Фосфины и фосфиты (L) в реакциях с 59 координируются монодентатно с образованием $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{L})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$. Координация карбонильной группы и дифосфинов при этом не изменяется.^{186, 187}

При действии цианид-иона на кластер 59 ($\text{M} = \text{Pd}$ или Pt) в ацетоновом растворе при -78°C и последующем нагреве раствора до комнатной температуры получается¹⁸⁸ аддукт $[\text{M}_3(\text{CN})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^+$. В таком аддукте, согласно данным РСА для $\text{M} = \text{Pt}$, цианидный лиганд связан с одним из атомов платины таким образом, что линия $\text{Pt}-\text{C}-\text{N}$ практически перпендикулярна плоскости треугольника Pt_3 .



Исследование поведения данного аддукта методом ЯМР ^{31}P в растворе при -90°C показало, что центральный лиганд быстро мигрирует вокруг треугольника Pt_3 . Эта миграция не сопровождается диссоциацией карбонильного или цианидного лиганда, а включает, по всей видимости, интермедиат с μ_3 -координированным цианид-ионом.

При взаимодействии кластера 59 ($\text{M} = \text{Pt}$) с изоцианидами RNC ¹⁸⁹ сначала координируется одна молекула изоцианида, затем к этому же атому металла присоединяется вторая. При координации второй молекулы изоцианида вытесняется молекула CO и образуется кластер $[\text{Pt}_3(\text{RNC})_2(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$.

Если молекула изоцианида содержит объемный радикал, его реакция с 59 протекает несколько иначе.¹⁹⁰ Так, при взаимодействии 59 ($\text{M} = \text{Pd}$) с $\text{XyN}=\text{C}$ ($\text{Xy} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$) образуется $[\text{Pd}_3(\text{XyNC})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ (64), в котором μ_3 -η-изоцианидный лиганд (согласно данным РСА) координирован над плоскостью Pd_3 . Кластер 64, содержащий 42 валентных электрона, обратимо присоединяет вторую молекулу изоцианида, образуя 44-электронный кластер $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CNXy})_2(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$. Реакция 59 ($\text{M} = \text{Pd}$) с 0.5 моля $1,4\text{-C}=\text{NC}_6\text{Me}_4\text{N}=\text{C}$ также приводит к замещению CO . При этом образуется катионный кластер $\{[\text{Pd}_3(\mu\text{-dppm})_3]_2(\text{CNC}_6\text{Me}_4\text{NC})\}^{4+}$ (65), выделенный в виде соли с

PF_6^- или CF_3COO^- . Рентгеноструктурный анализ показал, что в **65** диизоцианидные лиганды служат мостиками между частицами $\text{Pd}_3(\mu\text{-dppm})_3$.

По аналогии с изоцианидами анион SnX_3^- ($\text{X} = \text{F}$ или Cl) в реакции с комплексом **59** ($\text{M} = \text{Pt}$) сначала образует 1:1 аддукт состава $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-SnX}_3)(\mu\text{-dppm})_3]^+$, а затем присоединяет второй эквивалент SnX_3^- . Это приводит к вытеснению CO и образованию $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-SnX}_3)(\mu\text{-dppm})_3]$.^{53, 191}

Методом ЯМР показано,¹⁹² что при взаимодействии комплекса **59** и NaBH_4 сначала образуется фрагмент $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-dppm})_3]^+$, который, элиминируя CO, дает $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-dppm})_3]^+$.

Реакция **59** с галогенидными лигандами протекает аналогично реакции с гидридами, однако заканчивается на первой стадии. Комплекс **59** присоединяет галогенидный лиганд с образованием $[\text{M}_3(\mu_3\text{-CO})\text{X}(\mu\text{-dppm})_3]^+$. В случае $\text{M} = \text{Pd}$ методом РСА установлено, что галогенид, координированный по μ_3 -типу на второй стороне треугольника Pd_3 , встраивается в бипирамиду $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-X})$.^{180, 181}

Псевдогалогенид SCN^- также образует 1:1 аддукты, однако методом РСА установлено, что для $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{SCN})(\mu\text{-dppm})_3]^+$ тиоцианат-ион выступает в роли терминального лиганда, координированного одним атомом металла.¹⁹³ Непосредственно с дифосфиновыми лигандами (даже в случае их большого избытка) комплекс **59** не реагирует. Другие бидентатные лиганды, такие как R_2NCS_2^- и R_3PCS_2^- , образуют¹⁹⁴ комплексы $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3(\mu\text{-S}_2\text{CNR}_2)]$ или $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3(\mu\text{-S}_2\text{CPR}_3)]^{2+}$.

Таким образом, комплекс **59** может присоединять один или два двухэлектронных лиганда или бидентатный четырехэлектронный лиганд с образованием соответственно 44- и 46-электронных кластеров. При присоединении слабо координирующихся галогенида или трифторацетата число валентных электронов кластера может достичь 48. В кластере частица M_3P плоская, длины связей $\text{M}-\text{M}$ изменяются в очень узком интервале. Дополнительные лиганды могут связываться с **59**, за счет вакантных P_z -орбиталей металла, а не вакантных σ^* -орбиталей связи металл-металл кластера. Это заключение подтверждено теоретическим анализом в работах^{195, 196}. Дополнительные лиганды могут взаимодействовать с одним, двумя или тремя металлическими центрами, причем чаще встречается первый случай. Степень смещения карбонильной группы от симметричной μ -координации (выраженная в изменении длин связей $\text{M}-\text{C}$) отражает донорные свойства дополнительного лиганда. Она увеличивается в ряду $\mu_3\text{-I} < \mu_3\text{-}\eta^2\text{-CF}_3\text{COO}^- < \text{SCN}^- < \text{P(OPh)}_3$.

6. Реакции окислительного присоединения

В кластерах $[\text{M}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ или $[\text{M}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-dppm})_3]^+$ формальный заряд +2 распределен между тремя атомами металла, что соответствует $\text{FCO} + 2/3$. После удаления из этих комплексов еще двух электронов между тремя атомами палладия распределяется формальный заряд 4+, что отвечает $\text{FCO} + 4/3$. В окисленных комплексах одна из сторон металлотреугольника увеличивается до размеров, превышающих сумму ковалентных радиусов палладия и исключающих прямое взаимодействие металл-металл. В этом случае можно считать, что комплексы содержат частицу $(\text{M}_2)^{2+}\text{M}^{2+}$, где M^{2+} связан с катионами $(\text{M}_2)^{2+}$ только двумя группами $\mu\text{-dppm}$ и внешним μ_3 -лигандом, который вводится в процессе окисления.

Реакции окислительного присоединения рассмотрены на примере соединений платины.^{197–199} Комплекс $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ реагирует с H_2E или REN ($\text{E} = \text{S}$ или Se , $\text{R} = \text{Et}$ или Ph) с элиминированием молекулы CO и образованием $[\text{Pt}_3\text{H}(\mu_3\text{-ER})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ или $[\text{Pt}_3\text{H}(\mu_3\text{-E})(\mu\text{-dppm})_3]^+$. Аналогично реагирует кластер палладия, однако связь $\text{Pd}-\text{H}$ более лабильна и образовавшиеся комплексы не удалось выделить в кристаллическом виде. Описанные выше реакции

представляют интерес как модельные процессы отравления платиновых или палладиевых катализаторов сероводородом.

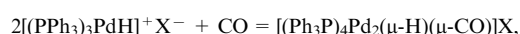
Комплекс $[\text{M}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$ реагирует с SCN^- с образованием $[\text{M}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{SCN})(\mu\text{-dppm})_3]^+$, который термически или фотохимически перегруппировывается¹⁹³ с разрывом связи $\text{S}-\text{C}$ и образованием $[\text{M}_3(\text{CN})(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})_3]^+$. В работе²⁰⁰ изучен механизм этой реакции и установлено, что основные закономерности процесса распространяются также на взаимодействие **59** и гетерокумуленов $\text{S}=\text{C}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{N}^-$, O , S или NR). Во всех случаях реакция протекает с образованием аддукта $[\text{M}_3(\text{S}=\text{C}=\text{E})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3]^{2+}$, за которым следует окислительное присоединение гетерокумулена по связи $\text{C}=\text{S}$, элиминирование CO и появление $[\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\text{C}=\text{E})(\text{dppm})_3]^{2+}$.

VII. Карбонилгидридные комплексы палладия

Комплексы палладия, содержащие одновременно и карбонильные, и гидридные лиганды, представляют большой интерес в первую очередь как возможные интермедиаты (или модели интермедиатов) каталитических реакций, протекающих с участием оксида углерода и водорода. Это широкий круг процессов, включающих промышленно важные реакции гидроформилирования олефинов, карбоалкоксилрования и т.д. Карбонилгидридные комплексы считаются интермедиатами в ключевых стадиях процессов, однако доказательства образования таких комплексов крайне скудны или полностью отсутствуют.^{201–203} Немногочислены и сами надежно охарактеризованные карбонилгидридные комплексы палладия.²⁰⁴

Первое сообщение о синтезе карбонилгидридного комплекса появилось еще в 1969 г.²⁰⁵ Раствор хлорида палладия в 2-метоксиэтаноле обрабатывали оксидом углерода до образования желтого раствора. При действии AsPh_4Cl выпадал коричневый диамагнитный комплекс. Слабая растворимость комплекса не позволила исследовать его ПМР-спектр. На основании данных элементного анализа, измерения электропроводности (соединение ведет себя как 1:1 электролит в растворе диметилформамида) и данных ИК-спектроскопии (слабая полоса при 1960 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи $\text{M}-\text{H}$, а сильная полоса при 1900 см^{-1} — к валентным колебаниям концевой CO-группы) авторы предположили, что это карбонилгидрид $[\text{AsPh}_4][\text{Pd}(\text{CO})\text{HCl}_2]$. В свете более поздних данных о карбонильных и гидридных комплексах палладия, с учетом новой интерпретации ИК-спектров этих соединений (обе полосы в ИК-спектре было бы корректнее отнести к валентным колебаниям мостиковых групп) такое предположение представляется недостаточно обоснованным. Вероятно, комплекс имеет более сложное строение и является как минимум бидерным, тем более, что среди описанных позднее карбонилгалогенидов палладия моноядерные соединения отсутствуют.

При протонировании $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ водной трифторуксусной кислотой при 25°C или при восстановлении $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ водородом в водном растворе CF_3COOH при 70°C *in situ* образуется комплекс $[(\text{PPh}_3)_3\text{PdH}]^+$. При карбонилировании данного комплекса получен^{206–208} карбонилгидрид состава $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})](\text{CF}_3\text{COO})$ в соответствии с уравнением



66

$\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}^-$.

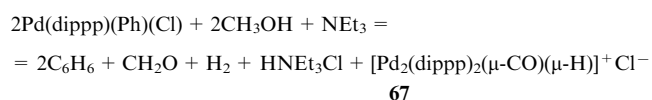
Комплекс **66** в твердом виде не выделен, но он достаточно полно охарактеризован данными ЯМР, которые хорошо согласуются с данными для платиновых аналогов.^{209, 210}

При протонировании $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ в толуоле в атмосфере CO или $(\text{PPh}_3)_3\text{Pd}(\text{CO})$ в толуоле под действием сульфоновой кислоты $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ также образуется комплекс **66**

($X = \text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), который выделен в твердом виде и охарактеризован данными элементного анализа и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 1851 \text{ см}^{-1}$), а в растворе CD_2Cl_2 — данными спектров ЯМР на различных ядрах.²¹¹

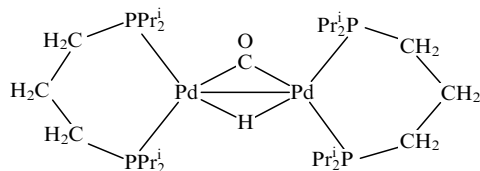
Комплекс **66** ($X = \text{BPh}_4$) был получен^{212, 213} при изучении природы соединений, ответственных за катализ восстановления нитросоединений оксидом углерода в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPH}_3/\text{CO}/\text{PhNO}_2/\text{Bu}^n\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Единственный карбонилгидрид палладия, строение которого изучено методом РСА, синтезирован^{214, 215} довольно необычным методом — взаимодействием палладийорганического соединения состава $\text{Pd}(\text{dipp})_2(\text{Ph})(\text{Cl})$, где $\text{dipp} = 1,3$ -бис(диизопропилфосфино)пропан, и метанола в присутствии избытка триэтиламина при 60°C в соответствии с уравнением



Эксперименты с использованием CH_3OD показали, что именно метанол является источником гидридов в синтезе комплекса **67**. Карбонильные группы возникают также в результате декарбонилирования метанола. Спектр ПМР комплекса **67** содержит сигнал при $\delta = -5.17$ м.д. (квинтет, $^2J_{\text{P-H}} = 41.1$ Гц); в ИК-спектре присутствует сильная полоса при 1789 см^{-1} , которая не изменяется при замене гидрида на дейтерий, она отнесена к валентным колебаниям СО-группы. Относительно низкая частота валентных колебаний карбонильной группы отражает наличие повышенной электронной плотности на атомах металла, возникающей вследствие высокой донорной способности хелатирующих фосфинов.

В комплексе **67**, по данным РСА, два атома палладия находятся на расстоянии $2.767 \text{ \AA}$, указывающем на ординарную связь металл — металл.



Гидридный лиганд локализован, и расстояние $\text{Pd} - \text{H}$ составляет $1.53 \text{ \AA}$, что находится в пределах, определенных для структурно охарактеризованных гидридов палладия.^{216–218}

Комплекс, аналогичный комплексу **67**, был также получен декарбонилированием метанола.²¹⁹ При нагревании до 80°C раствора ацетильного комплекса $\text{Pd}(\text{COMe})(\text{Cl})\{(\text{S},\text{S})\text{-bdpp}\}$, где $(\text{S},\text{S})\text{-bdpp} = (2\text{S},4\text{S})\text{-2,4-бис(дифенилфосфино)пентан}$, в смеси метанол/толуол- d_8 , в атмосфере инертного газа образуется эквимоллярная смесь $(\text{bdpp})\text{PdCl}_2$ и $[\text{Pd}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{bdpp})_2]^+ \text{Cl}^-$.

В работах^{2, 220–226} описаны взаимные превращения полиядерных гидридных и карбонилгидридных комплексов палладия. Восстановление $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ молекулярным водородом в ледяной уксусной кислоте в присутствии L ($\text{L} = \text{Phen}$ или Dipy) приводит к образованию рентгеноаморфных веществ ориентировочного состава $[\text{Pd}_n\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_4]_n$, где $n \approx 100$. Реакция полиядерных гидридов с оксидом углерода приводит к карбонилгидридным кластерам $[\text{Pd}_n\text{L}_3(\text{CO})_3 - (\text{H})_2(\text{OAc})_3]_n$ ($n = 2, 3$). Взаимодействие CO с раствором $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и Phen (1:1) в AcOH при 20°C приводит к образованию комплекса $[\text{PhenPd}(\text{CO})(\text{OAc})]_n$, не содержащего гидридов.

Если же температуру реакционной смеси повысить до 50°C , образуется полимерный карбонилгидрид с общей формулой $[(\text{Phen})_2\text{Pd}_2(\text{CO})(\text{H})(\text{OAc}) \cdot \text{AcOH}]_n$, с сигналом гидридных атомов водорода в спектре ПМР при $\delta = -15.5$ м.д. Наконец, при взаимодействии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и

Phen в AcOH в смеси H_2/CO получают карбонилгидриды состава $[(\text{Phen})_3\text{Pd}_4(\text{CO})_3\text{H}_3(\text{OAc})_2 \cdot \text{AcOH}]$. Все карбонилгидриды охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-, ПМР- и EXAFS-спектроскопии. На основании полученных данных для этих соединений предложена структура, в основе которой лежат тетраэдрические палладиевые фрагменты с хелатирующими феноantroлиновыми лигандами и мостиковыми СО-группами, которые связаны между собой мостиковыми гидридами.

Таким образом, описанные карбонилгидридные комплексы палладия представлены либо биядерными одноядерными катионами с мостиковыми карбонильными и гидридными лигандами, либо полиядерными соединениями, также содержащими мостиковые карбонилы и мостиковые гидриды. Во всех случаях ФСО атомов палладия имеет промежуточное значение между 0 и +2.

VIII. Карбонильные комплексы палладия в цеолитах

В ранних работах, посвященных изучению адсорбции оксида углерода на $\text{Pd}(0)$, нанесенном на оксидные носители,^{227, 228} установлено, что существует два вида адсорбции: слабая обратимая и прочная необратимая. В первом случае, по данным ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{CO}} = 2085 \text{ см}^{-1}$), молекулы оксида углерода имеют концевую координацию, во втором — превалируют мостиковые СО-группы ($\nu_{\text{CO}} = 1960 \text{ см}^{-1}$).

Авторы более поздних работ^{229–236}, применяя современные физические исследования (ИК-спектроскопию с фурье-преобразованием, методы радиального распределения атомов и EXAFS) и данные, полученные для структурно охарактеризованных карбониллов $\text{Pd}(0)$, получили дополнительные данные о строении карбониллов палладия в полостях цеолитов NaY и 5A. Так, сравнительный анализ ИК-спектров для соединений палладия с оксидом углерода, находящихся в полостях цеолитов NaY, данных о молекулярных кластерах карбониллов рутения и иридия в цеолитах привел к выводу, что основной формой карбониллов палладия являются кластеры состава $\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x$, содержащие как мостиковые, так и концевые СО-группы.²³⁷ Размер кластера определяется размером полости цеолита и практически не зависит ни от исходной формы палладия, ни от условий формирования кластера.²³⁰

Дальнейшие исследования методом EXAFS подтвердили предположение о преобладании кластеров Pd_{13} , которые могут иметь металлоостов как в виде кубооктаэдра, так и в виде икосаэдра.²³¹ На начальном этапе формирования соединений при обработке палладия, иммобилизованного на поверхности цеолита, оксидом углерода при комнатной температуре наблюдали образование кластеров Pd_6 . Дальнейшая миграция таких кластеров и частиц меньшей ядерности в полости цеолита приводит к Pd_{13} . При повышении температуры до $\sim 200^\circ\text{C}$ возможен рост металлоостова, вплоть до Pd_{40} . Однако все заключения о нуклеарности кластеров в цеолитах, их составе и природе носят предположительный характер.

Считают, что в тех же условиях, когда на цеолитах NaY образуются кластеры $\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x$, кластеры состава $\text{Pd}_6(\text{CO})_x$ доминируют на поверхности цеолита 5A. Для $\text{Pd}_6(\text{CO})_x$ характерно наличие главным образом терминальных и μ_3 -связанных СО-групп.²³²

Способность разных цеолитов образовывать карбонилы палладия различной ядерности используют для получения катализаторов, изменяющих селективность различных процессов. Так, гидрирование CO на $\text{Pd}/5\text{A}$ приводит к метанолу и диметилловому эфиру, тогда как при использовании Pd/NaY образуются главным образом C_2 -углеводороды.²³⁴

IX. Заключение

Начало органической химии палладия положили исследования π -комплексов и алкильных производных этого металла.²⁰¹ Карбонильные комплексы на данном этапе играли скромную роль.

Последняя четверть века ознаменовалась созданием ряда получивших промышленное применение или имеющих индустриальную перспективу процессов, в которых монооксид углерода играет роль одного из субстратов, а активным компонентом каталитической системы являются соединения палладия.²³⁷

Параллельно с этой областью химии развивалась химия карбонильных комплексов палладия, значение которой выходит далеко за рамки, определенные утилитарными потребностями.

Синтез и исследование карбонильных комплексов палладия, считавшихся химическим раритетом еще 25 лет назад, поставили ряд вопросов перед теорией химической связи и реакционной способности соединений. Современные представления о природе химической связи металл–металл и металл–органический лиганд²³⁸ во многом опираются на имеющийся фактический материал по химии и строению карбонильных комплексов металлов платиновой группы.

Проведенный в настоящем обзоре анализ данных подтвердил высказанное предположение, что с увеличением формальной степени окисления центрального атома в карбонильных палладия уменьшается устойчивость полиядерных соединений и, как следствие, при переходе от Pd(0) к Pd(+2) резко уменьшается количество надежно охарактеризованных соединений. Так, если для Pd(0) описаны бинарные карбонилы, моноядерные и полиядерные соединения с различными формами металлоостова и всеми формами координации карбонильных лигандов, то для Pd(+2) все известные карбонилы ограничены моноядерными соединениями с концевыми карбонильными группами.

Из довольно широкого круга методов синтеза карбонильных комплексов переходных металлов^{239–241} (прямое карбонилирование металла, восстановительное карбонилирование, окислительное карбонилирование, восстановление карбонильных лигандов, замещение лигандов и т.д.) в химии карбониллов палладия реализованы лишь некоторые, причем количество соединений, полученных с применением того или иного метода, различно. Так, совместным осаждением металлического Pd и CO при низких температурах синтезированы только четыре комплекса; реакция замещения лигандов оксидом углерода также привела к успеху только в единичных случаях. Значительно более продуктивными оказались метод внедрения CO по связи металл–металл в би- и полиядерных комплексах палладия и восстановительное карбонилирование соединений палладия. Следует отметить, что последним методом получено подавляющее большинство соединений, причем не только комплексов Pd(0) или Pd(+1), но и Pd(+2).

Карбонилы Pd(0) — наиболее многочисленный класс среди карбонильных комплексов палладия, причем преобладают полиядерные карбонилы, в том числе и большие кластеры с несколькими десятками атомов палладия в металлоостове. Вероятно, одной из наиболее весомых причин такого разнообразия комплексов является устойчивость связи Pd–CO, определяемая сочетанием σ -донорных и π -акцепторных свойств молекулы CO и способностью атома палладия (электронная конфигурация d^{10}) к донированию электронной плотности $3d$ -орбитали металла на π^* -орбиталь молекулы CO.

Устойчивость связи Pd–CO в комплексах Pd(+1), где атом металла имеет электронную конфигурацию d^9 , ниже и, как следствие, число таких комплексов значительно меньше, чем карбониллов Pd(0). Все комплексы Pd(+1) содержат четное число атомов металла — 2 или 4. Они диамагнитны,

причем спаривание электронов у двух атомов металла, имеющих конфигурацию d^9 , происходит либо за счет образования связи металл–металл (с расстоянием Pd–Pd, равным ~ 2.7 Å), либо путем образования трехцентровой четырехэлектронной связи, включающей два атома палладия и один атом углерода мостикового карбонильного лиганда.

Комплексы Pd(+1) довольно чувствительны к действию кислородсодержащих нуклеофилов и под действием, например, воды или низших алифатических спиртов, разлагаются с образованием металлического палладия. Повышению устойчивости этих комплексов к восстановительному распаду способствует введение в них π -донорных лигандов.

В комплексах Pd(+2), где атом металла имеет электронную конфигурацию d^8 и возможность донирования электронов от металла на соответствующие орбитали молекулы CO значительно меньше, чем у Pd(0) и Pd(+1), наблюдается усиление σ -донорных свойств карбонила. Все карбонильные комплексы Pd(+2) являются мономерами с концевыми CO-группами. Прочность связи Pd–CO, как правило, мала, что приводит к низкой термической стабильности комплексов. Наличие в карбонильном комплексе Pd(+2) групп, обладающих сильными электронооттягивающими свойствами, например SO_3F^- , приводит к увеличению акцепторных свойств атома палладия и, как следствие, к росту термической стабильности комплексов.

Карбонильные комплексы палладия, содержащие металл в дробных степенях окисления, малочисленны. Фактически надежно охарактеризованными можно считать только соединения, содержащие остов $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})$. Для этих соединений характерны реакции координации дополнительных лигандов, причем вновь входящие лиганды могут быть как терминальными, так и μ_3 -мостиками на треугольнике Pd_3 . Второй тип реакций — реакции окислительного присоединения. Вследствие изменения заряда на треугольнике Pd_3 меняется металлоостов и происходит перераспределение зарядов, которое фактически приводит к частице с неэквивалентными атомами металла.

Карбонилгидриды палладия представляют огромный интерес в первую очередь как возможные интермедиаты (или модели интермедиатов) каталитических процессов, протекающих с участием оксида углерода и водорода и катализируемых палладием и его соединениями. Эти комплексы, постулируемые в большом числе работ, немногочисленны. Все карбонилгидриды палладия представлены либо биядерными однозарядными катионами с мостиковыми карбонильным и гидридным лигандами, либо полиядерными соединениями, также содержащими мостиковые карбонилы и мостиковые гидридные лиганды. Во всех случаях ФСО атомов палладия является промежуточной между 0 и +2.

Резюмируя изложенное выше о характеристических чертах связи Pd–CO в карбонилсодержащих комплексах, следует отметить, что такая связь может быть описана несколькими моделями, отличающимися различными вкладами σ - и π -взаимодействий. В простейшем случае, рассматривающем перекрывание орбиталей в индивидуальном фрагменте (M–CO) с терминально связанными CO-группами, очень наглядной представляется символика, введенная Вилнером и Аубке (рис. 11).²³⁸

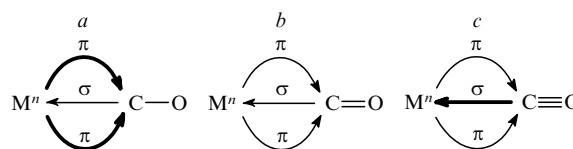


Рис. 11. Схематическая модель образования связи во фрагменте M–CO.

На схеме σ -донорная связь с 5σ -молекулярной орбитали CO показана как стрелка, направленная от атома углерода к атому металла, а π -акцепторная связь, обуславливающая донирование с nd_{xz} - или nd_{xy} -орбитали металла на π^* -молекулярные орбитали CO, показана стрелками, направленными к CO. Тонкие линии указывают на слабую связь, тогда как толстые демонстрируют преобладающий тип связи и граничные ситуации. Рисунок 11,а иллюстрирует доминирующее обратное π -донирование (преимущественно это сильно восстановленные карбонилметаллаты), а рис. 11,с — превалирование σ -связывания (катионные карбонилы). Рис. 11,б характеризует связывание в типичных карбонилах металлов, где могут перекрываться связи типа указанных на рис. 11,а и с в зависимости от окислительного состояния металла. По-видимому, в настоящее время нет физико-химических данных, которые позволили бы отнести тип связывания в карбонильных фрагментах только к « π -взаимодействию» или «чистому σ -взаимодействию», и оба типа связывания присутствуют в любом из существующих соединений.

Карбонилы палладия, связь в которых можно было бы отнести к типу, представленному на рис. 11,а, и которые должны нести большой положительный заряд, например, как $[M(CO)_4]^{4+}$ ($M = Cr, Mo, W$) и $[M(CO)_4]^{3+}$ ($M = Co, Rh, Ir$),²⁴² к настоящему времени не описаны, и возможность синтеза таких восстановленных карбонилпалладатов представляется сомнительной. В подавляющем большинстве карбонильных комплексов палладия связь относится к типу, представленному на рис.11,б (сочетается σ - и π -взаимодействие). Единственное соединение — карбонильный комплекс палладия(+2) $[Pd(CO)_4]^{2+}$ — можно отнести к соединениям, в которых осуществляется связь Pd—CO типа, представленного на рис.11,с. И только в случае этого комплекса наблюдается аномально высокое значение частоты валентных колебаний CO-группы (2248 см^{-1}), превышающее значение ν_{CO} в свободном монооксиде углерода.

В случае всех других карбонильных комплексов палладия энергия связи Pd—CO и косвенно характеризующая эту связь частота колебаний ν_{CO} зависят от целого ряда приводящих факторов. Так, колебания концевых CO-групп проявляются в наиболее коротковолновой области ($2000\text{--}2050\text{ см}^{-1}$), групп μ -CO — в средней ($\sim 1950\text{--}1850\text{ см}^{-1}$) и μ_3 -групп — в наиболее длинноволновой области. Области поглощения двух последних типов CO-лигандов заметно перекрываются. Комплексы различной нуклеарности, содержащие один и тот же тип CO-лигандов, устойчивых отличительных признаков в ИК-спектрах не имеют.

В то же время наличие у одного атома только одного концевого карбонила и трех n -донорных атомов (например, в $Pd(CO)(PPh_3)_3$, $Pd(CO)(NP_3)$ $Pd(CO)[MeC(CH_2PPh_2)_3]$) приводит к понижению ν_{CO} до величин, характерных для валентных колебаний мостиковых CO-групп, т.е. происходит перекрывание областей валентных колебаний мостикового и концевого карбонилы.

Появление сильных электронооттягивающих групп приводит к повышению ν_{CO} до величин, характерных для валентных колебаний концевых CO-групп. Например, в комплексе $Pd_4(\mu-CO)_4(\mu-OCOCF_3)_4$ величина ν_{CO} равна 2003 см^{-1} , это значение характерно для концевых CO-групп. В любом случае, учитывая сказанное выше, следует с осторожностью относиться к описанию строения карбонилы и оценке прочности связи металл—лиганд на основании спектроскопических данных.

Реакционная способность карбонильных комплексов палладия ограничена узким кругом реакций. Так, замещение лигандов, не приводящее к серьезной структурной перестройке, описано для всех видов карбонильных комплексов палладия. Для полиядерных комплексов, содержащих Pd(0), Pd(+1) и палладий в дробных степенях окисления, описаны превращения, приводящие к изменению металлоостова, при-

чем такие изменения могут протекать с уменьшением или увеличением ядерности комплекса (например, получение различных карбонилфосфиновых комплексов Pd(0)) и с сохранением ядерности (например, получение тетраэдрического комплекса $[Pd_4(CO)_2Phen_4](OAc)_4$ из карбонилацетата $Pd_4(CO)_4(OAc)_4$, имеющего прямоугольный металлоостов).

Реакционная способность карбонилкарбоксилатных комплексов Pd(+1) изучена гораздо шире, чем других комплексов. Наибольший интерес из изученных реакций представляют окислительно-восстановительные превращения четырех-ядерных кластеров. В первую очередь — это реакция внутримолекулярного переноса атома кислорода от карбоксилатных лигандов к координированному карбонилу, которая может служить моделью целого ряда окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием CO и катализируемых соединениями палладия.

За пределами настоящего обзора осталась такая обширная область химии палладия, как синтез, строение и реакционная способность гетероядерных Pd-содержащих комплексов с карбонильными лигандами.

Авторы надеются, что приведенная в обзоре сводка данных по синтезу, строению и свойствам карбонильных комплексов палладия окажется полезной не только химикам, занимающимся различными аспектами синтеза карбонильных комплексов, но и специалистам, ориентирующимся на применение этих комплексов в катализе и изучение деталей их электронного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №96-03-34389а) и правительства Российской Федерации (проект №96-15-97577).

Литература

1. Ю.В.Ян, Б.К.Нефедов. *Синтезы на основе оксидов углерода*. Химия, Москва, 1987
2. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик. *Успехи химии*, **59**, 1931 (1990)
3. R.Bottger. *J. Prakt. Chem.*, **4**, 233 (1859)
4. G.Gore. *Chem. News*, **48**, 295 (1883)
5. F.S.Phillips. *Z. Anorgan. Allgem. Chem.*, **6**, 229 (1894)
6. E.Fink. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **126**, 646 (1898)
7. В.И.Спицын, И.В.Федосеев. *Карбонильные комплексы платиновых металлов*. Наука, Москва, 1980
8. М.Н.Варгафтик, Т.А.Стромнова, И.И.Моисеев. *Журн. неорг. химии*, **25**, 236 (1980)
9. R.Colton, J.McCormick, C.D.Pannan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 823 (1977)
10. R.Colton, J.McCormick, C.D.Pannan. *Aust. J. Chem.*, **31**, 1425 (1978)
11. 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)
12. И.И.Моисеев, Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, Г.Я.Мазо, Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручков. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27 (1978)
13. Р.С.Нюхольм. *Успехи химии*, **32**, 354 (1963)
14. О.Н.Темкин, Л.Г.Брук. *Успехи химии*, **52**, 207 (1983)
15. P.Braunstein, C.de Meric de Bellefon, B.Oswald, M.Ries, M.Lanfranchi, A.Tiripicchio. *Inorg. Chem.*, **32**, 1638 (1993)
16. P.Braunstein, C.de Meric de Bellefon, B.Oswald. *Inorg. Chem.*, **32**, 1649 (1993)
17. R.R.Schrock, R.T.DePue, J.Feldman, K.V.Yap, D.C.Yang, W.M.Davis, L.Park, M.DiMare, M.Schofield, J.Anhaus, E.Walborsky, E.Evitt, C.Kruger, P.Betz. *Organometallics*, **9**, 2262 (1990)
18. С.П.Губин. *Химия кластеров*. Наука, Москва, 1987
19. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.П.Стolyarov, И.И.Моисеев, Д.И.Кочубей, В.А.Лихолобов, А.Л.Чувиллин, К.И.Замараев. *J. Mol. Catal.*, **53**, 315 (1989)

20. M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, K.I.Zamaraev. *Faraday. Discuss.*, **92**, 13 (1991)
21. M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev. In *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Complexes*. (Ed. F.A.Cotton, R.Adams). VCH, New York, 1997
22. R.R.Schrock. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 158 (1990)
23. N.Koga, K.Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6136 (1986)
24. N.Koga, K.Morokuma. *New J. Chem.*, **15**, 749 (1991)
25. I.Papai, A.Goursot, A.Stamant, D.R.Salahub. *Theor. Chim. Acta*, **84**, 217 (1992)
26. T.Ziegler, V.Tschinke, C.Ursenbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4825 (1987)
27. A.W.Ehlers, G.Frenking. *Organometallics*, **14**, 423 (1995)
28. R.Torecki, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2448 (1990)
29. F.Aubke, C.Wang. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 483 (1994)
30. J.H.Darling, J.S.Ogden. *Inorg. Chem.*, **11**, 666 (1972)
31. H.Huber, E.P.Kundig, M.Moskovitz, G.A.Ozin. *Nature (Phys. Sci.)*, **235**, 98 (1972)
32. E.P.Kundig, M.Moskovitz, G.A.Ozin. *Canad. J. Chem.*, **50**, 3587 (1972)
33. E.P.Kundig, M.Moskovitz, G.A.Ozin. *J. Molec. Struct.*, **14**, 137 (1972)
34. E.P.Kundig, D.McIntosh, M.Moskovitz, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7234 (1973)
35. J.Libuda, A.Sandell, M.Baumer, H.J.Freund. *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 429 (1995)
36. A.Misono, Y.Uchida, M.Hidai, K.Kudo. *J. Organometal. Chem.*, **20**, 7 (1969)
37. K.Kudo, M.Hidai, Y.Uchida. *J. Organometal. Chem.*, **33**, 393 (1971)
38. K.Kudo, Y.Uchida, M.Hidai. *J. Organometal. Chem.*, **52**, 431 (1973)
39. Л.Н.Жир-Лебедь, Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручков, О.Н.Темкин, В.А.Голодов. *Координац. химия*, **4**, 1046 (1978)
40. R.Bertani, G.Cavinato, G.Facchin, L.Toniolo, A.Vavasori. *J. Organometal. Chem.*, **466**, 273 (1994)
41. F.Rivetti, U.Romano. *J. Organometal. Chem.*, **154**, 323 (1978)
42. F.Cecconi, C.A.Ghiardi, S.Midollini, S.Moneti, A.Orlandini, G.Scapacci. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 211 (1989)
43. F.Cecconi, C.A.Ghiardi, P.Innocenti, C.Mealli, S.Midollini, A.Orlandini. *Inorg. Chem.*, **23**, 922 (1984)
44. J.Grevin, Ph.Kalck, J.C.Daran, J.Vaissermann, C.Bianchini. *Inorg. Chem.*, **32**, 4965 (1993)
45. R.Nast, J.Bulek. *Z. Anorgan. Allgem. Chem.*, **416**, 285 (1975)
46. J.Burianova, Z.Burianec. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 2138 (1963)
47. B.Denise, R.P.A.Sneeden. *J. Organometal. Chem.*, **221**, 111 (1981)
48. Н.К.Еременко, О.А.Ефимов, А.И.Миньков, В.А.Михайлов. *Координац. химия*, **6**, 1590 (1980)
49. О.А.Ефимов, А.И.Миньков, Н.К.Еременко. *Координац. химия*, **14**, 386 (1988)
50. Н.К.Еременко, Е.Г.Медников, С.С.Курасов. *Успехи химии*, **54**, 671 (1985)
51. T.Yoshida, S.J.Otsuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2134 (1977)
52. A.Albinati. *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 31 (1977)
53. G.K.Campbell, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, M.S.Misra. *J. Organometal. Chem.*, **289**, 1 (1985)
54. В.В.Башилов, В.И.Соколов, Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков, Е.Г.Медников, Н.К.Еременко. *Докл. АН СССР*, **292**, 863 (1987)
55. V.V.Bashilov, V.I.Sokolov, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *J. Organometal. Chem.*, **327**, 285 (1987)
56. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, С.П.Губин. *Координац. химия*, **10**, 711 (1984)
57. K.J.Klabunde, T.Groshens, M.Brezinski, W.Kennelly. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4437 (1978)
58. J.Dubrawski, J.C.Kriege-Simonsen, R.D.Feltham. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2089 (1980)
59. R.D.Feltham, G.Elbase, R.Ortega, C.Eck, J.Dubrawski. *Inorg. Chem.*, **24**, 1503 (1985)
60. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, С.П.Губин, Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *J. Organometal. Chem.*, **239**, 401 (1982)
61. Е.Г.Медников, V.V.Bashilov, V.I.Sokolov, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **2**, 141 (1983)
62. A.D.Burrows, J.C.Machell, D.M.P.Mingos, H.R.Powell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1521 (1992)
63. A.D.Burrows, D.M.P.Mingos, H.R.Powell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 261 (1992)
64. H.F.Klein, M.Maser, U.Florke, H.J.Haupt. *Organometallics*, **11**, 3915 (1992)
65. D.G.Holah, A.N.Hughes, E.Krysa, V.R.Magnusson. *Organometallics*, **12**, 4721 (1993)
66. R.Goddard, P.W.Jolly, C.Kruger, K.-P.Schick, G.Wilke. *Organometallics*, **1**, 1709 (1982)
67. M.Bochmann, I.Hawkins, M.B.Hursthouse, R.L.Short. *Polyhedron*, **6**, 1987 (1987)
68. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко. *Координац. химия*, **9**, 243 (1983)
69. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, V.A.Mikhailov, S.P.Gubin, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 989 (1981)
70. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко. *Координац. химия*, **7**, 1399 (1981)
71. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov, S.P.Gubin. *J. Organometal. Chem.*, **258**, 247 (1983)
72. D.M.P.Mingos, C.M.Hill. *Croat. Chem. Acta*, **68**, 745 (1995)
73. T.-Y.Luh. *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 255 (1984)
74. Е.Г.Медников, Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **4**, 123 (1991)
75. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *J. Organometal. Chem.*, **301**, 35 (1986)
76. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **1**, 101 (1987)
77. Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov, E.G.Mednikov. In *The 12th European Crystallograph Meeting. Vol.2. (Abstract of Reports)*. Moscow, 1989. P.316
78. Yu.L.Slovokhotov, D.I.Kochubei. *Physica B.*, **208–209**, 668 (1995)
79. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 218 (1987)
80. R.B.King. *Cazz. Chim. Ital.*, **122**, 383 (1992)
81. Э.Н.Юрченко, Н.К.Еременко, Е.Б.Бургина, С.С.Курасов. *Координац. химия*, **17**, 117 (1991)
82. Е.Г.Медников, Н.К.Еременко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2400 (1981)
83. Е.Г.Медников, Н.И.Кантеева. *Изв. АН. Сер. хим.*, **1**, 167 (1995)
84. И.И.Моисеев, С.В.Пестриков. *Докл. АН СССР*, **171**, 151 (1966)
85. И.И.Моисеев. *π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов*. Москва, Наука, 1970
86. J.M.Davidson, C.Triggs. *J. Chem. Soc., A*, 1324 (1968)
87. W.Manchot, J.Konig. *Ber.*, **59**, 883 (1926)
88. R.Colton, R.H.Farting, M.J.McCormick. *Aust. J. Chem.*, **26**, 2607 (1973)
89. В.А.Голодов, Е.О.Фишер. *Журн. общ. химии*, **42**, 2685 (1972)
90. A.Treiber. *Tetrahedron Lett.*, 2831 (1966)
91. W.Schnabel, E.Kober. *J. Organomet. Chem.*, **19**, 455 (1969)
92. W.T.Dent, R.Long, G.Whitfield. *J. Chem. Soc.*, 1588 (1964)
93. E.O.Fischer, A.Vogler. *J. Organomet. Chem.*, **3**, 161 (1965)
94. M.S.Kharash, R.S.Seyler, F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938)
95. D.Belli D'Amico, F.Calderazzo, N.Zandona. *Inorg. Chem.*, **23**, 137 (1984)
96. Ю.А.Кушников, А.З.Бейлина, В.Ф.Воздвиженский. *Журн. неорг. химии*, **16**, 416 (1971)
97. А.З.Бейлина, Ю.А.Кушников, В.Ф.Воздвиженский. *Журн. физ. химии*, **45**, 721 (1971)
98. P.L.Goggin, J.Mink. *J. Chem. Soc., D*, 534 (1974)
99. А.Д.Гельман, Е.Мейлах. *Докл. АН СССР*, **36**, 188 (1942)
100. P.L.Goggin, R.J.Goodfellow, I.R.Herbert, G.Orgen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1077 (1981)
101. M.Soriano-Garcia, N.Rosas, J.Gomez-Lara, R.A.Toscano. *Acta Cryst., Sect. C*, **43**, 1679 (1987)
102. В.П.Линев, О.Н.Темкин, В.К.Половняк, Л.Г.Брук, Г.В.Романов. *Журн. общ. химии*, **51**, 2536 (1981)
103. М.А.Ламберова, А.С.Храмов, В.К.Половняк, Н.С.Ахметов. *Журн. общ. химии*, **60**, 2060 (1990)
104. А.А.Ламберов, В.К.Половняк, Н.С.Ахметов. *Журн. общ. химии*, **57**, 630 (1987)

105. R.G.Holloway, B.R.Penfold, R.Colton, J.McCormick. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 485 (1976)
106. M.M.Olmstead, H.Hope, L.S.Benner, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5502 (1977)
107. A.L.Balch, C.T.Hunt, C.-L.Lee, M.M.Olmstead, J.P.Farr. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3764 (1981)
108. C.-L.Lee, B.R.James, D.A.Nelson, R.T.Hallen. *Organometallics*, **3**, 1360 (1984)
109. C.P.Kubiak, M.L.Kullberg. *Organometallics*, **3**, 632 (1984)
110. M.L.Kullberg, C.P.Kubiak. *Inorg. Chem.*, **25**, 26 (1986)
111. M.M.Olmstead, L.S.Benner, H.Hope, A.L.Balch. *Inorg. Chim. Acta*, **32**, 193 (1979)
112. C.Wang, M.Bodenbinder, H.Willner, S.Rettig, J.Trotter, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **33**, 779 (1994)
113. P.Thometzek, K.Zenkert, H.Werner. *Angew. Chem.*, **97**, 520 (1985)
114. H.Werner, P.Thometzek, K.Zenkert, R.Goggard, H.-J.Kraus. *Chem. Ber.*, **120**, 365 (1987)
115. H.Werner, P.Thometzek, C.Kruger, H.-J.Kraus. *Chem. Ber.*, **119**, 2777 (1986)
116. R.Bender, P.Braunstein, Y.Dusausoy, J.Protas. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 596 (1978)
117. R.Bender, P.Braunstein, J.-M.Jud, Y.Dusaysoy. *Inorg. Chem.*, **22**, 3394 (1983)
118. H.-P.Abicht, R.Barth, K.Peters, E.-M.Peters, H.G.von Schnering. *Z. Chem.*, **26**, 409 (1986)
119. P.Leoni, M.Pasquali, M.Sommovigo, F.Laschi, P.Zanello, A.Albinati, F.Lianza, P.S.Pregosin, H.Ruegger. *Organometallics*, **12**, 1702 (1993)
120. В.Г.Андрианов, Б.П.Бирюков, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **10**, 1129 (1969)
121. Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, Г.Я.Мазо, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1254 (1982)
122. Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *J. Organometal. Chem.*, **252**, 113 (1983)
123. Т.А.Стромнова, И.Н.Бусыгина, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Металлоорг. химия*, **3**, 803 (1990)
124. Т.А.Стромнова, Н.Ю.Тихонова, Д.И.Кочубей, И.И.Моисеев. *Докл. АН*, **335**, 602 (1994)
125. И.И.Моисеев. *J. Organometal. Chem.*, **488**, 183 (1995)
126. А.А.Левин, П.Н.Дьячков. *Координац. химия*, **22**, 388 (1996)
127. Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1411 (1980)
128. Т.А.Стромнова, В.С.Сергиенко, А.В.Кисин, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **4**, 894 (1987)
129. D.J.Wink, B.T.Creagan, S.Lee. *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 183 (1991)
130. М.Н.Варгафтик, Т.А.Стромнова, Т.С.Ходашова, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **7**, 132 (1981)
131. А.Ремик. В кн. *Электронные представления в органической химии. Изд-во иностр. лит.*, Москва, 1950. С.215
132. Т.А.Стромнова, И.Н.Бусыгина, Д.И.Кочубей, И.И.Моисеев. *Mendeleev Commun.*, 1 (1991)
133. Т.А.Стромнова, И.Н.Бусыгина, Д.И.Кочубей, И.И.Моисеев. *J. Organometal. Chem.*, **417**, 193 (1991)
134. W.Hieber, A.Lipp. *Chem. Ber.*, **92**, 2075 (1959)
135. И.И.Моисеев, И.П.Столяров, Т.А.Стромнова. *Координац. химия*, **22**, 146 (1996)
136. Т.А.Стромнова, С.Т.Орлова, И.П.Столяров, С.Б.Кацер, И.И.Моисеев. *Докл. АН*, **352**, 68 (1996)
137. Т.А.Стромнова, И.Н.Бусыгина, С.Б.Кацер, А.С.Анцышкина, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Докл. АН СССР*, **295**, 890 (1987)
138. Т.А.Стромнова, И.Н.Бусыгина, С.Б.Катсер, А.С.Антсышкина, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 114 (1988)
139. P.Braunstein, B.Oswald, A.Tiripicchio, M.Tiripicchio-Camelini. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1140 (1990)
140. И.И.Моисеев, Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик. *J. Mol. Catal.*, **86**, 71 (1994)
141. Т.В.Чернышева, Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Докл. АН*, **348**, 780 (1996)
142. Т.В.Чернышева, Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, **10**, 2456 (1996)
143. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик, Т.В.Чернышева, Т.А.Стромнова, А.Е.Гехман, Г.А.Тсирков, А.М.Махлина. *J. Mol. Catal.*, **108**, 77 (1996)
144. Т.А.Стромнова, Н.Ю.Тихонова, Д.И.Кочубей, И.И.Моисеев. *Mendeleev Commun.*, 58 (1991)
145. Т.А.Стромнова, Н.Ю.Тихонова, Л.К.Шубочкин, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **19**, 450 (1993)
146. C.Wang, G.Hwang, S.C.Siu, F.Aubke, B.Bley, M.Bodenbinger, C.Bach, H.Wilner. *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 917 (1996)
147. F.Aubke. *J. Fluor. Chem.*, **72**, 195 (1995)
148. H.Willner, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **29**, 2195 (1990)
149. H.Willner, J.Schaebs, G.Hwang, F.Mistry, R.Jones, J.Trotter, F.Aubke. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8972 (1992)
150. P.K.Hurlburt, J.J.Rack, S.F.Dec, O.P.Anderson, H.Strauss. *Inorg. Chem.*, **32**, 373 (1993)
151. H.Willner, M.Bodenbinder, C.Wang, F.Aubke. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1189 (1994)
152. G.Hwang, M.Bodenbinder, H.Willner, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **32**, 4667 (1993)
153. G.Hwang, C.Wang, M.Bodenbinder, F.Aubke. *Can. J. Chem.*, **71**, 1532 (1993)
154. G.Hwang, C.Wang, M.Bodenbinder, H.Willner, F.Aubke. *J. Fluor. Chem.*, **66**, 159 (1994)
155. R.Uson, J.Fornies, M.Tomas, B.Menjon. *Organometallics*, **4**, 1912 (1985)
156. C.Wang, H.Willner, M.Bodenbinder, R.J.Batchelor, F.W.B.Einstein, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **33**, 3521 (1994)
157. W.Manchot. *Ber.*, **58**, 2518 (1925)
158. Г.Г.Кутюков, А.Б.Фасман, В.Ф.Воздвиженский, Ю.А.Кушников. *Журн. неорг. химии*, **13**, 1542 (1968)
159. R.J.Goodfellow, P.L.Goggins, D.A.Duddel. *J. Chem. Soc., A*, 504 (1968)
160. F.Calderazzo, D.Belli Dell'Amico. *Inorg. Chem.*, **20**, 1310 (1981)
161. B.P.Andreini, D.Belli Dell'Amico, F.Calderazzo, M.G.Venturi, G.Pelizzi, A.Segre. *J. Organometal. Chem.*, **354**, 357 (1988)
162. A.R.Sanger, L.R.Schallig, A.C.Tan. *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 325 (1979)
163. B.P.Andreini, D.Belli Dell'Amico, F.Calderazzo, M.G.Venturi, G.Pelizzi. *J. Organometal. Chem.*, **354**, 369 (1988)
164. A.Olsson, A.Roodt, M.Bojczuk, B.T.Heaton, L.I.Elding. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **24**, 3723 (1994)
165. F.Calderazzo. *J. Organometal. Chem.*, **400**, 303 (1990)
166. H.C.Clark, K.R.Dixon, W.J.Jacobs. *Chem. Commun.*, 93 (1968)
167. H.C.Clark, K.R.Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 596 (1969)
168. J.V.Kingston, G.R.Scollary. *Chem. Commun.*, 362 (1970)
169. Е.А.Андронов, Ю.Н.Кукушкин, В.Г.Чураков. *Журн. неорг. химии*, **16**, 2314 (1971)
170. Е.А.Андронов, Ю.Н.Кукушкин, В.Г.Чураков. *Журн. неорг. химии*, **17**, 2508 (1972)
171. J.Kyi, A.Matsumura, S.Okazaki, T.Haishi, J.Furukawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 751 (1975)
172. H.Onove, K.Nakagawa, I.Moritani. *J. Organometal. Chem.*, **35**, 217 (1972)
173. M.Pfeffer, J.Fischer, A.Mitschler. *Organometallics*, **3**, 1531 (1984)
174. R.Uson, J.Fornies, F.Martinez. *J. Organometal. Chem.*, **112**, 105 (1976)
175. J.Vicente, A.Arcas, V.Borrachero, A.Tiripicchio, M.Tiripicchio-Camellini. *Organometallics*, **10**, 3873 (1991)
176. W.T.Dent, R.Long, A.J.Wilkinson. *J. Chem. Soc.*, 1585 (1964)
177. A.M.Arif, D.E.Heaton, R.A.Jones, C.M.Nunn. *Inorg. Chem.*, **26**, 4228 (1987)
178. L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir, B.R.Lloyd, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1336 (1983)
179. R.J.Puddephatt. *Chem. Soc. Rev.*, 99 (1983)
180. B.R.Lloyd R.J.Puddephatt. *Inorg. Chim. Acta*, **90**, 77 (1984)
181. L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir, B.R.Lloyd, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 536 (1985)
182. B.R.Lloyd, L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **12**, 1231 (1993)
183. E.Brivio, A.Cerotti, R.Dellaperola, L.Garlaschelli, F.Demartin, M.Manassero, M.Sanoni, P.Zanello, F.Laschi, B.T.Heaton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **22**, 3237 (1994)
184. M.Kawano, J.W.Bacon, C.F.Campana, L.F.Dahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7869 (1996)

185. B.R.Lloyd, A.Bradford, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **6**, 424 (1987)
186. A.Bradford, M.C.Jennings, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **7**, 792 (1988)
187. A.Bradford, G.Douglas, L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **9**, 409 (1990)
188. M.C.Jenning, R.J.Puddephatt, L.Manojlovic-Muir, M.W.Muir, B.H.Mwariri. *Organometallics*, **11**, 4164 (1992)
189. T.Szilagyi. *Appl. Surf. Sci.*, **35**, 19 (1988)
190. M.Rashidi, E.Kristof, J.J.Vital, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **33**, 1497 (1994)
191. G.Douglas, M.C.Jennings, L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 159 (1989)
192. B.R.Loyd, R.J.Puddephatt. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7785 (1985)
193. G.Fergusson, B.R.Lloyd, L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **25**, 4190 (1986)
194. A.Bradford, R.J.Puddephatt, G.Douglas, L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir. *Organometallics*, **9**, 1579 (1990)
195. C.Mealli. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2245 (1985)
196. D.G.Evans. *J. Organometal. Chem.*, **352**, 397 (1988)
197. M.C.Jenning, N.C.Payne, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1809 (1986)
198. M.C.Jenning, N.C.Payne, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **26**, 3776 (1987)
199. R.J.Koestner, M.Salmeron, E.B.Kollin, J.L.Gland. *Surf. Sci.*, **172**, 68 (1986)
200. A.M.Bradford, M.C.Jennings, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **8**, 2367 (1989)
201. P.M.Maitlis. *The Organic Chemistry of Palladium. Vol. 1,2*. Academic Press, New York, 1971
202. J.Tsuji. *Organic Synthesis with Palladium Compounds*. Springer-Verlag, New York, 1980
203. R.F.Heck. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, 1985
204. V.V.Grushin. *Chem. Rev.*, **96**, 2011 (1996)
205. J.V.Kingston, G.R.Scollary. *Chem. Commun.*, 455 (1969)
206. В.Н.Зудин, В.А.Лихолобов, В.М.Мастихин, О.Б.Лапина, Ю.И.Ермаков. *Координац. химия*, **5**, 432 (1979)
207. V.N.Zudin, V.D.Chinakov, V.M.Nekipelov, V.A.Likholobov, Yu.I.Ermakov. *J. Organometal. Chem.*, **289**, 425 (1985)
208. V.N.Zudin, V.D.Chinakov, V.M.Nekipelov, V.A.Rogov, V.A.Likholobov, Yu.I.Ermakov. *J. Mol. Catal.*, **52**, 27 (1989)
209. B.F.G.Johnson, J.A.Segal. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 478 (1973)
210. A.L.Bandini, G.Banditelli, R.Szostak, C.E.Strouse, C.B.Knobler, H.D.Kaes. *Inorg. Chem.*, **22**, 2332 (1983)
211. A.R.Siedle, R.A.Newmark, W.B.Gleason. *Inorg. Chem.*, **30**, 2005 (1991)
212. А.И.Миньков, Н.К.Еременко, С.Е.Меркурьева, О.А.Ефимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1347 (1986)
213. А.И.Миньков, О.А.Ефимов, Н.К.Еременко, Е.Б.Клименко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2076 (1987)
214. M.Portnoy, F.Frolow, D.Milstein. *Organometallics*, **10**, 3960 (1991)
215. M.Portnoy, D.Milstein. *Organometallics*, **13**, 600 (1994)
216. S.J.Young, B.Kellenberger, J.H.Reinbenspies, S.E.Himmel, M.Manning, O.P.Anderson, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5744 (1988)
217. C.DiBugno, M.Pasquali, P.Leoni, P.Sabatino, D.Brada. *Inorg. Chem.*, **28**, 1390 (1989)
218. B.Kellenberger, S.J.Young, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6105 (1985)
219. I.Toth, C.J.Elsevier. *Organometallics*, **13**, 2118 (1994)
220. 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)
221. В.П.Загородников, С.Б.Кацер, М.Н.Варгафтик, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **15**, 1540 (1989)
222. 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**, 896 (1985)
223. В.П.Загородников, Т.С.Ходашова, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **11**, 95 (1985)
224. И.П.Столяров, Т.А.Стромнова, В.П.Загородников, М.Н.Варгафтик, С.В.Зинченко, В.А.Хуторянский, Ф.К.Шмидт, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 942 (1986)
225. И.П.Столяров, Е.В.Евдокимова, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **15**, 1545 (1989)
226. 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)
227. Н.Н.Кавтарадзе, В.И.Лыгин. *Докл. АН СССР*, **138**, 616 (1961)
228. Н.Н.Кавтарадзе, Е.Г.Борескова, В.И.Лыгин. *Кинетика и катализ*, **2**, 378 (1961)
229. L.L.Sheu, H.Knozinger, W.M.H.Sachtler. *Catal. Lett.*, **2**, 129 (1989)
230. L.L.Sheu, H.Knozinger, W.M.H.Sachtler. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8125 (1989)
231. Z.C.Zhang, H.Y.Chen, W.M.H.Sachtler. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1413 (1991)
232. Z.C.Zhang, W.M.H.Sachtler. *J. Mol. Catal.*, **67**, 349 (1991)
233. Z.C.Zhang, W.M.H.Sachtler. *Polyhedron*, **10**, 673 (1991)
234. Z.C.Zhang, F.A.P.Cavalcanti, W.M.H.Sachtler. *Catal. Lett.*, **12**, 157 (1992)
235. T.Beutel, Z.C.Zhang, W.M.H.Sachtler, H.Knozinger. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3579 (1993)
236. B.C.Gates. *Chem. Rev.*, **95**, 511 (1995)
237. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. (Eds B.Cornils, W.A.Herrmann). VCH, Weinheim, 1996
238. H.Willner, F.Aubke. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2402 (1997)
239. *Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Т.1.* (Под ред. А.Н.Несмеянова, К.А.Кочешкова). Наука, Москва, 1975
240. В.Г.Сыркин. *Химия и технология карбонильных материалов*. Химия, Москва, 1972
241. J.E.Ellis. *Adv. Organomet. Chem.*, **31**, 1 (1990)

PALLADIUM CARBONYL COMPLEXES

T.A.Stromnova, I.I.Moiseev

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

Systematisation and critical analysis of all the data for palladium carbonyl complexes is the purpose of the review. The methods of synthesis, structural data, and reactivity of mono- and polynuclear carbonyl-containing palladium complexes, where the formal oxidation state of metal atoms varies from 0 to +2, are surveyed. All publications concerning the subject until the end of 1996 are considered.

Bibliography — 241 references.

Received 23th December 1997