

Полиядерные комплексы палладия и катализ

И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик

ИЛЬЯ ИОСИФОВИЧ МОИСЕЕВ — академик РАН, профессор Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. Область научных интересов: химия координационных соединений, металло-комплексный катализ, механизмы реакций.

117917 Москва, Ленинский просп., 65, РХУ нефти и газа им. И.М. Губкина, тел. (495)952-12-03,
E-mail iimois@igic.ras.ru

МИХАИЛ НАТАНОВИЧ ВАРГАФТИК — доктор химических наук, профессор, руководитель сектора кластерного катализа Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: химия платиновых металлов, химия кластеров, металлокомплексный катализ, механизмы реакций.

119991 Москва, Ленинский просп., 31, ИОНХ РАН, тел. (495)955-48-65, факс (495)954-12-79,
E-mail mvar@igic.ras.ru

Введение

Палладий издавна применяется в катализе. Наиболее распространенные виды Pd-катализаторов — чернь, нанесенные металлические пленки и коллоидный палладий в течение долгого времени рассматривали как различные формы высокодисперсного металла, не содержащие других компонентов [1]. При этом мало обращали внимания на роль лигандов в структуре металлических частиц и их распределении по размерам. Наблюдаемые изменения каталитических свойств так называемого «металла» традиционно объясняли «модифицированием» в рамках механизма адсорбции—десорбции. Значительно более реалистичский подход к пониманию химической природы каталитически активных металлических частиц появился в ходе развития координационной химии полиядерных комплексов и кластеров [2—7]. Основываясь на аналогии в строении металлоостова молекулярных кластеров и субмикронных металлических частиц, можно значительно глубже понять химическую природу металлических катализаторов и механизм каталитических реакций. Атомы металла, входящие в состав полиядерных комплексов и кластеров, могут содержать связи металл—металл, находиться в нестандартных окислительных состояниях и проявлять необычные химические и каталитические свойства, существенно отличающиеся от свойств моноядерных комплексов и массивного металла.

Как известно, даже простейшие соли двухвалентного палладия — хлорид и ацетат — являются полиядерными соединениями: кристаллический PdCl₂ построен в виде либо бесконечной полимерной цепочки (α -PdCl₂), либо шестиядерного кубического кластера Pd₆Cl₁₂ (β -PdCl₂) [8], а ацетат представляет собой трехядерный комплекс Pd₃(OOCMe)₆ [9]. Соединения палладия в более низких степенях окисления (+1, +0,3 и т.п.) практически не встречаются в виде моноядерных комплексов.

Не меньший интерес представляют полиядерные и кластерные соединения, в состав которых наряду с палладием входят атомы других переходных металлов. Так, например, соли палладия и меди составляют

основу промышленного гомогенного катализатора окисления этилена в ацетальдегид [10—13], а из комплексов палладия и золота готовят катализатор синтеза винилацетата из этилена и уксусной кислоты [14, 15]. Природа и механизм каталитического действия гетерометаллических соединений нуждаются в подробном исследовании.

До недавнего времени синтетическая база для получения гетерометаллических комплексов была крайне ограничена. В последние годы в нашей лаборатории проводятся работы по синтезу и изучению структуры и химических свойств карбоксилатных комплексов палладия с переходными и редкоземельными металлами [16—18]. На рис. 1 и 2 показаны примеры недавно синтезированных и структурно охарактеризованных методом РСА смешанно-металлических комплексов палладия(II) с медью(II) и церием(IV).

В настоящем обзоре рассмотрены характерные примеры использования в катализе полиядерных соединений палладия в различных степенях окисления.

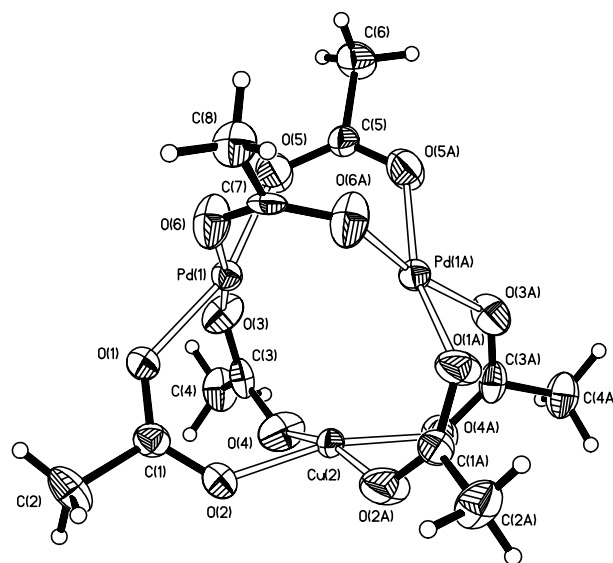


Рис. 1. Молекулярная структура гетеробиядерного комплекса Pd₂Cu(-OOCMe)₆ по данным РСА [18]

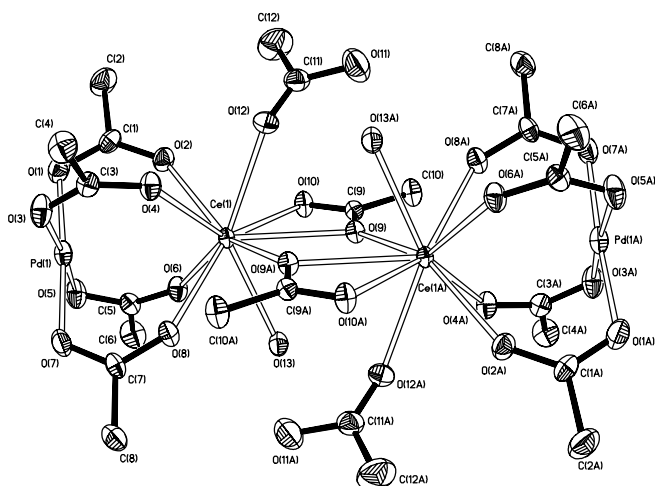
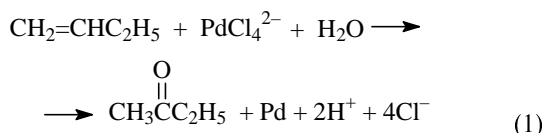


Рис. 2. Молекулярная структура гетеробиметаллического комплекса $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\mu, \eta^2\text{-OOSMe})_2(\eta^1\text{-OOSMe})(\mu\text{-OOSMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ по данным РСА [18]

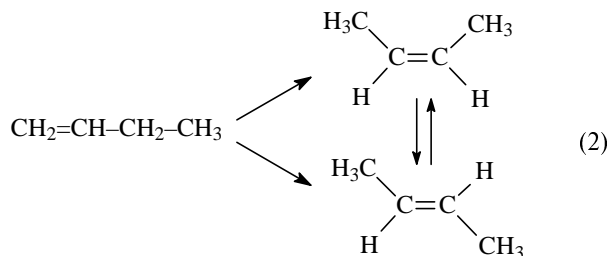
Позиционная и геометрическая изомеризация олефинов. Катализ в системе $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{I}}$

Первые структурно охарактеризованные кластеры палладия были синтезированы в конце 1970-х годов [19–27]. Однако химические свидетельства их существования появились значительно раньше, при исследовании изомеризации олефинов, в частности при изучении реакций *n*-бутоленов в присутствии комплексов Pd^{II} [28–31].

Традиционные катализаторы миграции связи $\text{C}=\text{C}$ в молекулах алкенов — Бренстедовские кислоты [32]. При взаимодействии 1-бутена с ионом PdCl_4^{2-} в водном растворе палладий(II) восстанавливается и образуется метилэтилкетон:



Параллельно протекает изомеризация 1-бутена в смесь изомерных 2-бутоленов:



В условиях, когда реакция (1) резко заторможена, например, при высокой кислотности раствора и концентрации ионов Cl^- , изомеризация бутенов также подавляется. Безводный PdCl_2 в тщательно осушенных апротонных растворителях не катализирует изомеризацию бутенов [28–30].

Алкильные заместители при двойной связи, препятствующие окислению олефинов по реакции (1),

тормозят также и изомеризацию. Поэтому 2- и 3-алкены вступают в реакцию изомеризации только в присутствии 1-алкенов, окисление которых генерирует активные комплексы изомеризации [33].

Скорость окисления 1-бутена ($W_{\text{ок}}$) описывается следующим кинетическим уравнением [34]:

$$W_{\text{ок}} = k_{\text{I}} \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}][1\text{-C}_4\text{H}_8]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_{\text{II}} \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}]^2[1\text{-C}_4\text{H}_8]}{[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3)$$

а кинетика изомеризации 1-бутена — уравнением (4) [29]

$$W_{\text{из}} = k_{\text{из}} \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_4\text{H}_8]_{\Sigma}[1\text{-C}_4\text{H}_8]}{[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4)$$

Сравнение уравнений (3) и (4) ясно показывает связь между кинетикой реакции изомеризации и окисления 1-бутена. При переходе от растворителя H_2O к D_2O наблюдается практически одинаковый кинетический изотопный эффект для реакций изомеризации [31] и окисления алкенов [34]:

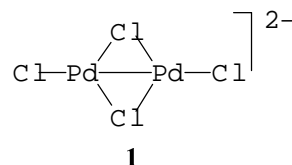
$$k_{\text{II(ок)}}(\text{H}_2\text{O})/k_{\text{II(ок)}}(\text{D}_2\text{O}) = 4,08 \pm 0,1;$$

$$k_{\text{из}}(\text{H}_2\text{O})/k_{\text{из}}(\text{D}_2\text{O}) = 3,9 \pm 0,1.$$

Эти данные указывают на то, что активные центры изомеризации генерируются, вероятно, в ходе реакции, приводящей к восстановлению палладия(II) и окислению алкена.

Слабые окислители, например *n*-бензохинон, H_2O_2 и галогениды Cu^{II} , полностью ингибируют изомеризацию, но практически не влияют на скорость реакции окисления [28, 29, 31]. После полного израсходования добавленного окислителя изомеризация возобновляется с прежней скоростью. В то же время, свежесаженный металлический палладий — конечный продукт реакции (1) не катализирует изомеризацию бутенов при 1 ат и 300 К [28]. Таким образом, изомеризация обусловлена некими комплексами, содержащими палладий в степени окисления, промежуточной между 0 и +2.

Детальный анализ кинетических данных привел к выводу [28], что изомеризация катализируется биядерными комплексами **1** палладия(I)



которые образуются при восстановлении хлорокомплекса палладия (II).

Этот вывод согласуется со всеми имеющимися данными по изомеризации алкенов. Например, изомеризацию бутенов эффективно катализируют комплексы одновалентного палладия — структурно охарактеризованный комплекс $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Pd}_2(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ со связью $\text{Pd}-\text{Pd}$ [35, 36] и полиядерный карбонилхлорид $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ [37]. Изомеризация прекращается после добавления *n*-бензохинона, окисляющего Pd^{I} до Pd^{II} , однако снова возобновляется после израсходования *n*-бензохинона [37].

Механизм реакции включает стадию формирования активной в изомеризации частицы при восстановлении PdCl_4^{2-} по реакции (5), образование

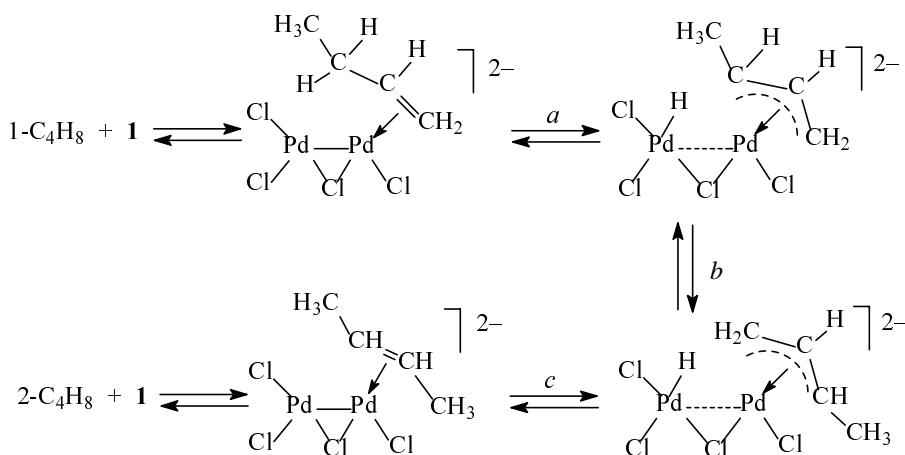
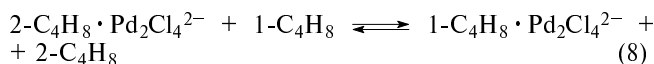
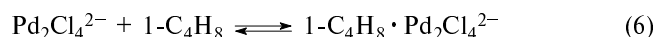
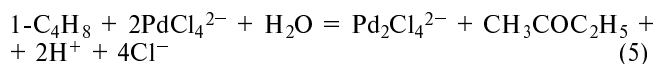


Схема 1

π -комплекса Pd^I с 1-бутеном по реакции (6), превращение этого комплекса в изомерный ему π -комплекс палладия с 2-бутеном (7) и вытеснение 2-бутена — продукта изомеризации — из координационной сферы палладия (8):



Обрыв каталитического цикла происходит путем разложения каталитически активных π -комплексов с образованием металлического палладия:

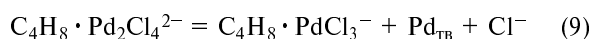


Схема реакций (5—9) хорошо согласуется с кинетическими данными [20, 23]. Кинетический анализ показывает, что каталитически активный комплекс совершает от 10 до 100 оборотов за время своего существования.

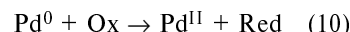
В растворе D_2O изомеризация не сопровождается Н—D-обменом между молекулами алкена и растворителя [29, 38, 39]. Изомеризация изотопно-замещенных бутенов сопровождается 1,3-сдвигом атома водорода [40, 41], в соответствии со схемой 1.

Ключевая стадия в этом механизме — окислительное присоединение молекулы алкена по связи Pd—Pd (стадия *a*). При этом образуется комплекс, содержащий координированный гидрид-ион и π -аллильный лиганд. Вращение аллильной группы вокруг связи металл—металл (стадия *b*) и последующий перенос гидрид-иона к атому C_1 координированного аллильного лиганда (стадия *c*) приводит к образова-

нию π -комплекса, содержащего 2-бутен вместо исходного 1-бутена.

Реакции окисления олефинов

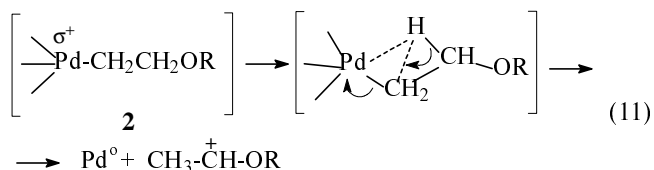
Окисление олефинов $\text{Pd}(\text{II})$ в гидроксилсодержащих средах (вода, спирты, уксусная кислота) (схема 2) изучено весьма подробно [9—13, 42—45]. Окисление образующегося при этом $\text{Pd}(0)$ окислителем (O_2 , H_2O_2 , Cu^{II} , *n*-бензохинон) по реакции (10) позволяет осуществить эти реакции в каталитическом режиме [42]:



$\text{Red} = \text{H}_2\text{O}$, Cu^{I} , гидрохинон.

Ключевым интермедиатом в предлагаемом механизме этих реакций является палладийорганическое соединение 2 ($\text{R} = \text{H}$, Et или Ac).

Гетеролитический разрыв связи Pd—C в его молекуле с 1,2-гидридным сдвигом [13], приводит к образованию восстановленной формы палладия и карбокатиона, который далее превращается по реакции (11) в конечный продукт окисления олефина (в зависимости от природы растворителя — это карбонильное соединение, ацеталь или алкениловый эфир) [42].



Движущая сила этого процесса — стремление палладия(II) оттянуть на себя пару электронов от органического лиганда. Механизм рассматриваемых реакций почти не зависит от нуклеарности комплекса (числа атомов палладия), и продукт окисления олефина один и тот же независимо от того, участвует ли в реакции моно-, би- или трехъядерный комплекс Pd, — во всех случаях окислителем является ион Pd^{2+} .

Естественно также было предположить, что состав продуктов каталитической реакции не зависит от того, в какой первоначальной форме вводить катализатор — $\text{Pd}(\text{II})$, или $\text{Pd}(0)$, например в виде Pd-черни или мелкодисперсного металла, нанесенного на инертный носитель [14, 15]. Однако оказалось, что это не так. Окисление пропилена ацетатом $\text{Pd}(\text{II})$ в уксусной кислоте приводит к образованию смеси аллиловых и виниловых эфиров [42—44] (схема 3). Тогда как в

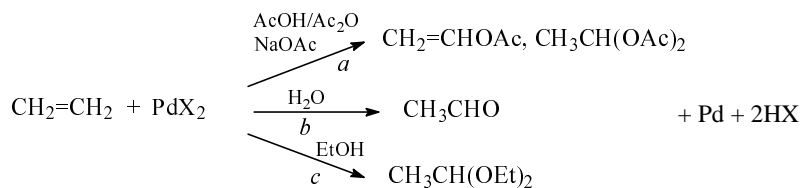


Схема 2

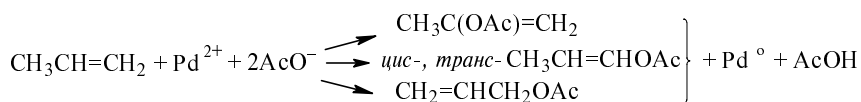
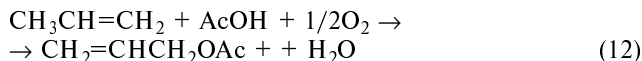
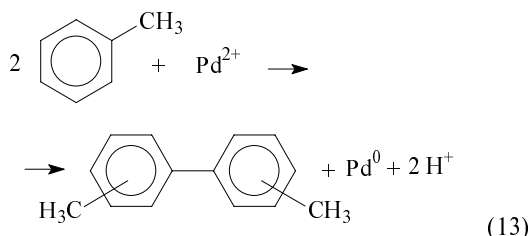


Схема 3

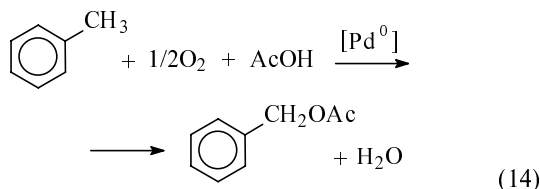
присутствии металлического палладия образуется только аллилацетат (12) [14, 15, 42–44]:



Аналогичные различия в направлении реакции были обнаружены также при окислении алкиларенов [45]. Под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ либо $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ толуол подвергается электрофильной атаке атомом палладия(II) на ароматическое кольцо с образованием бис-толила (смесь изомеров) — продукта окислительного сочетания двух ароматических колец [45]:



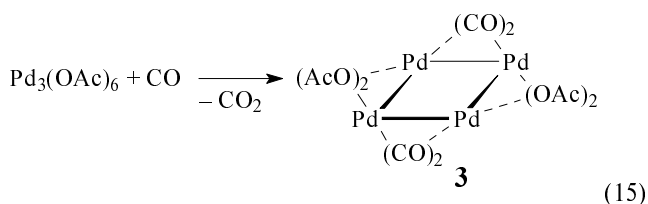
В присутствии кластеров или высокодисперсного металлического палладия толуол окисляется кислородом в уксусной кислоте с образованием бензилацетата — продукта окислительного ацетоксилирования алкильной группы [46]:



Все эти факты указывают на то, что палладий активирует углеводороды по крайней мере двумя разными способами в зависимости от своей степени окисления. Для выяснения природы активных частиц Pd были синтезированы кластеры палладия в степенях окисления от +1 до 0 и исследованы их каталитические свойства.

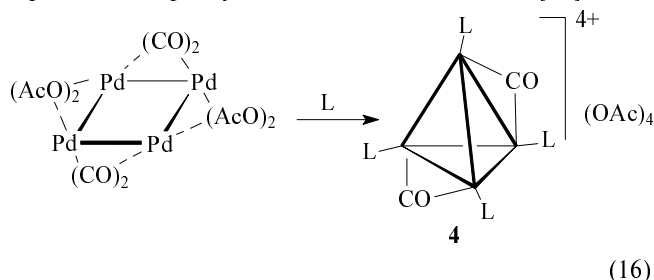
Малые кластеры низковалентного палладия

Первые образцы каталитически активных гигантских кластеров были синтезированы из четырехъядерного кластера **3** одновалентного палладия $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$, который легко получить при взаимодействии ацетата Pd^{I} с CO в растворе ледяной уксусной кислоты [47]:



В этом кластере лиганды CO и OAc легко замещаются на молекулы других «мягких» оснований: трифенилфосфина (PPh_3), 1,10-фенантролина (phen) или 2,2'-дипиридила (dipy). При избытке лиганда L образуются стабильные,

каталитически инертные катионные кластеры типа **4**, строение которых установлено методом РСА [21].



Если проводить реакцию с меньшим количеством лиганда L, то образуются высокомолекулярные, коллоидоподобные Pd-содержащие продукты конденсации малых кластеров типа **3** с высокой каталитической активностью в окислении и гидрировании непредельных соединений [48, 49].

Гигантские кластеры палладия

Природа и строение гигантских кластеров

Близкие по составу и свойствам палладийсодержащие комплексы были получены последовательной обработкой газообразными H_2 и O_2 растворов ацетата Pd^{II} в уксусной кислоте, содержащих малые количества (до 0,5 моль/ат. Pd) *o*-фенантролина (phen) или 2,2'-дипиридила (dipy) [50, 51]. Полученные вещества оказались уникальными по активности и селективности катализаторами редокс и кислотно-основных реакций различных органических соединений: олефинов, алкиларенов, нитроаренов и нитрилов, CO и спиртов [49].

В отличие от четырехъядерного кластера **3**, указанные каталитически активные вещества образуются в виде мелкодисперсных, рентгеноаморфных порошков, из которых не удается вырастить монокристаллы. Поэтому для выяснения химической природы и структуры этих веществ был использован не традиционный для координационной химии путь, а подход, основанный на сопоставлении данных различных косвенных методов — электронной микроскопии высокого (атомного) разрешения (HREM), электронной дифракции, сканирующей туннельной микроскопии (STM), малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), термогравиметрии и ультрацентрифугирования в растворах, широкополосного ЯМР с вращением под «магическим углом» (MAS NMR), магнетохимии и др. На всех этапах исследования химический состав кластеров и продуктов их разложения тщательно контролировали с помощью C, H, N, Pd-элементного анализа и термографии [50–54].

Согласно данным элементного анализа, химический состав рассматриваемых веществ — так называемых гигантских кластеров [50, 51], отвечает простейшей формуле $\text{Pd}_9\text{L}(\text{OAc})_3$, где L = 2,2'-дипиридил или *o*-фенантролин (кластер **5**). На просвечивающих электронных микрофотографиях металлооснов кластеров

Таблица 1

Межатомные расстояния Pd—Pd в металлическом скелете кластера 5 по данным EXAFS и для других типовых упаковок атомов палладия [53]

Объект	Расстояния Pd—Pd, Å				
Кластер 5 по данным EXAFS	2,60 ± 0,04	3,1 ± 0,1	3,66 ± 0,1	4,08 ± 0,1	—
Гранецентрированная кубическая упаковка	2,60	—	3,66	—	—
Гексагональная упаковка	2,60	—	3,66	—	4,50
Икосаэдр	2,60	3,10	3,66	4,10	—

наблюдается в виде почти сферических частиц диаметром $26 \pm 3,5$ Å. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), средний диаметр молекул 5 равен 20 ± 5 Å, а величина, оцененная по полуширине дифракционных колец (электронная дифракция), составляет $\sim 25 \pm 5$ Å [52].

Сведения о структуре металлоостова кластеров 5 получены с помощью данных EXAFS и просвечивающей электронной микроскопии (TEM, HREM). Кривая радиального распределения атомов, рассчитанная из спектра EXAFS, содержит четыре межатомных расстояния Pd—Pd в интервале от 2,6 до 4 Å, что совпадает с ожидаемым набором расстояний Pd—Pd для упаковки атомов металла по типу икосаэдра (табл. 1).

Детальное исследование методом HREM показало, что в образцах кластера 5 в действительности содержатся частицы с тремя различными типами упаковки атомов Pd: 1) икосаэдрическая; 2) гранецентрированная кубическая (г.ц.к.) и 3) неупорядоченная плотная упаковка без дальнего порядка [54—57].

Совокупность полученных данных позволила сделать вывод, что независимо от способа упаковки металлическое ядро гигантских кластеров содержит 570 ± 30 атомов палладия, и молекулярный состав кластера отвечает формуле $\text{Pd}_{570 \pm 30} \text{L}_{63 \pm 3} (\text{OAc})_{190 \pm 10}$ ($L = \text{phen}$ или

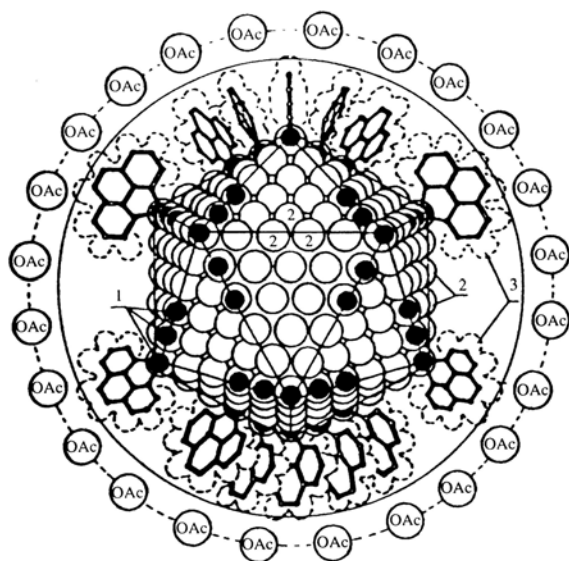


Рис.3. Идеализированная структура кластера $\text{Pd}_{561} \text{Phen}_{60} (\text{OAc})_{180}$ (5): 1 — атомы Pd, координированные с лигандами phen; 2 — атомы палладия, доступные для координации молекул растворителя или субстрата; 3 — вандер-ваальсовы контуры лигандов phen [53].

diру) [51—53]. В пределах ошибки эксперимента этот состав хорошо согласуется с моделью кластера, содержащего плотноупакованное металлическое ядро с одним из «магических» (по классификации П. Кини [58]) числом атомов Pd в каждом плотно упакованном слое.

Число атомов, составляющих, например, 12-вершинный металлополиэдр,

можно рассчитать по известным формулам [59, 60]:

$$N_i = 10i^2 + 2, N = 1/3(10m^3 + 15m^2 + 11m + 3),$$

где N_i — число атомов металла в i -м плотноупакованном слое вокруг центрального атома в металлополиэдре, i — номер слоя, N — суммарное число атомов в металлополиэдре, m — общее число плотноупакованных слоев.

Ряд «магических чисел» Кини:

$$N_{\Sigma} = \quad 13 \quad 55 \quad 147 \quad 309 \quad 561 \quad 923 \quad 1415 \quad 2057 \quad 2869 \dots$$

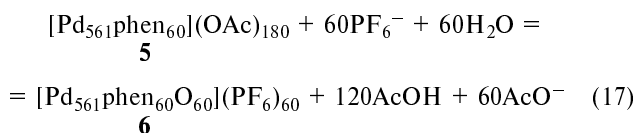
$$\text{Для } m = \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9 \dots$$

Идеализированная модель гигантского кластера палладия показана на рис. 3. Металлическое ядро представляет собой правильный 12-вершинный полиэдр (икосаэдр или кубооктаэдр), состоящий из $1 + 12 + 42 + 92 + 162 + 252 = 561$ атомов металла, а идеализированный состав всего кластера отвечает формуле $\text{Pd}_{561} \text{phen}_{60} (\text{OAc})_{180}$.

В действительности гигантский кластер — это не индивидуальное вещество строго определенного состава, а набор близких по составу и строению частиц, в большей или меньшей степени приближающихся к идеализированной модели, т.е. имеет место распределение (хотя и довольно узкое) по форме, размеру и составу отдельных кластерных молекул. В идеализированной модели кластера Pd-561 наружный слой металлоостова содержит 252 атома Pd, принципиально способных координировать различные лиганды. Анализ модели показывает, что 60 молекул phen могут расположиться на поверхности металлического ядра в виде бидентатно координированных лигандов¹. При этом 180 анионов OAc^- располагаются вокруг гигантского кластерного катиона $[\text{Pd}_{561} \text{phen}_{60}]^{180+}$ в качестве внешнесферных лигандов. Аналогичная координация лигандов phen и OAc^- была обнаружена в случае структурно охарактеризованного методом РСА четырехъядерного кластера $[\text{Pd}_4(\text{CO})_2 \text{phen}_4]^{4+} (\text{OAc}^-)_4$ (3, $L = \text{phen}$) [48], где с четырьмя вершинными атомами Pd бидентатно координированы молекулы phen, а анионы OAc^- являются внешнесферными лигандами.

Вывод о внешнесферном расположении анионов OAc^- согласуется с данными ^1H ЯМР [52], а также с легкостью замещения этих лигандов на другие анионы (Cl^- , ClO_4^- , PF_6^-). Так, при действии KPF_6 на водный раствор кластера 5 образуется новый кластер 6 [61]:

¹ Для этих лигандов доступны по стерическим причинам лишь 12 атомов Pd в вершинах металлополиэдра и по два—три атома Pd на каждом ребре, прилегающем к этим вершинам.



Структура кластера **6** установлена с помощью тех же методов, что и для кластера **5**. В металлоостове кластера **6** практически все атомы Pd расположены по типу г.ц.к. упаковки [53, 61]. Исследование кластеров **5** и **6** методом сканирующей туннельной микроскопии [62] позволило оценить их общую форму и размеры вместе с лигандной оболочкой. Эти данные также хорошо согласуются с идеализированной моделью.

Интересное поведение гигантских кластеров наблюдали при исследовании их магнитных свойств и теплоемкости в области температуры абсолютного нуля (0,01—1 К) [63]. По мере снижения температуры магнитная восприимчивость кластеров **5** и **6** сначала резко возрастает, достигая максимума при ~1 К, а затем столь же резко падает почти до нуля. В той же серии опытов сравнивали температурный ход магнитной восприимчивости для более крупных кластеров палладия Pd₁₄₁₅phen₅₄O₁₀₀₀ и Pd₂₀₅₇phen₇₈O₁₆₀₀, а также для массивного металла. Как оказалось, наиболее резкие отклонения от кривой магнитной восприимчивости для массивного палладия наблюдаются именно в случае кластеров **5** и **6** (Pd₅₆₁).

Таким образом, гигантские кластеры Pd лежат на той границе, за которой свойства металлических частиц становятся идентичны свойствам компактного металла. Размерные квантовые эффекты для малых металлических частиц были ранее предсказаны теоретически, но их экспериментальное обнаружение стало возможным [63] лишь после синтеза хорошо охарактеризованных однородных кластеров с узким унимодальным распределением по размеру и составу, какими являются гигантские кластеры палладия.

Каталитические свойства гигантских кластеров палладия

Гигантские кластеры палладия проявляют высокую и избирательную каталитическую активность в разнообразных химических реакциях.

Окисление алкенов. Гигантские кластеры палладия **5** и **6** эффективно катализируют в мягких условиях (293—363 К, 0,1 МПа) окислительное ацетоксилирование алкенов и алкиларенов с селективностью 95—98%. В отличие от промышленных гетерогенных катализаторов, действующих лишь при значительно более высоких температурах, гигантские кластеры не промотируют нежелательные побочные превращения субстратов и не чувствительны к образующейся в ходе реакции воде [53, 64].

Исследование кинетики окислительного ацетоксилирования этилена и пропилена (Un) показало [56], что в рас-

творах, содержащих кластеры **5** и **6** (clust), скорость реакции подчиняется кинетическому уравнению типа Михаэлиса—Ментен:

$$r_0 = k[\text{clust}] \frac{[\text{Un}] [\text{O}_2] [\text{AcOH}]}{(K_1 + [\text{Un}]) (K_{II} + [\text{O}_2]) (K_{III} + [\text{AcOH}])} \quad (18)$$

где K_I , K_{II} , K_{III} — константы равновесия реакций образования комплексов катализатора (clust) с реагентами — олефином, кислородом и уксусной кислотой соответственно (константы Михаэлиса). Судя по значениям констант K_I и K_{II} , пропилен координируется с гигантскими кластерами слабее, чем этилен и O₂.

Дополнительную информацию о механизме окисления олефинов в присутствии гигантских кластеров палладия дали результаты экспериментов по H/D изотопным кинетическим эффектам субстрата и растворителя и ингибированному окислению в присутствии свободных лигандов [53].

Данные по ингибированию показали, что дополнительно введенные в каталитический раствор объемные лиганды прочно координируются с атомами палладия (PPh₃ и phen) и практически не влияют на скорость окисления олефинов. Напротив, лиганды малого размера, такие как C₂H₅SH, I⁻ и SCN⁻ эффективно тормозят реакцию окислительного ацетоксилирования этилена и пропилена. Окисление этилена полностью блокируется в случае, когда в раствор добавлено ~50 атомов экстра-лиганда, тогда как для полной остановки окисления пропилена достаточно ~15 молекул лиганда-ингибитора [53, 64].

На основании кинетических данных предложен механизм реакций (схема 4), в котором металлоостов гигантского кластера выполняет роль «электронного медиатора» [53].

При катализе гигантскими кластерами Pd обнаружен необычный для палладиевых катализаторов эффект промотирования реакции окисления алкенов кислотами. Активность катализаторов на основе комплексов Pd^{II} резко снижается с увеличением кислотности раствора [34, 42] и подавляется в присутствии объемистых донорных лигандов типа PPh₃ и phen. Окисление алкенов в водных растворах гигантских кла-

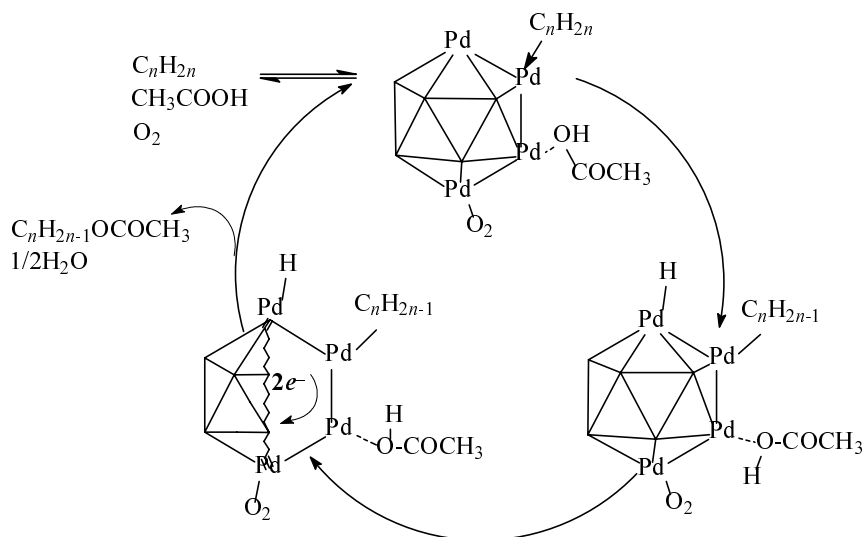


Схема 4

стеров **5** и **6** практически не чувствительно к присутствию избытка лигандов типа PPh_3 и $phen$ и протекает лишь в присутствии сильных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4 и др.). При этом этилен последовательно окисляется в ацетальдегид и уксусную кислоту, а пропилен — в аллиловый спирт, акролеин и акриловую кислоту [65].

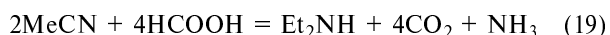
Окисление спиртов и альдегидов. В присутствии гигантских кластеров нормальные алифатические спирты легко окисляются с образованием альдегидов и сложных эфиров, спиртовая и кислотная компоненты которых содержат тот же углеродный скелет, что и исходный спирт. Вторичные спирты окисляются до кетонов. При избытке спирта образующиеся карбонильные соединения превращаются в ацетали и кетали, причем реакция ацетализации катализируется гигантскими кластерами палладия [53].

При окислении этанола в безводных растворителях ($MeCN$, $EtOH$, ацетон) в результате атаки молекулы $AcOH$ или аниона AcO^- на координированную ацильную группу $Me^+C=O$ наряду с указанными продуктами образуется также уксусный ангидрид [66].

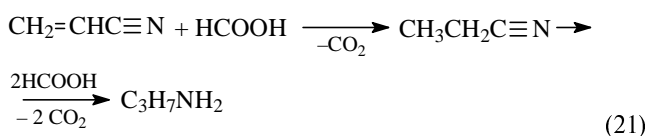
Кроме того, гигантский кластер **5** эффективно катализирует нерадикальное окисление бензилового спирта дикислородом в бензальдегид, но в отличие от реакций с участием алифатических альдегидов (которые далее превращаются в ацетали и сложные эфиры) ингибирует дальнейшее окисление бензальдегида [67].

Окисление муравьиной кислоты. В присутствии кислорода гигантские кластеры **5** и **6** эффективно катализируют окисление муравьиной кислоты до CO_2 и воды. Подробно изучена кинетика этой реакции и предложен механизм [68], включающий в качестве лимитирующей стадии координацию молекулы $HCOOH$ с разрывом связи $C-O$.

Гидрирование кратных связей муравьиной кислотой. Платиновые металлы и их комплексы широко применяют в катализе для гидрирования кратных связей ($N=O$, $C=C$, $C=O$) водородом или его донорами — циклогексеном, изопропиловым спиртом, аскорбиновой и муравьиной кислотами. В отличие от большинства субстратов, нитрилы с трудом поддаются восстановлению как молекулярным H_2 , так и другими соединениями. В присутствии гигантского кластера **5** нитрилы легко гидрируются муравьиной кислотой до аминов уже при $20^\circ C$ [69]:



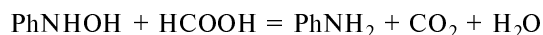
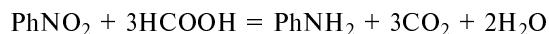
Катализируемое кластером **5** восстановление акрилонитрила муравьиной кислотой в метанольном растворе приводит к первичному амину с выходом 30%. В первую очередь гидрируется связь $C=C$ и образуется пропионитрил, который затем гидрируется в *n*-пропиламин.



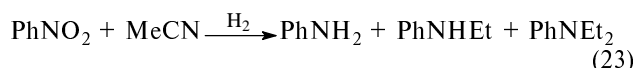
Гидрирование бензонитрила под действием $HCOOH$ приводит к образованию бензиламина и дибензиламина. Одновременно в системе необычно лег-

ко протекает превращение первичных аминов во вторичные и третичные.

Нитробензол, нитрозобензол и фенилгидроксиламин легко восстанавливаются в растворах гигантских кластеров муравьиной кислотой с образованием анилина:

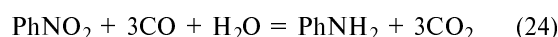


При восстановлении нитроаренов в ацетонитриле в значительных количествах образуются продукты диспропорционирования соответствующих аминов.

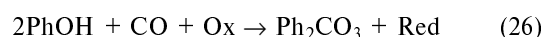


В этой же каталитической системе легко протекает гидрирование связей $C=O$ и $C=C$, соединенных с бензольным кольцом [69, 70].

Реакции с участием CO . Гигантские кластеры палладия эффективно катализируют окисление CO как кислотой, так и другими окислителями, например нитробензолом. В присутствии даже небольших количеств воды (2—5%(масс.)) нитробензол гладко восстанавливается до анилина (24), тогда как в отсутствие H_2O или при малом ее содержании (1—2%(масс.)) реакция, катализируемая кластером **5**, приводит к образованию фенилизотиоцианата (26) [71].



При осуществлении реакции в феноле одновременно с восстановлением нитробензола в системе протекает окислительное карбонилирование фенола в дифенилкарбонат [71].



где $Ox = PhNO_2$, $Red = PhNCO$ или $PhNH_2$

При 14 МПа и $150^\circ C$ за 3 ч выход дифенилкарбоната составил 200 моль/моль кластера. Молекула гигантского кластера выполняет в этой реакции функцию катализатора двух сопряженных редокс-процессов: восстановления нитросоединения и окислительного карбонилирования фенола.

Реакции альдегидов. Гигантские кластеры не относятся к числу сильных кислот или оснований. Тем не менее было обнаружено, что кластеры **5** и **6** способны в мягких условиях ($20-50^\circ C$) катализировать реакции, типичные для кислотно-основного катализа, например ацетализацию карбонильных соединений под действием спиртов в нейтральных растворах [53, 70].

Природа льюисовских центров в гигантских кластерах

Гигантские кластеры палладия могут выступать не только в качестве медиаторов переноса электронов в редокс-реакциях, но и служить кислотами Льюиса. В соответствии с теоремой Гаусса, заряд достаточно крупной металлической частицы (в данном случае — металлоостова кластера) должен быть распределен на ее поверхности. В случае сферической частицы заряд

распределяется равномерно по поверхностному слою металлоостова, а атомы металла внутри металлоостова электронейтральны. Однако в отвечающей экспериментальным данным идеализированной модели гигантского кластера металлоостов имеет форму икосаэдра либо кубоктаэдра. В этом случае можно ожидать, что какие-то атомы несут более высокий заряд (более электрофильны), а остальные атомы заряжены в меньшей степени (менее электрофильны).

В связи с этим в рамках простой электростатической модели был проведен поиск минимума потенциальной энергии электростатического взаимодействия между заряженными частицами кластерного металлоостова, как минимума функции распределения заряда между этими частицами [72]. Рассматривали катионные кластеры ряда Кини [58] с «магическим» числом атомов металла: M_{55} , M_{147} , M_{309} , M_{561} , M_{923} и M_{1415} , построенные в виде 12-вершинных металлополиэдров — кубоктаэдра, антикубоктаэдра или икосаэдра, образованные плотноупакованными проводящими сферами (атомами металла). Для кластеров **5** и **6**, в соответствии с их химическим составом, формальный положительный заряд z_i , приходящийся в среднем на один атом металла, равен $z_i = +180 : 561 \approx +0,31$. Эта же величина примерно отвечает среднему заряду (в расчете на один атом металла) «магическим» кластерным катионам $[M_{55}]^{17+}$, $[M_{147}]^{47+}$, $[M_{309}]^{99+}$, $[M_{561}]^{180+}$, $[M_{923}]^{296+}$ и $[M_{1415}]^{454+}$. Задача расчета состояла в отыскании распределения электрического заряда, отвечающего минимуму полной электростатической энергии кластерной системы.

Результаты расчетов показали [72], что наиболее высокий положительный заряд несут атомы металла в вершинах металлополиэдров. По мере увеличения размеров кластера заряд вершинных атомов металла быстро возрастает, достигая величины $\sim +2$ уже в случае 6-слойного 923-атомного кластера. Даже для типичного 5-слойного кластера M_{561} этот заряд существенно превышает среднюю по кластеру величину $+0,3$, практически приближаясь к формальному заряду ионов двухвалентных металлов в ацидокомплексах типа $PdCl_4^{2-}$ или $Pd_3(OAc)_6$. Поэтому можно полагать, что атомы в вершинах кластерных металлополиэдров достаточно электрофильны для осуществления каталитической активации спиртов, альдегидов или алкенов. В отличие от этого, положительный заряд атомов металла на ребрах, и в особенности на гранях металлополиэдра существенно ниже (рис. 4).

Из-за стерических факторов и в согласии с геометрией идеализированной структуры кластеров **5** и **6**, лиганды $\eta^{1,5}$ очевидно связаны с атомами Pd, располагающимися в вершинах и отчасти на ребрах металлополиэдра. Именно в этих позициях атомы Pd наиболее электрофильны. Анализ идеализированной структуры показывает, что поверхность кластера почти полностью экранирована лигандами $\eta^{1,5}$, за исключением двух—трех атомов Pd на гранях металлополиэдра. Атомы металла, стерически наиболее доступные для окислительной активации субстратов (СО, этилен, пропилен и т.п.), оказались наименее электрофильными. Можно полагать, что это обстоятельство не играет особой роли для окислительно-восстановительных реакций, первым актом которых, по-видимому, является координация или окислитель-

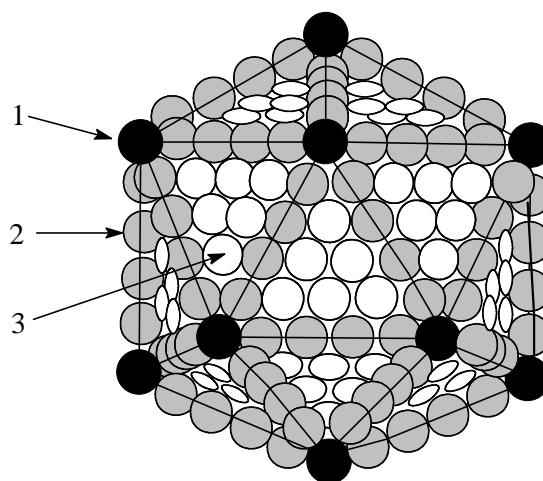


Рис. 4. Распределение положительно заряженных атомов металла на поверхности кластерного катиона $[M_{561}]^{180+}$:

1 — наиболее сильные льюисовские центры в вершинах металлополиэдра; 2 — более слабые льюисовские центры на ребрах; 3 — наименее электрофильные положительно заряженные атомы металла [72]

ное присоединение субстрата по связи Pd—Pd. Разрыв связи металл—металл при координации молекул алкена или СО проходит тем легче, чем ниже положительный заряд атомов металла: по данным [73], энергия связи в катионе $[Pd-Pd]^+$ равна 39 ± 12 ккал·моль⁻¹, а в нейтральной молекуле Pd—Pd энергия связи только 15 ± 5 ккал·моль⁻¹.

Приведенные результаты дают только качественную оценку распределения зарядов в металлоостове крупных металлических кластеров. Используемая здесь упрощенная модель относится к безлигандным металлическим кластерам с идеализированной геометрией в виде правильного 12-вершинного металлополиэдра. Реальные молекулы гигантских кластеров (например, семейства Pd_{561} — кластеры **5**, **6** и их аналоги) в большей или меньшей степени отклоняются от идеализированной формы.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HREM) показали [54, 56], что лишь небольшая часть реальных молекул кластеров **5** и **6** имеет металлоостов в виде правильного кубоктаэдра или множественных двойников с осью 5 порядка, близкого к правильному икосаэдру. Значительная доля кластеров имеет форму, в той или иной степени отличающуюся от идеальной, и на их поверхности имеются как срезанные вершины, так и острые выступы. Положительный заряд таких «дефектных» узлов заметно отличается от величин, вычисленных для правильного 12-вершинника.

Тем не менее, даже на качественном уровне полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности существования льюисовских кислотных центров на поверхности гигантских металлических кластеров. По-видимому, кислотный катализ гигантскими кластерами типа **5** и **6** осуществляется за счет атомов Pd, расположенных в поверхностных дефектах кластера, таких как вершины, лишенные лигандов

phen, адатомы металла, окрестности срезанных вершин и т.п.

Закключение

Гигантские кластеры палладия стали теми объектами, на примере которых была впервые сформулирована стратегия исследования, позволяющая с помощью косвенных методов подойти к структурному описанию коллоидов металлов, о природе которых до этих работ существовали довольно смутные представления. Изучение гигантских кластеров позволило не только выявить специфические размерные эффекты в свойствах этих наночастиц, но также и предложить катализаторы и ингибиторы, открывающие новые селективные пути для осуществления промышленно важных реакций, в том числе в апротонных малополярных средах. Таким образом, исследование и поиск новых каталитических возможностей полиядерных и кластерных соединений палладия представляют важное направление работ по эффективному использованию этого металла.

Обзор написан на основе работ, выполняемых при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32578), Фонда Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ России, грант НШ-4959.2006.03) и Президиума Российской академии наук (программа «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов»).

ЛИТЕРАТУРА

- Bond G.C. Catalysis by Metals. London: Academic Press, 1962, p.33–35.
- Cotton F.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. Oxford: Clarendon Press, 1993.
- Cotton F.A., Walton R.A. In: Structure and Bonding 62. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 1985, p. 1–49.
- Transition Metal Clusters. Ed. V.F.G. New York: Johnson. Wiley, 1980.
- The Chemistry of Metal Cluster Complexes. Eds. D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams, New York: VCH, 1990.
- Metal–Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis. Ed. J.P. Fackler. New York: Plenum Press, 1990.
- Schmid G. In: Structure and Bonding 62. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 1985, p. 51–85.
- Dellamico D.B., Calderazzo F., Marchetti F., Ramello S. Angew. Chem. Int. Ed., 1996, v. 35, p. 1331.
- Maitlis P.M. The Organic Chemistry of Palladium. New York, London: Academic Press, 1971, v.1.
- Smidt J., Hafner W., Jira R. e.a. Angew. Chem., 1959, v. 71, p. 176.
- Мусеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 820.
- Мусеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. Там же, 1960, т. 133, с. 377.
- Henry P.M. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3246.
- Fujimoto K., Kunugi T. J. Jap. Petrol. Inst., 1974, v. 17, p. 739.
- Fujimoto K., Takeda H., Yokoyama Sh., Kunugi T. Nippon Kagaku Kaishi, 1974, p. 1599.
- Козицына Н.Ю., Неведов С.Е., Черкашина Н.В. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2005, с. 2149.
- Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Vargafitik M.N., Moiseev I.I. Mendeleev Commun., 2005, v. 15, p. 223.
- Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. e. a. Inorg. Chim. Acta, 2006, v. 359, p. 2072.
- Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargafitik M.N. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, p. 27.
- Dubrawski J., Krieger-Simonsen J.C., Felman R.D. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2089.
- Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Ходашова Т.С. и др. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 132.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Gubin S.P. e. a. J. Organomet. Chem., 1982, v. 239, p. 401.
- Goddard R., Jolly P.W., Krüger C. e. a. Organometallics, 1982, v. 1, p. 1709.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L. e. a. J. Organomet. Chem., 1983, v. 258, p. 247.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T. Ibid., 1986, v. 301, p. 35.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, p. 218.
- Stromnova T.A., Busygina I.N., Katsner S.B. e. a. Ibid., 1988, p. 114.
- Moiseev I.I. In: Chemistry Reviews (Soviet Scientific Reviews, Section B). Ed M.E. Volpin. New York: Harwood Acad. Publ., 1982, p. 1.
- Пестриков С.В., Мусеев И.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 349; 1965, с. 1717.
- Пестриков С.В., Мусеев И.И., Сверж Л.М. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 74.
- Мусеев И.И., Григорьев А.А., Пестриков С.В. Ж. орган. химии, 1968, т. 4, с. 354.
- March J. Advanced Organic Chemistry. Reactions Mechanism, and Structure. New York: Wiley, 1992.
- Bond G.C., Hellier M. J. Catalysis, 1965, v. 4, p. 1.
- Moiseev I.I., Levanda O.G., Vargafitik M.N. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3491.
- Allegra G., Immirzi A., Porri L. Ibid., 1965, v. 87, p. 1394.
- Petrici P., Vitulli G. Tetrahedron Lett., 1979, v. 20, p. 1897.
- Brak L.G., Temkin O.N., Goncharova Z.V. e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 1978, v. 9, p. 303.
- Cramer R. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2272.
- Davies N.R. Austr. J. Chem., 1964, v. 17, p. 219.
- Davies N.R. Nature, 1964, v. 201, p. 490.
- Harrod J.E., Chalk A.J. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3491.
- Политанский С.Ф., Варгафтик М.Н., Шкутов А.М. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1913.
- Stolarov I.P., Vargafitik M.N., Nefedov O.M., Moiseev I.I. Kinet. Katal., 1982, т. 23, с. 376 (in Russ.).
- Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Неведов О.М., Мусеев И.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1455.
- Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Мусеев И.И. Там же, 1979, с. 242.
- Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Мусеев И.И. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1163.
- Стромнова Т.А., Л.Г. Кузьмина Л.Г., Варгафтик М.Н. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 720.
- Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargafitik M.N. J. Mol. Catal., 1994, v. 86, p. 71–94.
- Moiseev I.I. Palladium Clusters in Catalysis, in Chemistry Reviews (Soviet Scientific Reviews, Section B). Ed M.E. Volpin. NY: Harwood Acad. Publ., 1982, p.1–35.
- Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П. и др. Докл. АН СССР, 1985, т. 284, с. 896.
- Vargafitik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolarov I.P. e. a. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985, с. 937.
- Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 2381.
- Vargafitik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolarov I.P. e. a. J. Mol. Catal., 1989, т. 53, с. 315.
- Vargafitik M.N., Moiseev I.I., Kochubey D.I., Zamaraev K.I. Faraday Discuss., 1991, v. 92, p. 13.
- Volkov V.V., Van Tendeloo G., Vargafitik M.N. e. a. Mendeleev Commun., 1993, p. 187.
- Volkov V.V., Van Tendeloo G., Tsirkov G.A. e. a. J. Cryst. Growth., 1996, v. 163, p. 377.
- Moiseev I.I., Vargafitik M.N., Volkov V.V. e. a. Mendeleev Commun., 1995, p. 87.
- Chini P. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 37.

59. Mackay A.L. Acta Crystallogr., 1961, v. 15, p. 916.
60. Тео В.К., Sloan N.J.A. Inorg. Chem., 1985, v. 24, p. 45457.
61. Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Кочубей Д.И. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1989, с. 849.
62. Poulin C., Kagan H.B., Vargaftik M.N., Stolarov I.P., Moiseev I.I. J. Mol. Catalysis A, 1995, v. 95, p. 109.
63. Volokitin Ya., Sinzig J., de Jongh L.J. e. a. Nature, 1996, v. 384, p. 621.
64. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Кинетика и катализ, 1987, т. 28, с. 1359.
65. Pasichnyk P.I., Starchevsky M.K., Pzdersky Yu.A. e. a. Mendeleev Commun., 1994, p. 1.
66. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Ластовяк Я.В. и др. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, с. 408.
67. Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Известия АН. Сер. хим., 2001, с. 881.
68. Moiseev I.I., Vargaftik M.N. In: «Perspectives in Catalysis». Eds. J.A. Thomas, K.I. Zamaraev. Oxford: Blackwell, 1992, p. 91–123.
69. Moiseev I.I., Tsirkov G.A., Gekhman A.E., Vargaftik M.N. Mendeleev Commun., 1997, с. 1.
70. Moiseev I.I., Vargaftik M.N. In: «Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes. Ed. R.D. Adams, F.A. Cotton. NY: Wiley-VCH, 1998, p. 395–442.
71. Moiseev I.I., Vargaftik M.N., Chernysheva T.V. e. a. J. Mol. Catal. A, 1996, v. 108, p. 77.
72. Абрамова Л.А., Баранов С.П., Дулов А.А. и др. Докл. АН, 2001, т. 377, с. 344.
73. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Ред. В.Н. Кондратьев. М.: Наука, 1974, с. 39.