

УДК 546.92'98'262.3—31+547.241

КАРБОНИЛФОСФИНОВЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ*Еременко Н. К., Медников Е. Г., Курасов С. С.*

Рассмотрено состояние химии кластерных соединений палладия и платины. Приведены основные свойства, строение, химические реакции и методы синтеза карбонилфосфиновых кластеров Pd и Pt. Обсуждаются методы регулирования нуклеарности кластеров и их взаимопревращения.

Библиография — 69 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	671
II. Типы карбонилфосфиновых кластеров палладия и платины	672
III. Взаимопревращения карбонилфосфиновых кластеров палладия	685
IV. Химические свойства	688

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени известно несколько классификаций кластерных соединений металлов [1], но ни в одной из них карбонилфосфиновые кластеры не выделены в самостоятельную группу. Это оправдано в отношении карбонилфосфиновых кластеров металлов триад Fe и Co, являющихся лишь модификациями соответствующих карбонильных соединений, полученными путем замещения части групп CO на третичные фосфины. Однако последнее не относится к карбонилфосфиновым кластерам триады Ni, не имеющим соответствующих нейтральных карбонильных предшественников и обладающих собственной уникальной структурой.

Устойчивость кластера с заданным числом атомов металла n определяется достаточно тонким балансом между количеством собственных валентных электронов металлического остова, числом электронов, поставляемых лигандами, и пространственными характеристиками лигандов. Кластеры металлов, имеющих большое число валентных электронов (Ni, Pd, Pt, Au), способны координировать меньшее количество лигандов по сравнению с кластерами предшествующих переходных металлов, что, при сравнимых размерах металлического остова, приводит к неполному заполнению поверхности остова лигандами и недостаточной стерической стабилизации кластера. Третичные фосфины как лиганды изоэлектронны окиси углерода, и при том же числе валентных электронов, вносимых в молекулу кластера, обеспечивают более эффективное экранирование поверхности металлического остова. Именно этим, на наш взгляд, объясняется переход от чисто карбонильных нейтральных кластеров триад Fe и Co к карбонилфосфиновым кластерам Pd и Pt и фосфиновым кластерам Au. Иначе говоря, так же как карбонильные кластеры типичны для триад Fe и Co, так карбонилфосфиновые кластеры типичны для Pd и Pt и характеризуют способность этих металлов к кластерообразованию.

Рассматриваемые в данном обзоре карбонилфосфиновые кластеры не являются единственными кластерами Pd и Pt. Существует ряд кластеров этих металлов с самыми разнообразными лигандами: $[Pd_4 \times (CO)_4(OAc)_4]$ [2], $[Pd_4(phen)_4(CO)_2](OAc)_4$ [3], $[Pd_3(SO_2)_2 \times (CNBu)_5]$ [4], $(Pd_3(\mu-Cl)(\mu-PPh_2)_2(PEt_3)_3)BF_4$ [5], $[Pt_3(CNBu)_6]$ [6], $[Pt_3(\mu-SO_2)_3(PPh_3)_3]$ [7, 8], $[Pt_3(Ph)(\mu-PPh_2)_2(PPh_3)_3]$ [9], $[Pt_3(\mu-Ph)(\mu-PPh_2)(\mu-SO_2)(PPh_3)_3]$ [10], $[Pt_3(cod)_3(\mu_3-SnCl_3)_2]$ [11],

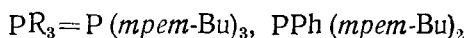
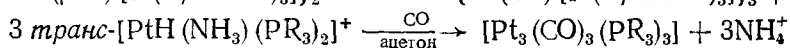
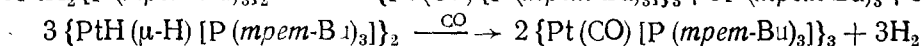
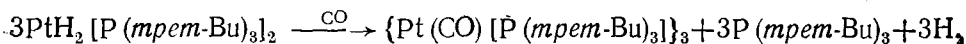
[Pt₄(OAc)₈] [12], [Pt₅H₈P(*трет*-Bu₂Ph)₅] [13], [Pt₇(2,6-ксилилизонид)₁₂] [14], [Pd₃(μ-CO)(dppm)₃]²⁺ [18], где rhen—фенантролин, cod—циклооктадиен-1,5 и dppm — бис(дифенилфосфино)метан.

Следует отметить, что кроме серии анионных карбониллов платины ([Pt₃(μ-CO)₃(CO)₃]_n²⁻, n=1, 2, 3, 4, 5, 6 [15, 16]; [Pt₁₉(CO)₂₂]⁴⁻; [Pt₂₆(CO)₃₂]²⁻; [Pt₃₈(CO)₄₄H₂]²⁻ [17]), изученных Кини с сотр., большинство остальных соединений представлено в литературе единичными примерами и не обсуждаются в настоящем обзоре. Ниже последовательно рассмотрено строение, физико-химические свойства и реакционная способность нейтральных карбонилфосфиновых кластеров палладия и платины.

II. ТИПЫ КАРБОНИЛФОСФИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

1. Трехъядерные кластеры M₃(CO)₃L₃

Кластеры такого состава известны главным образом для объемных лигандов (L=P(*трет*-Bu)₃, RPh(*трет*-Bu)₂, P(цикло-C₆H₁₁)₃, табл. 1). Метод их синтеза основан на взаимодействии координационно-ненасыщенных соединений типа PdL₂ или PtL₂ с окисью углерода; образуются промежуточные карбонилфосфиновые комплексы, которые превращаются затем в кластеры M₃(CO)₃L₃. Реакция проходит быстро и выходы целевых продуктов высокие (>90%). В некоторых случаях в качестве исходного соединения использовались гидридные комплексы [23—25]:



Рентгеноструктурный анализ выполнен для соединения Pt₃(CO)₃ × [P(цикло-C₆H₁₁)₃]₃ [26]. Металлический каркас кластера имеет вид

ТАБЛИЦА 1

Синтез карбонилфосфиновых кластеров M₃(CO)₃L₃ и M₃(CO)₃L₄

Кластер	Исходное соединение	М:Р*	Условия синтеза	Ссылки
Pd ₃ (CO) ₃ [P(<i>трет</i> -Bu) ₃] ₃	Pd[P(<i>трет</i> -Bu) ₃] ₂	1:2	гексан, СО	[19]
Pd ₃ (CO) ₃ [P(<i>трет</i> -Bu) ₂ Ph] ₃	Pd[P(<i>трет</i> -Bu) ₂ Ph] ₂	1:2	гексан, СО	[19]
Pt ₃ (CO) ₃ [P(<i>трет</i> -Bu) ₃] ₃	Pt[P(<i>трет</i> -Bu) ₃] ₂	1:2	пентан, СО	[20]
Pt ₃ (CO) ₃ [PPh(<i>трет</i> -Bu) ₂] ₃	Pt[PPh(<i>трет</i> -Bu) ₂] ₂	1:2	гексан, СО	[19]
Pt ₃ (CO) ₃ [P(цикло-C ₆ H ₁₁) ₃] ₃	PtHCl[P(цикло-C ₆ H ₁₁) ₃] ₂	1:2	этанол, КОН, СО	[21]
Pt ₃ (CO) ₃ [P(Ph ₂ Bz)] ₃	K ₂ PtCl ₄	1:2	этанол, КОН, СО	[22]
Pt ₃ (CO) ₃ [P(<i>изо</i> -Pr) ₃] ₃	транс-{PtHCl[P(<i>изо</i> -Pr) ₃] ₂ }	1:2	этанол, КОН, СО	[21]
Pt ₃ (CO) ₃ [PPh(<i>изо</i> -Pr) ₂] ₃	Pt(cod) ₂	1:1	петролейный эфир, СО	[21]
Pd ₃ (CO) ₃ (PPh ₃) ₄	PdCl ₂ (PPh ₃) ₃	1:2	анилин, метанол, СО	[28]
Pd ₃ (CO) ₃ (PPh ₃) ₄	Pd(OAc) ₂	1:2	ацетон, СО, NaOAc	[29]
Pd ₃ (CO) ₃ [P(C ₆ H ₄ - <i>n</i> -CH ₃) ₃] ₄	Pd(OAc) ₂	1:2	ацетон, СО, NaOAc	[29]
Pd ₃ (CO) ₃ [P(C ₆ H ₄ - <i>n</i> -OCH ₃) ₃] ₄	Pd(OAc) ₂	1:2	ацетон, СО, NaOAc	[29]
Pt ₃ (CO) ₃ (PPh ₃) ₄	Pt(CO) ₂ (PPh ₃) ₂	1:2	этанол	[22]
Pt ₃ (CO) ₃ (PEt ₃) ₄	Pt ₄ (CO) ₅ (PEt ₃) ₄	1:1,3	гексан, метанол	[30]
Pt ₃ (CO) ₃ (PPhMe ₂) ₄	цис-[PtCl ₂ (PPhMe ₂) ₂]	1:2	метанол, КОН, СО	[31]
Pt ₃ (CO) ₃ (PPh ₂ Et) ₄	K ₂ PtCl ₄	1:2	метанол, КОН, СО	[22]
Pt ₃ (CO) ₃ (PPh ₂ Me) ₄	Na ₂ PtCl ₄	1:2	метанол, КОН, СО	[22]
Pt ₃ (CO) ₃ [PEt ₂ (<i>трет</i> -Bu)] ₄	Pt(cod) ₂	1:1,6	петролейный эфир, СО	[31]
Pt ₃ (CO) ₃ [P(цикло-C ₆ H ₁₁) ₃] ₄	PtH ₂ [P(цикло-C ₆ H ₁₁) ₃] ₂	1:2	гексан, СО	[32]
Pt ₃ (CO) ₃ (PPh ₂ Bz) ₄	Pt ₃ (CO) ₃ (PPh ₂ Bz) ₃	1:1,5	диэтиловый эфир	[31]

* Приведено молярное соотношение М:Р в синтезе.

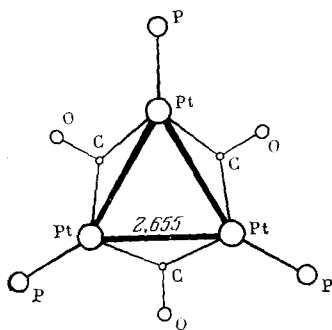


Рис. 1

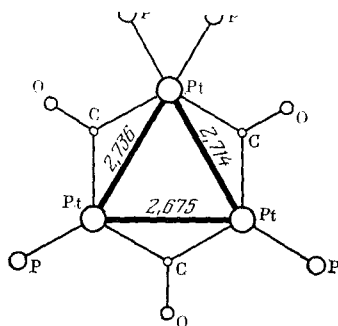


Рис. 3

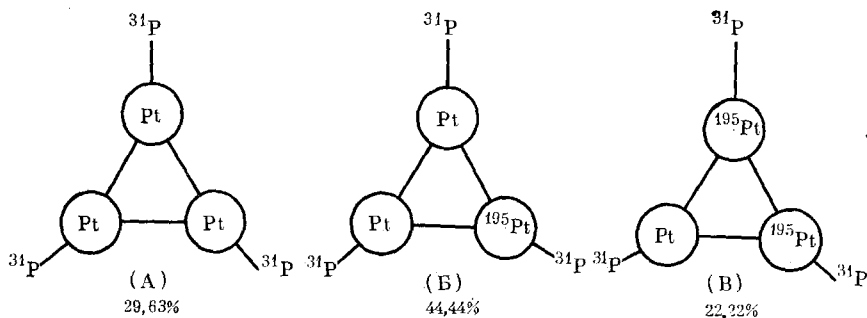


Рис. 2

Рис. 1. Структура кластера $Pt_3(CO)_3[P(\text{цикло-}C_6H_{11})_3]_3$ [26]

Рис. 2. Основные типы изотопомеров для кластера $Pt_3(CO)_3L_3$

Рис. 3. Структура кластера $Pt_3(CO)_3[P(\text{цикло-}C_6H_{11})_3]_4$ [32]

равностороннего треугольника, все стороны которого «стянуты» мостиковыми СО-группами (рис. 1); атомы фосфора лежат в плоскости треугольника.

Симметрия D_{3h} для этих соединений подтверждается также данными спектроскопии ЯМР ^{31}P и ЯМР ^{195}Pt кластера $Pt_3(CO)_3[P(\text{цикло-}C_6H_{11})_3]_3$ в растворе [21]. Наличие в кластере ядер ^{31}P и ^{195}Pt обеспечивает высокую информативность ЯМР-спектров и практически однозначную интерпретацию структуры соединения в растворе. Поскольку содержание изотопа ^{195}Pt составляет 33,7% в природных соединениях, то спектр ^{31}P будет суперпозицией спектров трех изотопомеров (А), (Б), (В), а спектр ^{195}Pt — двух (Б), (В) (рис. 2). Содержание изотопомера с тремя магнитными ядрами платины мало (3,70%) и в спектрах не проявляется. Найденные константы спин-спинового взаимодействия представлены в табл. 2.

Более сложная картина наблюдается в ИК-спектрах изученных соединений. Для карбонилфосфиновых кластеров валентные колебания группы СО хорошо проявляются в ИК-спектрах, что может служить ос-

ТАБЛИЦА 2

Данные ЯМР ^{31}P и ЯМР ^{195}Pt кластеров $Pt_3(CO)_3L_3$

Лиганд	$\delta(P)$, м. д.	$\delta(Pt)$, м. д.	$^1J(Pt, Pt)$	$^1J(Pt, P)$	$^2J(Pt, P)$	$^3J(P, P)$	Ссылки
$P(\text{цикло-}C_6H_{11})_3$	69,8	—4392	1571	4412	430	58	[21]
$P(\text{изо-}Pr)_3$	81,6	—4530	1607	4422	419	56	[21]
$P(\text{изо-}Pr)_2Ph$	76,7	—4450	1610	4605	453	57	[21]
PPh_2Bz	55,6	—4448	1619	4751	488	63	[21]
$P(\text{трет-}Bu)_2Me$	68,4	—	1770	4724	413	51	[44]
$P(\text{трет-}Bu)Et_2$	73,8	—4445	1595	4430	435	59	[31]

Данные ИК-спектроскопии для кластеров $M_3(CO)_3L_3$

Лиганд	$\nu(CO)$, cm^{-1}	Растворитель	Ссылки
$M = Pd$			
$P(трет-Bu)_3$	1843 с, 1802 с, 1795 с	ВМ	[19]
$P(трет-Bu)_2Ph$	1870 с, 1832 о. с, 1820 о. с	ВМ	[19]
$M = Pt$			
$P(трет-Bu)_3$	1875 с, 1730 с	ВМ	[20]
$P(трет-Bu)_3$	1785 с, 1730 с	CH_2Cl_2	[20]
$P(трет-Bu)_3$	1792, 1740		[23]
$P(трет-Bu)_2Ph$	1827 с, 1760 о. с	ВМ	[19]
$P(трет-Bu)_2Ph$	1836 сл, 1773 о. с.	ТГФ	[19]
$P(C_6H_{11})_3$	1840 сл, 1770 о. с, 1737 сл	ВМ	[21]
PPh_2Bz	1784 с	ВМ	[22]
PPh_2Bz	1852 сл, 1789 с	ТГФ	[22]
PPh_2Bz	1855 сл, 1795 с, 1788 с, 1760 пл,	—	[21]
	1750 пл		
$P(изо-Pr)_3$	1838 сл, 1770 о. с, 1738 пл	ВМ	[21]
$P(изо-Pr)_2Ph$	1865 сл, 1800 с, 1785 с, 1760 пл	ВМ	[21]
$P(изо-Pr)_2Ph$	1865 сл, 1805 с, 1798 пл, 1788 с,	C_6H_{14}	[21]
	1764 о. сл.		

Обозначения (здесь и далее): о. с. — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, пл — плечевая, ш — широкая, ВМ — вазелиновое масло.

нованием для структурного анализа. Согласно симметрии D_{3h} , в спектрах соединений должна наблюдаться одна полоса ν_{CO} . Однако полученные данные (табл. 3) указывают на более сложный характер спектров. В большинстве случаев наблюдаются две полосы в области ν_{CO} , а для соединений палладия — даже три. Такое усложнение спектра кластеров $M_3(CO)_3L_3$ связано с влиянием ряда факторов (диссоциация, изменение нуклеарности и др.). Следует отметить, что при описании данных ИК-спектров обычно указывается только растворитель, а влияние газовой фазы (инертный газ, CO, воздух), которое в случае трехъядерных кластеров существенно, не рассматривается [27]. Это, вероятно, одна из причин противоречивости данных ИК-спектроскопии.

2. Трехъядерные кластеры $M_3(CO)_3L_4$

Эта группа кластеров известна для достаточно большого числа лигандов (см. табл. 1). Трехъядерные кластеры палладия¹ получают восстановлением $PdCl_2L_2$ оксидом углерода ($L=PPh_3$) или восстановлением $Pd(OAc)_2$ в присутствии $NaOAc$ и двух эквивалентов фосфинового лиганда ($L=PPh_3$, $P(C_6H_4-n-CH_3)_3$, $P(C_6H_4-n-OCH_3)_3$).

Трехъядерные кластеры платины получают следующими способами:
а) обработкой соединения $Pt(cod)_2$ фосфином и оксидом углерода. Раствор $Pt(cod)_2$ в петролейном эфире после добавления фосфинов ($L=PPh_3$, $PMePh_2$, $PEt_2(трет-Bu)$, PPh_2Bz) обрабатывают оксидом углерода в течение ~0,5 ч, затем растворитель отгоняют и из остатка экстрагируют целевой продукт; выход составляет 50% [31];

б) восстановлением тетрахлороплатината натрия. Раствор Na_2PtCl_6 обрабатывают фосфином и кипятят до полного выпадения $PtCl_2L_2$, затем обрабатывают гидразин-гидратом и насыщают оксидом углерода. После этого вводят раствор КОН, реакционную смесь вновь нагревают, кипятят и фильтруют. Эта процедура приводит к образованию в растворе комплекса $Pt^0(CO)_2L_2$, который далее при нагревании превращается в кластер $Pt_3(CO)_3L_4$ ($L=PPh_3$, $PMePh_2$, $PEtPh_2$). Выход целевого продукта обычно составляет 20—40%; [22].

¹ Методы синтеза кластеров $Pd_3(CO)_3(PPh_3)_4$, Pd_4 и Pd_{10} , основанные на взаимопревращениях карбонилфосфиновых соединений палладия, рассмотрены ниже в главе III.

Данные ИК-спектроскопии для кластеров $M_3(CO)_3L_4$

Лиганд	$\nu(CO)$, cm^{-1}	Растворитель	Ссылки
$M = Pd$			
PPh_3	1840, 1820	KBr	[33, 35]
PPh_3	1865 с, 1822 о. с, 1790 о. сл.	BM	[29]
$P(C_6H_4-n-CH_3)_3$	1879 сл—ср, 1846 с, 1925 о. с.	BM	[29]
$P(C_6H_4-n-OCH_3)_3$	2035 с. сл., 1880 о. сл., 1843 с, 1831 о. с.	BM	[29]
$M = Pt$			
PPh_3	1854 сл, 1803 с, 1788 с	BM	[22]
PPh_3	1845 сл, 1799 с, 1782 с	BM	[34]
PPh_3	1839 ср, 1784 с	бензол	[22]
PPh_3	1854 сл, 1805 пл, 1795 с	ТГФ	[36]
PEt_3	1808 сл, 1760 о. с., 1745 пл	BM	[31]
PEt_3	1766 с, 1773 пл	C_6H_{14}	[37]
PEt_3	1766 с	C_6H_{14}	[38]
PEt_3	1766 с, 1774 пл, 1826 сл	C_6H_{14}	[30]
$PPhMe_2$	1825 сл, 1772 о. с., 1750 о. с	BM	[31]
PPh_2Et	1788 с, 1765 с	BM	[22]
PPh_2Et	1835 сл, 1782 пл, 1770 с	бензол	[22]
PPh_2Et	1849 сл, 1786 с	ТГФ	[36]
PPh_2Me	1840 сл, 1792 о. с, 1772 о. с	BM	[21]
PPh_2Me	1847 сл, 1796 с, 1769 с	BM	[32]
PPh_2Me	1839 ср, 1775 с	бензол	[22]
$P(трет-Bu)Et_2$	1822 сл, 1760 ш. с., 1752 пл	BM	[31]
$P(C_6H_{11})_3$	1825 сл, 1780 с, 1760 с	BM	[32]
PPh_2Bz	1785 пл, 1765 г. с., 1735 ш. сл	BM	[31]

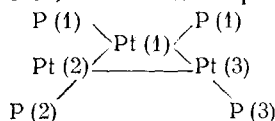
в) взаимодействием дикарбонила платины с фосфинами. Раствор Na_2PtCl_4 в ацетоне, спирте или другом органическом растворителе обрабатывают при комнатной температуре окисью углерода в течение 1—2 суток. После образования дикарбонила платины добавляют концентрированный NH_3 , раствор становится ярко-зеленым и способным к реакции с фосфинами. При добавлении ароматического фосфина к спиртовому раствору происходит немедленное выпадение в осадок кластера $Pt_3(CO)_3L_4$, где $L = PPh_3$, $P(C_6H_4-n-CH_3)_3$, $P(C_6H_5-n-OCH_3)_3$, PPh_2Et . Выход продукта после перекристаллизации составляет ~50%. С *n*-алифатическими фосфинами реакция проходит неселективно, образуются примеси, которые вызывают быстрое разложение целевого продукта [30].

Из более частных методов синтеза можно отметить взаимодействие с окисью углерода $PtH_2[P(цикло-C_6H_{11})_3]_2$ при нормальных условиях [32] и $PtMe_2(PEt_3)_2$ при 90° С и 50 атм [37]. Однако в последнем случае в литературе нет подробного описания методов синтеза.

Строение кластеров типа $M_3(CO)_3L_4$ установлено методом рентгеноструктурного анализа на примере $Pd_3(CO)_3(PPh_3)_4$ [33] и $Pt_3(CO)_3 \times [P(цикло-C_6H_{11})_3]_4$ [32]. Молекула кластера представляет собой равнобедренный треугольник, все стороны которого стянуты μ -СО-группами. Каждый из двух атомов металла в основании треугольника связан с одним из двух атомов фосфора фосфиновых лигандов, а третий атом металла связан с двумя другими атомами фосфора (рис. 3).

Неэквивалентность СО-групп в кластере находит свое отражение в ИК-спектрах (табл. 4). В области валентных колебаний μ_2 -СО-групп наблюдаются обычно две сильные полосы при 1820—1880 cm^{-1} для соединений палладия и при 1750—1800 cm^{-1} для соединений платины. Отметим, что ИК-спектры в значительной мере характеристичны и могут быть использованы для идентификации кластеров.

Методом ЯМР исследованы кластеры платины. Данные ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{195}Pt согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа [32]. В спектрах проявляются два типа атомов P и Pt (табл. 5), а расщепление сигнала от них на соседних атомах и число компонентов

Данные ЯМР ^{31}P и ЯМР ^{195}Pt кластеров $\text{Pt}_3(\text{CO})_5\text{L}_4$ [31]

Параметры спектра	Лиганд				
	PEt_3	PMe_2Ph	PMePh_2	PEt_3 (<i>mpem</i> -Bu)	PPh_2Bz
$\delta\text{P (1)}$, м. д.	33,7	8,8	24,5	47,0	43,8
$\delta\text{P (2)}$, м. д.	60,8	35,6	49,8	82,5	60,0
$\delta\text{Pt (1)}$, м. д.	—3908	—3760	—3828	—3836	—3855
$\delta\text{Pt (2)}$, м. д.	—3883	—3949	—3970	—3758	—4066
$^1J[\text{Pt (1)}, \text{Pt (2)}]$, Гц	586	507	—	385	—
$^1J[\text{Pt (2)}, \text{Pt (3)}]$, Гц	1830	1840	—	1808	—
$^1J[\text{Pt (1)}, \text{P (1)}]$, Гц	3621	3611	3651	3741	3615
$^1J[\text{Pt (2)}, \text{P (2)}]$, Гц	4463	4643	4614	4317	4348
$^2J[\text{Pt (1)}, \text{P (2)}]$, Гц	445	487	519	440	455
$^2J[\text{Pt (2)}, \text{P (1)}]$, Гц	272	292	282	270	272
$^2J[\text{Pt (2)}, \text{P (3)}]$, Гц	411	427	453	459	453
$^3J[\text{P (2)}, \text{P (3)}]$, Гц	65	65	68	70	60
$^3J[\text{P (1)}, \text{P (2)}]$, Гц	21	21	21	25	20

спектра указывают на треугольный каркас, в котором один атом платины связан с двумя атомами фосфора, а два других имеют только одну связь $\text{Pt}-\text{P}$.

3. Четырехъядерные кластеры $\text{M}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$

Условия получения четырехъядерных кластеров палладия (табл. 6) различны для *n*-алифатических и трифенилфосфиновых лигандов, хотя в качестве исходного соединения в обоих случаях используют $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Четырехъядерный кластер палладия $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{Me})_4$ [39] получен восстановлением $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ окисью углерода в хлористом ме-

ТАБЛИЦА 6

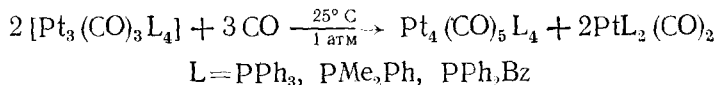
Синтез карбонилфосфиновых кластеров $\text{M}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$

Кластер	Исходное соединение	М:Р в синтезе	Условия синтеза	Ссылки
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{Me})_4$	$\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$	1:2	CH_2Cl_2	[39]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:1,3	Et_3NH	[29]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:2	ацетон, NaOAcCO ; смесь $\text{CO}+\text{O}_2$	[29]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:1÷1:2	ацетон, NaOAc , HOAc	[40]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBu}_3)_4$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:1÷1:2	ацетон, NaOAc , HOAc	[40]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5[\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3]_4$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:1	ацетон, NaOAc , HOAc	[41]
$\text{Pd}_4(\text{CO})_5[\text{P}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_3]_4$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:1	ацетон, NaOAc , HOAc	[41]
$\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$	$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$	1:1	ацетон, CO	[30]
$\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPhMe}_2)_4$	Na_2PtCl_4	1:2	метанол, CO , KOH , гидразин	[42]
$\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$	$\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$	1:1,33	ацетон, CO	[22]
$\text{Pt}_4(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})(\text{dppm-O})$	$[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-dppm})_2][\text{PF}_6]$	—	—	[43]

тилене. Попытки получения по этой реакции соответствующих кластеров с лигандами PPh_3 и PPhMe_2 оказались безуспешными.

Четырехъядерные кластеры платины получены в основном двумя методами (табл. 6).

а) диспропорционированием трехъядерных кластеров в атмосфере окиси углерода, при этом растворяют соединение $\text{Pt}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$ в ацетоне и выдерживают в атмосфере окиси углерода в течение нескольких дней. Происходит постепенное выделение кристаллов (обычно черного цвета) кластеров $\text{Pt}_3(\text{CO})_5\text{L}_4$. Синтез можно проводить иначе, исходя из Na_2PtCl_4 . Сначала получают раствор $\text{Pt}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$, как описано выше, и затем выдерживают его в атмосфере окиси углерода [22]:



Выход продукта составляет от 20 до 50%;

б) взаимодействием дикарбонила платины с фосфином. Раствор дикарбонила платины, полученный по способу авторов работы [30], легко

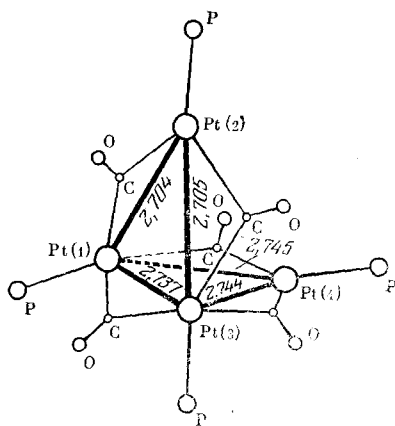


Рис. 4

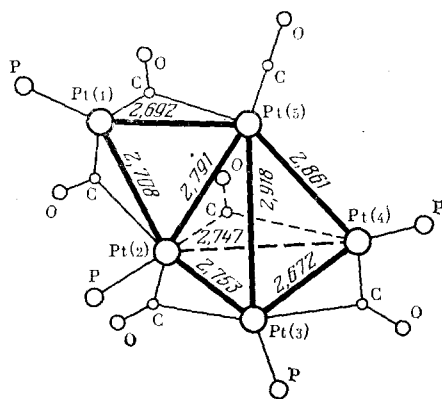
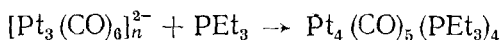


Рис. 5

Рис. 4. Строение кластера $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ (Рентгеноструктурный анализ выполнен Клевцовой Р. Ф., ИХХ СО АН СССР)

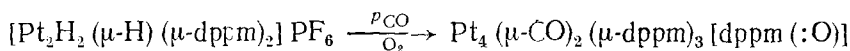
Рис. 5. Строение кластера $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ [48]

реагирует с *n*-алифатическими фосфинами, взятыми в эквимолярном соотношении; образуется кластер $\text{Pt}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$ с высоким (>80%) выходом [30].



Упоминается о взаимодействии $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ с ароматическими фосфиновыми лигандами, однако подробного изложения эксперимента нет [22].

Следует отметить образование четырехъядерного кластера платины при каталитической конверсии окиси углерода [43]:



Рентгеноструктурное исследование выполнено для четырех соединений: $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_2\text{Me})_4$ [39], $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ [33], $\text{Pt}_4(\text{CO})_5 \times (\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [42] и $\text{Pt}_4(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})_3[\text{dppm}(:\text{O})]$ [43]. На рис. 4 показана структура кластера $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$. Металлический каркас его имеет вид «бабочки» или раскрытого тетраэдра. Все пять связей М—М в кластере стянуты $\mu\text{-CO}$ -группами и каждый атом металла координирован с одним атомом фосфора. Остальные соединения имеют аналогичную структуру. Кластер с dppm в качестве мостикового лиганда имеет более короткие связи Pt—Pt из-за хелатирующего влияния dppm.

Для исследования строения четырехъядерных карбонилфосфиновых кластеров платины в растворе использовали спектроскопию ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{195}Pt . При сохранении в растворе для кластера $\text{Pt}_4(\text{CO})_5 \times (\text{PEt}_3)_4$ структуры «бабочки» в спектре ЯМР должны были бы проявиться два типа ядер Pt с различными химическими сдвигами, что дает несимметричный спектр. Эксперимент показал [45], что спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ раствора кластера $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ симметричен относительно центральной интенсивной линии с $\delta=36,4$ м. д.; это позволило предположить тетраэдрическую структуру кластера в растворе. В рамках этой модели удалось интерпретировать наблюдаемый спектр как сумму вкла-

ТАБЛИЦА 7

Данные ИК-спектроскопии для кластеров $\text{M}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$

Лиганд	$\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	Растворитель	Ссылки
$\text{M}=\text{Pd}$			
PPh_2Me	1840 с, 1820 пл	КВг	[39]
PPh_3	1858 с	ВМ	[29]
PEt_3	2018 о. сл., 1889 ср, 1874 сл, 1844 с, 1797 пл	ВМ	[40]
PBu_3	2012 о. сл., 1886 сл., 1851 пл, 1837 с, 1800 пл	ВМ	[40]
$\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	2014 сл — ср. 1894 сл, 1880 о. сл., 1852 пл, 1842 ш. с., 1804 пл	пленка из гексана	[41]
$\text{P}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_3$	2012 с., 1887 сл., 1852 пл, 1841 ш. с., 1799 пл	пленка из гексана	[41]
$\text{M}=\text{Pt}$			
PEt_3	1804 пл, 1790 с	гексан, ВМ	[30]
PPhMe_2	1800 с, 1779 с	ВМ	[22]
PPh_3	1810 пл, 1797 с	ВМ	[22]
$\text{Pt}_4(\text{CO})_2(\text{dppm})_3$	1835, 1735	ВМ	[43]

дов кластеров, содержащих от нуля до четырех ядер магнитного изотопа ^{195}Pt [45]².

Спектр ЯМР ^{195}Pt также указывает на тетраэдрическую структуру кластера (наблюдается дублет кватетов, являющихся суперпозицией спектров кластеров с двумя и с тремя магнитными ядрами). Наблюдаемое повышение симметрии кластера в растворе при комнатной температуре можно объяснить стереохимической нежесткостью данного соединения, связанной с быстрым обменом карбонильных групп. Обменные процессы остаются достаточно быстрыми при температурах вплоть до -70°C [45].

Быстрые обменные процессы наблюдали также для кластеров палладия, спектры ЯМР ^{31}P которых представляют собой синглеты: (δ , м. д., бензол): $-14,0$ (Et), $-6,5$ (Bu) [40] и (δ , м. д., гексан): $-6,6$ ($\text{n-C}_8\text{H}_{17}$), $-6,8$ ($\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$) [41] (отрицательным значениям соответствуют химические сдвиги в более слабое поле относительно сигнала H_3PO_4).

Другая причина перехода к тетраэдрической структуре кластера Pt_4 в растворе может быть связана с присоединением шестой молекулы CO из раствора. Косвенно такая возможность подтверждается получением кластера $\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_4$ при медленной кристаллизации — $\text{Pd}_4 \times (\text{CO})_5(\text{PBu}_3)_4$ в атмосфере CO [46].

Для соединений палладия ИК-спектры в области валентных колебаний группы CO характеризуются одной сильной полосой; также сильная полоса с плечом наблюдается для кластеров платины (табл. 7).

² В печати появилась статья (Moor A., Pregosin P. S., Venanzi L. M., Welch A. J. Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 85, p. 103), в которой полученные данные по ЯМР совпадают с данными работы [45].

4. Пятиядерные кластеры $Pt_5(CO)_6L_4$

Пятиядерные кластеры платины известны недавно. Для их синтеза использовали довольно специфический метод (табл. 8) — восстановление $Pt(II)$ металл-карбонильными анионами. С этой целью раствор $PtCl_2L_2$ в тетрагидрофуране обрабатывали $NaMn(CO)_5$ или $KFeX \cdot (CO)_3NO$ и реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре (1 ч для PEt_3 или 18 ч RPh_3). Продукты реакции выделяли хроматографически. Выход сильно зависит от природы карбонилат-иона и фосфинового лиганда: в случае $NaMn(CO)_5$ он составляет 35% для RPh_3 и 50% для PEt_3 , а в случае $KFe(CO)_3NO$ он равен 10% для RPh_2Me и 75% для RPh_3 [49].

Более эффективный и простой метод синтеза основан на взаимодействии дикарбонила платины с фосфином [36]. Раствор дикарбонила платины, полученный как описано выше, обрабатывают фосфином при соотношении $Pt : L = 5 : 4$ и выдерживают в течение 10—15 ч. После этого растворитель отгоняют и продукт перекристаллизовывают из смеси бензол — гептан, ацетон — этанол и др.

Реакция протекает достаточно селективно, одинаково легко с алифатическими и с ароматическими фосфинами. Выход продукта обычно высокий (80%). Представляется интересным также способ, основанный на повышении нуклеарности кластеров $Pt_5(CO)_6L_4$ при нанесении их на различные носители. Полагают, что процесс протекает на кислотных центрах, так как аналогичное укрупнение остова наблюдается при обработке исходного кластера 48%-ным раствором HBF_4 в ТГФ [50].

Исследована структура двух сольватов $Pt_5(CO)_6(PPh_3)_4 \cdot 3Solv$ с толуолом [47] и бензолом [48]. Структуру пятиядерного кластера (рис. 5) можно рассматривать либо как тетраэдр с металломостиком $Pt(1)$, либо как два ортогональных треугольника с общей вершиной $Pt(2)$ [47]; последнее мнение основано на наличии в молекуле более длинных связей $Pt(3) — Pt(5)$ и $Pt(4) — Pt(5)$.

Следует отметить, что как рентгеноструктурные данные, так и параметры ИК-спектров для пятиядерного кластера $Pt_5(CO)_6(PPh_3)_4$, полученные в двух независимых работах [47, 48], хорошо согласуются. ИК-спектр содержит набор полос в области $\nu(CO)$, характерный для всех полученных к настоящему времени соединений (табл. 9). При этом совпадают не только количества полос, но и соотношение их интенсивностей. Отмечена также сильная зависимость положения и формы низкочастотной полосы ($\sim 1790 \text{ см}^{-1}$) от природы растворителя (вплоть до расщепления полосы на две компоненты) [36].

Высокая характеристичность ИК-спектров пятиядерных кластеров, по нашему мнению, позволяет считать, что полученные ранее соединения [22], которым приписывался состав $Pt_4(CO)_5L_4$ ($L = AsPh_3, RPh_2Bz, PEt_3$), по-видимому, являются в действительности кластерами состава $Pt_5(CO)_6L_4$ или содержат их в значительных количествах. Такое заключение можно сделать на основании анализа ИК-спектров в области $\nu(CO)$. К аналогичному выводу пришли авторы работы [49], основываясь на идентичности ИК-спектра $Pt_5(CO)_6(PEt_3)_4$ и продукта, ко-

Таблица 8

Синтез карбонилфосфиновых кластеров $Pt_5(CO)_6L_4$

Кластер	Исходное соединение	Pt:P*	Условия синтеза	Ссылки
$Pt_5(CO)_6(PEt_3)_4$	$[PtCl_2(PEt_3)_2]$	1:2	$NaMn(CO)_5$	[47]
$Pt_5(CO)_6(PPh_3)_4$	$[PtCl_2(PPh_3)_2]$	1:2	$NaMn(CO)_5$	[47]
$Pt_5(CO)_6[P(C_6H_4-n-CH_3)_3]_4$	$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$	1:1	ацетон, CO	[48]
$Pt_5(CO)_6[P(C_6H_4-n-OCH_3)_3]_4$	$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$	1:1	ацетон, CO	[48]
$Pt_5(CO)_6(PPh_2Et)_4$	$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$	1:1	ацетон, CO	[48]
$Pt_5(CO)_6(PBu_3)_4$	$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$	1:1	ацетон, CO	[48]

* Приведено молярное соотношение $Pt : P$ в синтезе.

Данные ИК-спектроскопии для кластеров $Pt_5(CO)_6L_4$

Лиганд	$\nu(CO)$, cm^{-1}	Растворитель	Ссылки
PPh_3^*	1998 о. с., 1893 сл., 1854 с., 1814 с., 1790 о. с.	KBr	[47]
PPh_3	2005 о. с., 1898 сл., 1864 ср., 1818 с., 1795 с.	ТГФ	[47]
PPh_3	1998 о. с., 1899 ср., 1858 с., 1812 с., 1788 о. с.	ВМ	[47]
PPh_3	1999 с., 1895 сл., 1864 ср., 1816 с., 1792 с.	ТГФ	[48]
PEt_3	1985 о. с., 1880 ср., 1850 с., 1786 о. с., 1769 пл., 1754 о. с.	KBr	[47]
PEt_3	1996 о. с., 1879 сл., 1848 ср., 1808 о. с., 1780 с., 1769 с.	циклогексан	[47]
PEt_3	1989 о. с., 1879 сл., 1844 с., 1798 о. с., 1776 о. с., 1765 о. с.	ТГФ	[47]
PEt_3	1984 о. с., 1881 сл., 1859 ср.-с., 1786 ср., 1769 пл., 1751 о. с.	ВМ	[47]
PEt_3	1988 о. с., 1878 сл., 1842 ср., 1797 о. с., 1778, 1778 о. с., 1762 о. с.	гексан	[48]
$P(C_6H_4-n-CH_3)_3$	1999 с., 1892 сл., 1860 ср., 1818 с., 1793 с.	$(C_2H_5)_2O$	[48]
$P(C_6H_4-n-OCH_3)_3$	1955 с., 1892 с., 1855 ср., 1812 с., 1787 с.	ТГФ	[48]
PPh_2Et	1998 с., 1890 сл., 1853 ср., 1812 с., 1794 пл., 1784 с.	$(C_2H_5)_2O$	[48]
PBu_3	1988 с., 1878 сл., 1842 ср., 1797 с., 1778 с., 1762 с.	ТГФ	[48]

* Сольват с тремя молекулами бензола.

торому ранее был приписан состав $Pt_5(CO)_5(PEt_3)_4$ [22]. Соединение $Pt_4(CO)_5(PPh_3)_3 \cdot 1,5C_6H_6$, полученное в [34], имеет набор полос $\nu(CO)$, характерный для пятиядерных кластеров, но их положение значительно отличается от положения полос $\nu(CO)$ для исследованных соединений. Таким образом, в отдельных случаях вид спектра в области $\nu(CO)$ может быть достаточно характеристичным для отнесения кластеров к тому или иному типу.

5. Семиядерный кластер $Pd_7(\mu_3-CO)_4(\mu-CO)_3(PMe_3)_7$

Семиядерный кластер $Pd_7(CO)_7(PMe_3)_7$, получен восстановлением $Pd(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})(PMe_3)$ окисью углерода и является единственным примером кластера указанной степени нуклеарности [51].

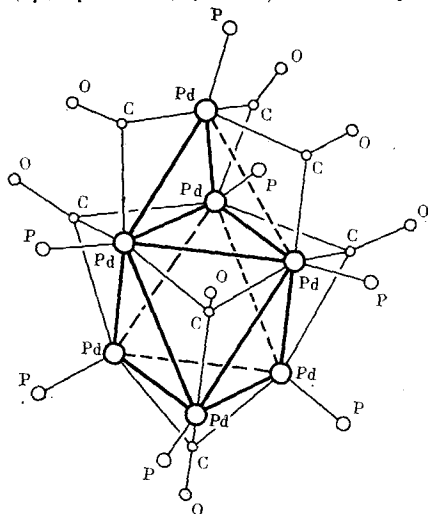


Рис. 6. Строение кластера $Pd_7(CO)_7(PMe_3)_7$ [51]

Строение соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 6). Кластер представляет собой одношапочный октаэдр; дополнительный атом палладия расположен над гранью октаэдра несимметрично; одно из расстояний $Pd_{шап}-Pd_{окт}$ составляет 3,18 Å, что заметно превышает длины двух других связей (2,73 Å). Длины связей внутри октаэдра лежат в пределах 2,75—2,81 Å. Полученный для образца, таблетированного в KBr, ИК-спектр вещества имеет полосы поглощения CO-групп в низкочастотной области (1825с, 1800о. с., 1785пл, 1770с, 1750с, 1685с).

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

а) Кластеры с *n*-алифатическими фосфинами

Условия получения кластеров этого типа изучены наиболее детально. Соединения образуются при восстановлении ацетата палладия в присутствии трифторуксусной кислоты. Особым достоинством этого метода синтеза является возможность получения индивидуальных соединений состава $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}\text{L}_6$ (I), (II) и $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{P}\text{Bu}_3)_4$ (V) в широких пределах соотношений $\text{Pd} : \text{P}$ (табл. 10) [41, 52; 53].

Для кластеров (I), (II), (V) получены ИК- и ЯМР ^{31}P спектры [41, 46, 52—54]. Для ИК-спектра кластера (V) характерны полосы поглощения в области 1920—1810 см^{-1} , отнесенные к колебаниям мостиковых СО-групп и полоса при 2040—2030 см^{-1} , отнесенная к концевым СО-группам (табл. 11). Спектры кластеров (I) и (II) имеют похожий вид и относительные интенсивности полос $\nu(\text{CO})$. Спектры кластеров (II) и

ТАБЛИЦА 10

Синтез десятиядерных кластеров палладия восстановлением $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

Кластер		$\text{Pd} : \text{P} *$	Условия синтеза	Ссылки
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6$	(I)	1:3,3—1:15	ацетон, CF_3COOH	[52, 53, 46]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}\text{Bu}_3)_6$	(II)	1:4—1:10	ацетон, CF_3COOH	[52, 46]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{PEt}_3)_4 **$	(III)	1:1,5—1:1,5	ацетон, CF_3COOH	[41, 27]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{PPt}_3)_4$	(IV)	1:2	ацетон, CF_3COOH	[27]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{P}\text{Bu}_3)_4$	(V)	1:1,5—1:2,5	ацетон, CF_3COOH	[54]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3]_6$	(VI)	1:0,6	ацетон	[41]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_3]_6$	(VII)	1:0,6	ацетон	[41]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6$	(VIII)	1:1—1:0,6	ацетон, NaOAc , HOAc	[29]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-Me})_3]_6$	(IX)	1:0,7	ацетон, NaOAc , HOAc	[29]
$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-OMe})_3]_6$	(X)	1:0,7	ацетон, NaOAc , HOAc	[29]

* Приведено молярное соотношение $\text{Pd} : \text{P}$ в синтезе.

** В смеси с (I).

ТАБЛИЦА 11

Данные ИК-спектроскопии для десятиядерных кластеров палладия $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}\text{L}_6$

Лиганд	$\nu(\text{CO})$, см^{-1}	Условия	Ссылки
PEt_3	2052 о. сл., 1921 пл., 1889 с., 1875 пл., 1850 с., 1841 пл., 1822 пл., 1806 пл., 1791 ср или * 1892 с., 1853 с., 1790 ср	ВМ	[27]
PEt_3	1892 с., 1875 ср., 1856 с.	бензол	[27]
PBu_3	2038 о. сл., 1921 пл., 1889 с., 1878 пл., 1864 пл., 1852 с., 1827 пл., 1800 ср или * 1884 с., 1850 с., 1799 ср	ВМ	[27]
$\text{P}\text{Bu}_3 **$	2034 с., 1914 с., 1898 с., 1871 с., 1818 с.	ВМ	[27, 54]
$\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	2032 сл.—ср., 1920 пл., 1891 с., 1876 пл., 1856 с., 1800 ср	пленка из гексана	[41]
$\text{P}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_3$	2034 сл., 2017 о. сл., 1895 с., 1882 пл., 1859 с., 1835 пл., 1805 сл	пленка из гексана	[41]
PPh_3	2036 сл., 1906 с., 1893 ср., 1870 с., 1839 пл. ш., 1803 ср	ВМ	[29]
PPh_3	1911 с., 1894 ср., 1877 с., 1845 сл.—ср., 1816 ср	ТГФ	[29]
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-Me})_3$	2023 сл., 1906 с., 1893 ср., 1872 с., 1847 с., 1809 ср	ВМ	[29]
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-Me})_3$	1910 с., 1891 ср., 1875 с., 1845 пл., 1815 ср	ТГФ	[29]
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-OMe})_3$	2036 сл., 1901 с., 1889 ср., 1867 с., 1832 пл., 1803 ср	ВМ	[29]
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-OMe})_3$	1906 с., 1890 ср., 1872 с., 1845 пл., 1812 ср	ТГФ	[29]

* Зависит от степени дисперсности образца в вазелиновом масле.

* Кластер $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{P}\text{Bu}_3)_4$.

(V) характеризуются очень схожими ансамблями полос поглощения мостиковых СО-групп, но в ИК-спектре соединения (V) эти полосы смещены на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ в более коротковолновую область.

Спектр ЯМР ^{31}P соединения (V) (растворитель — бензол) представляет синглет с $\delta = -5,0$ м. д. Спектры ЯМР ^{31}P кластеров (II) и (I) характеризуются двумя сигналами с соотношением интенсивностей 2:1 и $\delta = -4,0$ и $+3,3$ м. д. для (II) и $\delta = -11,0$ и $-3,1$ м. д. для (I) [52, 53].

Спектральные данные хорошо согласуются со структурой кластеров (V) [54] и (II) [53]. Структура кластера (II) приведена на рис. 7 (*n*-бутильные заместители не показаны) [53]. Кластер (II) представляет собой октаэдр, над всеми несмежными гранями которого расположены

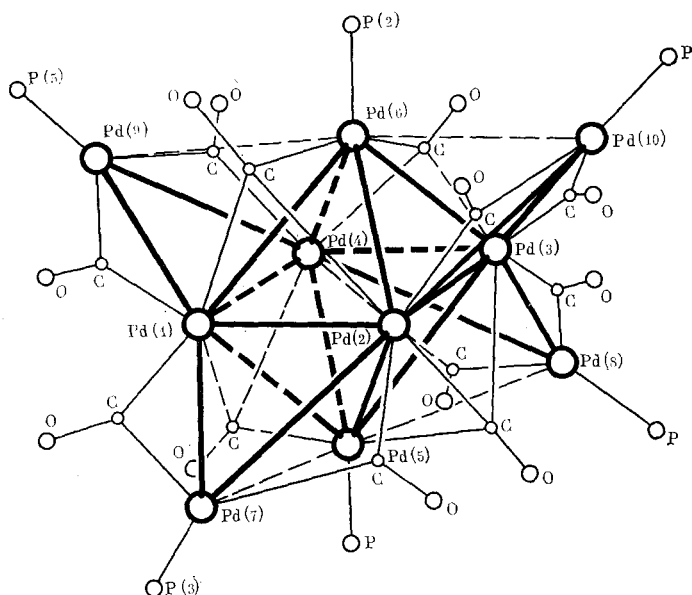


Рис. 7. Строение кластера $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6$ [53]

шапочные атомы палладия: экваториальные атомы Pd(1)—Pd(4) и апикальные атомы Pd(5), Pd(6) «внутреннего» октаэдра Pd_6 , а также шапочные атомы Pd(7)—Pd(10). Расстояния $\text{Pd}_{\text{шап}}-\text{Pd}_{\text{янк}}$ (2,694—2,722(2) Å) значительно меньше, чем $\text{Pd}_{\text{шап}}-\text{Pd}_{\text{янк}}$ (3,301—3,421(2) Å). Расстояния Pd—Pd во внутреннем октаэдре « Pd_6 » находятся в пределах 2,791—2,851(2) Å [53]. Восемь μ_2 -СО-групп стягивают короткие связи $\text{Pd}_{\text{шап}}-\text{Pd}_{\text{янк}}$, четыре μ -СО-группы координированы по четырем свободным граням октаэдра. При этом координирование СО-групп по граням также несимметричное, но, в отличие от шапочных атомов металла, атомы углерода μ_3 -СО-групп смещены к апикальным атомам палладия, так что расстояния $\text{Pd}_{\text{янк}}-\text{C}$ (2,04—2,08(2) Å) короче, чем $\text{Pd}_{\text{янк}}-\text{C}$ (2,23—2,35(2) Å). Шесть атомов фосфора трибутилфосфиновых лигандов связаны с четырьмя шапочными и двумя апикальными атомами палладия. Спектр ЯМР ^{31}P этих атомов характеризуется сигналами $\delta = -4,0$ и $+3,3$ м. д.

Кластер (V) сохраняет такой же остов из атомов металла, как и у кластера (II), но к двум апикальным атомам палладия присоединяются не RBU_3 -лиганды, а СО-группы. Расстояния $\text{Pd}_{\text{шап}}-\text{Pd}_{\text{янк}}$ в кластере (V) короче на $\sim 0,015$ Å, чем аналогичные расстояния в кластере (II) [54]. Это укорочение, по-видимому, вызвано частичным устранением стерических напряжений при замене RBU_3 -групп на СО-группы. Другой особенностью структуры кластера (V) является наличие в одной молекуле трех типов СО-групп: четырех мостиковых μ_3 -СО, восьми мостиковых μ_2 -СО и двух концевых.

б) Влияние кислотности среды на состав кластеров

Замена трифторуксусной кислоты на слабую кислоту CH_3COOH при синтезе кластеров $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12+x}\text{L}_{6-x}$ ($x=0,2$) приводит к непрерывному изменению состава продуктов в зависимости от соотношения $\text{Pd}:\text{P}$. В этих условиях индивидуальные соединения (V) и (II) получены лишь при стехиометрических отношениях $\text{Pd}:\text{P}$; при уменьшении отношения до 1:2,2 образуется кластер $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$. Аналогичная зависимость наблюдалась при использовании в качестве лиганда PEt_3 . В области промежуточных значений соотношения $\text{Pd}:\text{P}$ (от 1:0,6 до 1:2:2), как было показано спектральными методами, протекает образование смеси кластеров $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$ и (II) [41]. В случае триэтилфосфина смесь соединений была разделена на индивидуальные кластеры Pd_4 и Pd_{10} [41].

Кластеры состава (VI) и (VII) получены в нейтральной среде при стехиометрических отношениях $\text{Pd}:\text{P}$ и идентифицированы по ИК-спектрам и спектрам ЯМР ^{31}P . Их ИК-спектры (табл. 11) аналогичны ИК-спектру структурно охарактеризованного кластера (II). Спектры ЯМР ^{31}P кластеров (VI) и (VII) содержат по два сигнала с соотношением интенсивностей 2:1, что соответствует сигналам от атомов фосфора, координированных по четырем «шапочным» и двум апикальным атомам палладия [41].

Следует отметить, что в нейтральной среде и в системе $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$ при соотношении $\text{Pd}:\text{PBU}_3=1:0,4$ вместо ожидаемого соединения (V) образуется кластер (II) с примесью металлического палладия [41]. Важным моментом является промежуточное образование кластера $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$, обнаруживаемого по ИК-спектру продуктов на начальной стадии реакции (в системе $\text{HOAc} + \text{NaOAc}$) [27, 41].

При переходе к слабощелочной среде (NaOAc) при соотношениях $\text{Pd}:\text{PBU}_3=1:1 \div 1:1,4$ протекает образование $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$ в смеси с металлическим палладием, а при соотношении $\text{Pd}:\text{PBU}_3=1:0,6$ образуется смесь, включающая (II), $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$ и металлический палладий [41].

Роль кислоты состоит в создании определенной равновесной концентрации свободного фосфина, оптимальной для образования кластера соответствующей структуры. Сверхстехиометрические количества $\text{P}(n\text{-Alk})_3$ при синтезе (I), (II) и (V) требуют присутствия сильной кислоты [41, 46, 53]. Избыточный лиганд в этом случае связывается в фосфониевую соль $[\text{HPAlk}_3]^+[\text{CF}_3\text{COO}]^-$. Напротив, в слабокислой и нейтральной средах становится необходимым снижение концентрации $\text{P}(n\text{-Alk})_3$ до стехиометрических отношений [41].

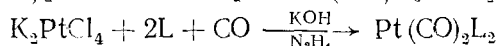
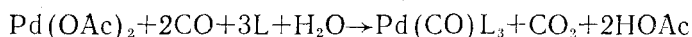
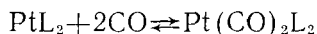
Существенным является то обстоятельство, что в исследованных условиях синтеза и при использовании указанных триалкилфосфинов ни в растворе, ни в твердой фазе не удастся зафиксировать «промежуточных» $\text{Pd}_5\text{—Pd}_6\text{—...—Pd}_9$ структур. Так, кристаллизация в процессе синтеза в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ — диоксан — Me_2CO — HX — PBU_3 — H_2O — CO в зависимости от соотношения $\text{Pd}:\text{PBU}_3$ и вида X ($\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}^-$, CH_3COO^-) приводит только к кластерам (II), (V), $\text{Pd}_4 \times (\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$ и $\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_4$ [27, 41].

в) Кластеры с ароматическими фосфинами

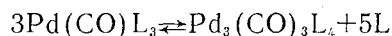
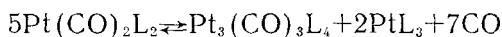
Более низкая основность ароматических фосфинов не позволяет регулировать их концентрацию путем изменения кислотности среды. Состав образующихся продуктов весьма чувствителен к соотношению $\text{Pd}:\text{P}$ в ходе синтеза и к времени реакции. Поэтому синтез проводят в строго контролируемых условиях и, несмотря на это, для получения более чистого вещества обычно требуется переосаждение. Кластеры (VIII) — (X) идентифицированы с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 11) [29].

7. Сравнительное рассмотрение методов синтеза

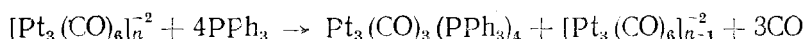
Рассмотрение основных методов синтеза кластеров палладия и платины позволяет выделить ряд общих моментов. В качестве исходного соединения обычно используют низковалентный комплекс металла (PdL_2 , PtL_2 , $\text{Pt}(\text{cod})_2$, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{n-}$), заранее синтезированный или полученный восстановлением соединений Pt(II) , Pd(II) в растворе. Затем производные нульвалентного металла в результате обработки окисью углерода переводят в карбонилсодержащие моноядерные комплексы.



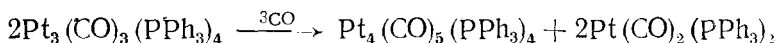
Вследствие сильно выраженной способности соединений Pd(0) и Pt(0) к образованию связей металл — металл, при недостатке фосфиновых лигандов происходит объединение этих моноядерных карбонил-фосфиновых частиц в кластеры различной нуклеарности в зависимости от условий; это особенно четко выражено в случае трехъядерных соединений.



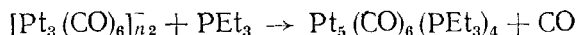
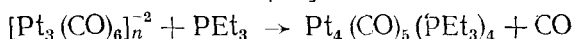
Иная картина наблюдается при использовании дикарбонила платины. Рентгеноструктурный анализ показал [15], что соединения $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{n-}$ представляют собой полимерную структуру, образованную трехчленными циклами, связанными между собой удлинёнными связями Pt—Pt . В этом случае моноядерные частицы не образуются [36], а при атаке фосфина отщепляется сразу фрагмент из трех атомов платины:



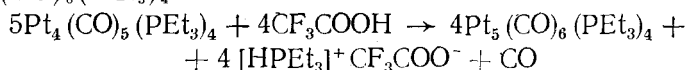
Далее, общими являются взаимопревращения кластеров различной нуклеарности друг в друга. Так, в атмосфере окиси углерода кластер $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ постепенно диспропорционирует на $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ и моноядерный комплекс [22]:



Особенно быстро этот процесс происходит в случае алифатических фосфинов. Это приводит к тому, что не удается получить трехъядерный кластер с PtEt_3 реакцией с дикарбонилем платины. С другой стороны, высокая реакционная способность кластеров платины с алифатическими фосфинами помогает осуществлять разнообразные перестройки кластеров и приводит к селективному получению $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ и $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_4$. Выход и нуклеарность кластеров в этом случае определяются лишь отношением $\text{Pt} : \text{L}$ [30].



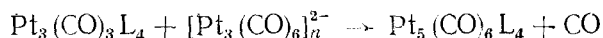
Процесс увеличения нуклеарности можно сделать более селективным и быстрым путем связывания фосфинов. Выведение фосфина из реакционной среды (под действием H^+ , O_2 и др.) позволяет из моноядерных частиц получать сразу кластеры высокой нуклеарности. Этот процесс изучен для соединений палладия [55, 56]. В случае платины из комплекса $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ при его обработке CF_3COOH с высоким выходом получен $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_4$:



При синтезе пятиядерных кластеров платины по [47, 49] путем восстановления PtCl_2L_2 карбонилат-ионами процессы взаимопревращений

кластеров, вероятно, тоже имеют место. Метод дает, как правило, смесь соединений, и на стадии хроматографирования происходит отделение наиболее стабильной формы $Pt_5(CO)_6L_4$. Это подтверждается более поздней работой [50], где при импрегнировании кластеров $Pt_3(CO)_3L_4$ на различных носителях происходит их превращение в пятиядерные соединения $Pt_5(CO)_6L_4$.

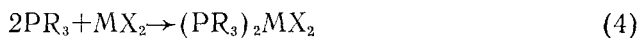
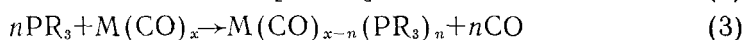
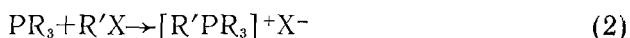
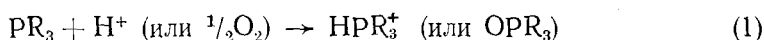
Гораздо более сложные превращения имеют место при синтезе пятиядерных кластеров платины в реакции фосфиновых лигандов с $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$. В этом случае, как уже отмечалось, первым этапом реакции является образование $Pt_3(CO)_3L_4$, причем эта стадия протекает быстро. Это соединение затем медленно реагирует с дикарбонилем платины с образованием $Pt_5(CO)_6L_4$ [36].



В случае алифатических фосфинов скорости обеих стадий близки, и поэтому трехядерный кластер получается всегда в смеси с соединениями более высокой нуклеарности. Следует отметить, что кластер Pt_4 в растворе не подвержен процессам диспропорционирования, и для превращения его в кластер Pt_5 требуется отщепить фосфиновый лиганд и связать его химически. Для соединений палладия процессы диспропорционирования имеют место практически для всех кластеров, включая десятиядерные [55, 56].

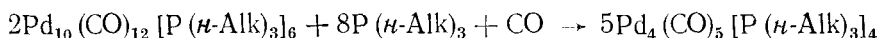
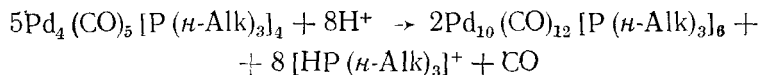
III. ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНИЛФОСФИНОВЫХ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ

При синтезе карбонилфосфиновых кластеров было найдено, что кислотность среды сильно влияет на образование соединений той или иной нуклеарности; это наблюдение было использовано для получения одного соединения из другого. Экспериментально эта возможность была реализована в работах [55, 56], что привело к разработке метода увеличения нуклеарности карбонилфосфиновых соединений палладия. В основе метода лежит связывание фосфорсодержащего лиганда. Выбор реагентов зависит от основности фосфинового лиганда и включает кислоты, окислители, галогенорганические соединения и комплексы металлов различной степени окисления [27, 55, 56]:



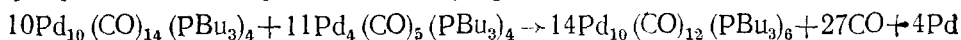
1. Взаимопревращения кластеров в системе $Pd(O) - CO - P(n-Alk)_2$

В системе с три-*n*-алкилфосфиновыми лигандами протекают взаимопревращения кластеров с изменением степени их нуклеарности и состава координационной оболочки. Ключевым является взаимопревращение $Pd_4 \rightleftharpoons Pd_{10}$ [55]:

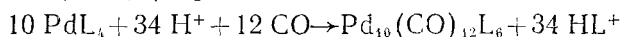


Взаимопревращение протекает с высокой селективностью (>90%). Превращение $Pd_4 \rightarrow Pd_{10}$ проведено при действии на $Pd_4(CO)_5(PEt_3)_4$ пентакарбонила железа (получено 88% соединения (I)), при действии на $Pd_4(CO)_5(PBu_3)_4$ ацетата палладия или 8-(бромметил)хинолина, т. е. на основе реакций (2)–(4). В качестве акцептора фосфорсодержащего лиганда может быть использовано и соединение из семейства карбонил-

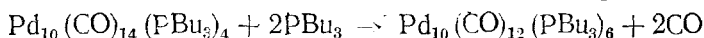
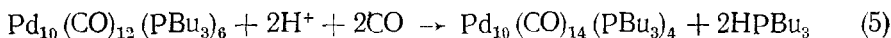
фосфиновых кластеров палладия [55]:



Кластер (II) также получен из комплекса PdL_4 , где $\text{L}=\text{PBU}_3$, но с низким выходом (10%) [55]



Превращения, протекающие с изменением состава координационной оболочки, включают следующие реакции [46, 55]:



(XI)

Для получения индивидуального соединения (V) по реакции (5) необходим контроль во времени: при длительном действии избытка H^+ происходит постепенное образование металлического палладия [54, 55].

Структурно охарактеризованный кластер (XI) (рис. 8) получен кристаллизацией $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$ в атмосфере CO [46]. Кластер представляет собой практически неискаженный тетраэдр, все ребра которого стянуты μ -CO-лигандами, а каждый атом палладия координирован одним атомом фосфора фосфинового лиганда.

Таким образом, общая схема взаимопревращений карбонилфосфиновых кластеров палладия в системе $\text{Pd}(\text{O})-\text{CO}-$

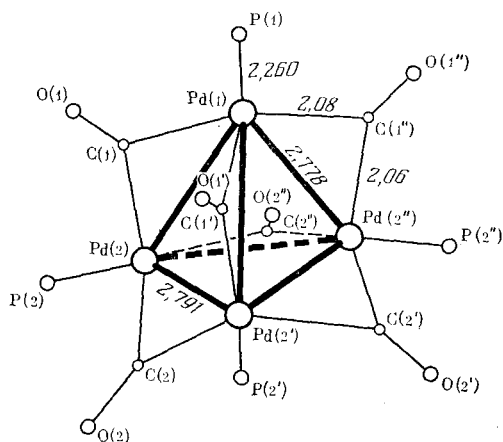
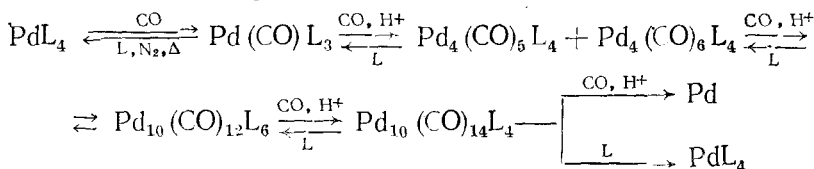


Рис. 8. Строение кластера $\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_4$ [46]

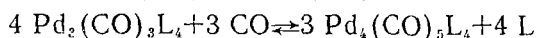
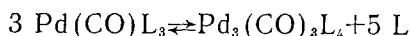
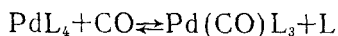
$\text{P}(\text{n-Alk})_3$ может быть представлена в виде:



Эта схема является наглядной иллюстрацией одного из определений кластеров как соединений, лежащих между классическими моноядерными комплексами и компактным металлом.

2. Взаимопревращения кластеров в системе $\text{Pd}(\text{O})-\text{CO}-\text{PPh}_3$

Применение кислоты для увеличения нуклеарности кластеров в этой системе неэффективно вследствие более низкой основности ароматического фосфинового лиганда. До $n=4$ связывание трифенилфосфинового лиганда не обязательно ввиду существования в растворах следующих равновесий [33, 35, 56–58]:

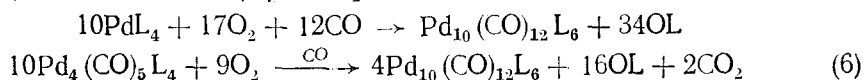


Кластер $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ значительно более стабилен, чем его аналог с PPh_3 -лигандом, выделить который не удалось. В растворе в атмосфере CO кластер $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ превращается в четырехъядерный кластер $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$, ранее охарактеризованный как $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_3$ [35, 58]. Отметим, что платиновый кластер $\text{Pt}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$ в подобных условиях диспропорционирует на $\text{Pt}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$ и $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{L}_2$ [22].

Состав и выход продуктов кристаллизации соединений PdL_4 , $\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_3$ и $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$ в атмосфере CO зависят от концентрации исходных веществ, природы растворителя, времени реакции, температуры, состава газовой фазы. В отдельных случаях могут быть получены кристаллы, содержащие два различных кластера. Так, рентгеноструктурным анализом обнаружена совместная кристаллизация $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4 \times \text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [33].

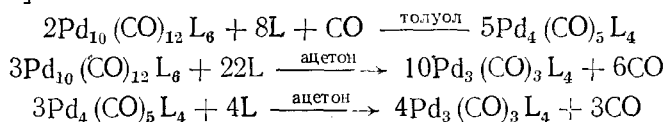
В растворе в атмосфере CO кластер $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ также находится в равновесии с более высоконуклеарной формой, кластером (VIII) [56].

Десятиядерный кластер (VIII) получен окислением PdL_4 , $\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_3$, $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ или $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ смесью кислорода с окисью углерода (в отношении 2 : 1) [27, 56]:



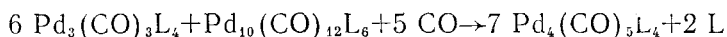
Образование кластера (VIII) в этих реакциях доказано с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии (табл. 11), спектроскопии ЯМР ^{31}P раствора по окончании окисления [27, 56]. Спектр ЯМР ^{31}P раствора в толуоле [56] указывает на образование OPPh_3 (−23,7 м. д.) и кластера (VIII), который дает два сигнала при −23,0 и −15,9 м. д. с соотношением интенсивностей $\sim (2 : 1)$. Разность их химических сдвигов (7,1 м. д.) такая же, как и в спектрах ЯМР ^{31}P кластеров (I), (II) (7–8 м. д.) [41, 52, 53]. Относительная интенсивность сигналов OPPh_3 : $\text{PPh}_3 = 1 : 1,6$ подтверждает стехиометрию реакции (6).

Понижение нуклеарности с образованием индивидуальных соединений, достигается при взаимодействии с фосфином соответственно при соотношениях (VIII) : L = 1 : 7; (VIII) : L = 1 : 11 и $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$: L = 1 : 2,5 [56]:

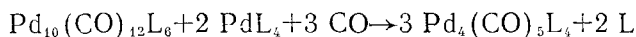


Обработка любого из кластеров $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$, $\text{Pd}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$ или (VIII) избытком лиганда L приводит к комплексу PdL_4 .

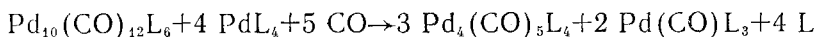
Карбонилтрифенилфосфиновые кластеры палладия образуются и в реакциях диспропорционирования кластеров различной нуклеарности [56]. Взаимодействие стехиометрических количеств Pd_3 и (VIII) в присутствии L в толуоле приводит к кластеру Pd_4 :



Кластер $\text{Pd}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$ получен взаимодействием соединений (VIII) и PdL_4 в толуоле при соотношении (VIII) : $\text{PdL}_4 = 1 : 2$

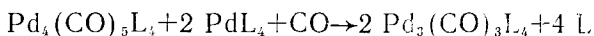
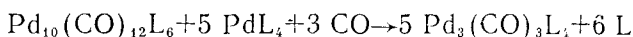


Высоколабильный кластер $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$ в растворе в заметных количествах не образуется даже в благоприятных стехиометрических условиях; продуктами реакции (VIII) и PdL_4 в толуоле (соотношение (VIII) : $\text{PdL}_4 = 1 : 4$) являются $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_3$ [56]:

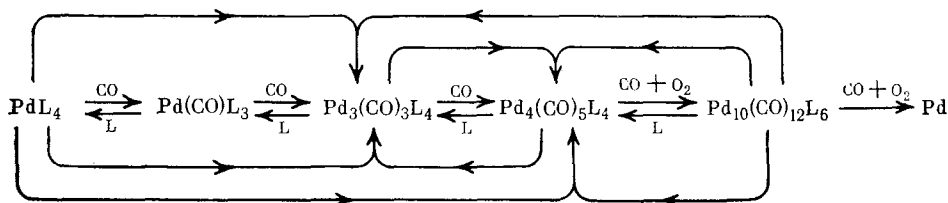


Однако взаимодействие в ацетоне, в котором все участвующие в реакции соединения плохо растворимы, приводит к получению $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$ при мольном соотношении (VIII) : $\text{PdL}_4 = 1 : 5$ и $\text{Pd}_4(\text{CO})_5\text{L}_4$: $\text{PdL}_4 =$

= 1 : 2 [56]:



Общая схема взаимопревращений карбонилтрифенилфосфиновых соединений может быть записана в виде:

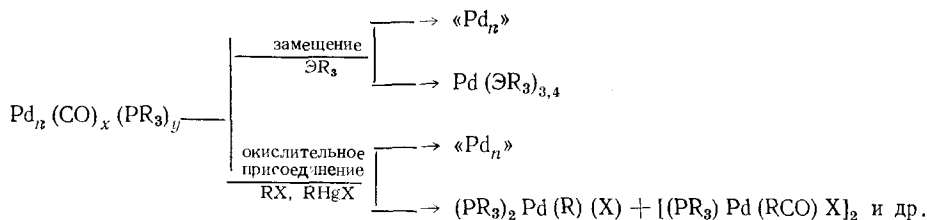


Существенным свойством систем $\text{Pd}(\text{O})-\text{CO}-\text{PR}_3$ при $\text{R}=\text{n-Alk}$, $\text{R}=\text{Ph}$ является образование однотипных кластеров Pd_4 и Pd_{10} , хотя группа PPh_3 отличается от $\text{P}(\text{n-Alk})_3$ (например, от PBu_3) стерически и электронными характеристиками [59].

В системе с трифенилфосфиновым лигандом, в отличие от системы $\text{Pd}(\text{O})-\text{CO}-[\text{P}(\text{n-Bu})_3]$, не удается выделить в индивидуальном состоянии второй десятиядерный кластер состава $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}\text{L}_4$. Увеличение времени обработки растворов кластеров $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ или (VIII) смесью $\text{CO}+\text{O}_2$ приводит к получению смеси $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}\text{L}_6$, $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}\text{L}_4$ и металлического палладия [56]. Другое отличие состоит в существовании устойчивого в твердом виде трехядерного кластера $\text{Pd}_3(\text{CO})_3 \times (\text{PPh}_3)_4$. Так же, как и в системе с PBu_3 , в системе с PPh_3 пока не удается выделить соединений с промежуточной нуклеарностью $4 < n \leq 9$ [56].

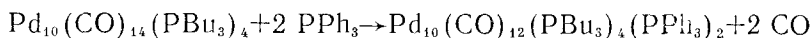
IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Можно выделить два типа реакций, свойственных карбонилфосфиновым кластерам палладия — это реакции замещения и окислительного присоединения. В силу полиядерности исходных соединений, каждая из этих реакций в общем случае может привести к продуктам двух видов — с сохранением исходной структуры или с изменением нуклеарности вплоть до моноядерных соединений [27]:



$\text{Э}=\text{P, As, Sb}; \text{X}=\text{Cl, Br, I}$

Для реакций замещения удобен кластер (V) как наиболее обедненный фосфиновым лигандом. В зависимости от соотношения (V): замещающий лиганд протекает образование соединений различной ядерности $n=10, 4, 1$ с разнородными (при $n=10, 4$) или однородными (при $n=4, 1$) фосфорсодержащими лигандами. Так, при обработке (V) раствором $\text{L}=\text{PPh}_3$ в соотношении (V): $\text{L}=1:2$ получен кластер $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_4(\text{PPh}_3)_2$:



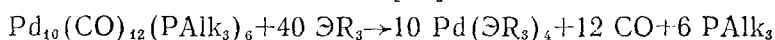
а в соотношении 1 : 3,7 — кластер $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_4(\text{PPh}_3)_5$ [27].

Показано, что в соединении $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_4(\text{PPh}_3)_2$ трифенилфосфиновый лиганд координирован не только апиальными атомами палладия, но и шапочными в соотношении $\text{L}_{\text{шап}}:\text{L}_{\text{апик}}=1,8:1,0$ [27]. Ис-

следование методом ЯМР ^{31}P показало, что наблюдаемая координация трифенилфосфина вызвана одновременным замещением концевых СО-групп у апикальных атомов палладия и PBU_3 у шапочных (с некоторым преобладанием замещения СО-групп). Высвободившийся при этом PBU_3 может также замещать концевые СО-группы [27].

Разрушение структуры кластеров $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_4$ и $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12} \times (\text{PBu}_3)_6$ с образованием $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_{4-n}(\text{PPh}_3)_n$ наблюдалось при более чем 4-молярном избытке PPh_3 . Дальнейшее увеличение количества PPh_3 (до $\text{Pd}_{10}:\text{PPh}_3=1:12$) приводит к получению смеси $\text{Pd}(\text{CO}) \times (\text{PPh}_3)_3$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [27]. Обработка соединения $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_4$ трифенилфосфином уже в соотношении $\text{Pd}_4:\text{PPh}_3=1:2$ дает смесь $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PBU}_3)_{4-n}(\text{PPh}_3)_n$ (где $n \sim 2-4$), $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [27].

Взаимодействие кластеров Pd_{10} с избыточным количеством $\text{L}=\text{ER}_3$, где $\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$, при соотношениях $\text{Pd}_{10}:\text{ER}_3=1:40$ и ниже приводит к моноядерным комплексам PdL_4 и может рассматриваться как еще один метод синтеза этих соединений [27]:



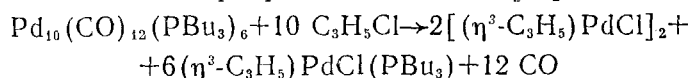
Комплексы состава $\text{Pd}(\text{PR}_3)_x$ получены при $\text{R}=\text{OPh}$ ($x=4$), $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ ($x=3$) [27].

Преимущество предлагаемого метода [27] получения PdL_4 и подобных комплексов по сравнению с известным [60] состоит в наличии в координационной оболочке исходного кластера в качестве преобладающего лиганда окиси углерода, которая легко удаляется в газовую фазу и поэтому не препятствует выделению чистого вещества.

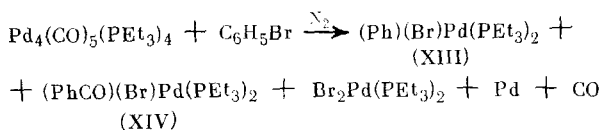
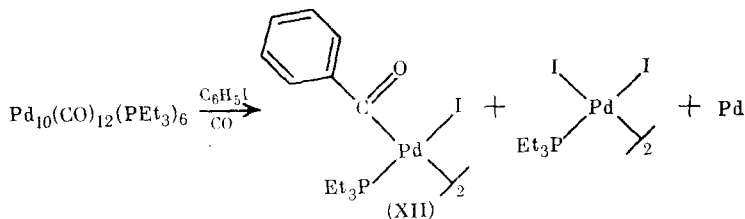
Большинство реакций окислительного присоединения выполнено на карбонилтриалкилфосфиновых кластерах Pd_4 и Pd_{10} [61]. Почти все реакции сопровождаются элиминированием СО и разрушением исходных структур.

При реакциях с RX и RHgX получены продукты, как содержащие карбонильную группу в фрагменте $\text{R}-\text{CO}-\text{Pd}$, так и не содержащие ее $\text{R}-\text{Pd}$; при этом карбонилсодержащие соединения образуются независимо от того, проводится ли реакция в атмосфере СО или инертного газа. Кроме того, происходит выделение металлического палладия и образование соединений состава $[\text{PdI}_2(\text{PEt}_3)]_2$, $\text{PdBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ и т. п. Разнообразие продуктов, помимо возможности различных маршрутов реакции, объясняется химической неэквивалентностью атомов Pd в кластере Pd_{10} . В структуре Pd_{10} (рис. 7), как отмечено выше, можно выделить три типа атомов палладия — экваториальные, шапочные и апикальные. Из них шапочные и апикальные атомы наиболее доступны для атакующей молекулы, в то время как экваториальные атомы, лишённые фосфиновых лигандов, в первую очередь ответственны за выделение металлического палладия. По-видимому, взаимодействие RX , RHgX или R_2Hg с одним из внешних атомов Pd уже вызывает быстрый распад структуры Pd_{10} (или Pd_4). Тогда соотношение продуктов окислительного присоединения и металла определяется лишь относительными скоростями взаимодействия распадающихся фрагментов Pd_{10} (или Pd_4) с RX , RHgX или R_2Hg и их агрегацией до металла [61].

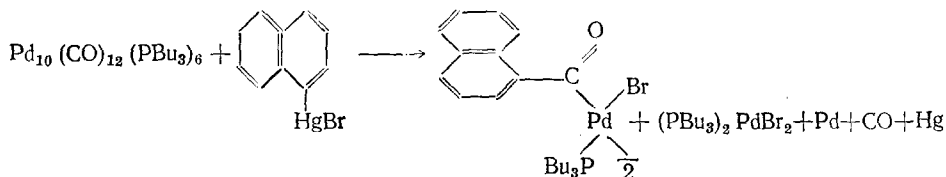
В реакции с избыточным количеством $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ выделения металла не происходит вследствие образования соединения $[(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, не требующего дополнительных фосфиновых лигандов [27]:



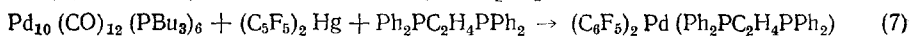
Реакция иодбензола с (I) в атмосфере СО и реакция бромбензола с $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ в атмосфере N_2 приводит к ди-*н*-иодо-бис[бензил(триэтилфосфин)палладию] (XII), фенил-бис(триэтилфосфин)палладийбромиду (XIII) и бензонил-бис(триэтилфосфин)палладийбромиду (XIV) [27]:



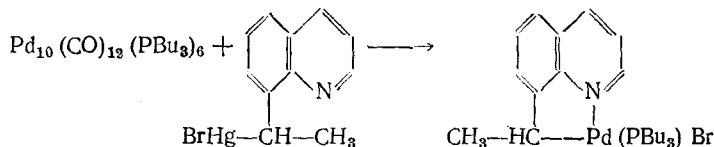
Взаимодействие α -нафтилмеркурбромидов с кластером (II) протекает с выделением ртути в соответствии с общей схемой редокс-демеркурирования [62] и сопровождается внедрением CO-группы и образованием ди- μ -бромобис[α -нафтоил(трибутилфосфин)палладия] [61]:



Моноядерное бис(арильное) производное палладия получено по реакции (7) на свету в течение семи суток [61]:



В качестве одного из продуктов реакции с 8-(α -броммеркурэтил)хинолином получен хелатный σ -комплекс Pd(II) [61]:



Вторым продуктом этой же реакции оказался кластер, содержащий в ИК-спектре две полосы мостиковых CO-групп при 1900 и 1860 см⁻¹, выделить который не удалось. Однако триэтилфосфиновый аналог этого соединения был получен при взаимодействии кластера Pd₄(CO)₅(PEt₃)₄ с 8-(α -броммеркурэтил)хинолином.

Элементный состав и структура первого гетероядерного палладий-ртутного кластера Pd₄Hg₂(CO)₄(PEt₃)₄Br₂ установлены методом рентгеноструктурного анализа (рис. 9) [63]. Кластер представляет собой

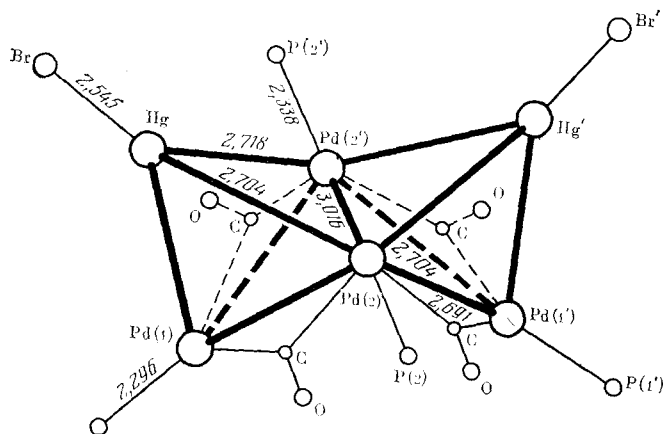
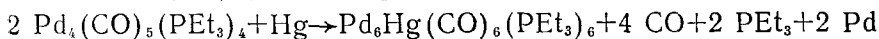


Рис. 9. Строение кластера Pd₄Hg₂(CO)₄(PEt₃)₄Br₂ [63]

«бабочку», оба «крыла» которой центрированы фрагментами Hg—Br. Все связи Pd—Pd, за исключением удлинённой «шарнирной» связи стянуты μ_2 -СО-группами, каждый атом палладия координирован атомом фосфора. Можно допустить предположение [27] о разделении зарядов в кластере до предельного состояния $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_4]^{2-}[\text{HgBr}]_2^{2+}$. В этом соединении и анион, и катион должны быть достаточно стабильны: анион изоэлектронен устойчивому кластеру $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$, а в катионе ртуть находится в своей обычной степени окисления +2.

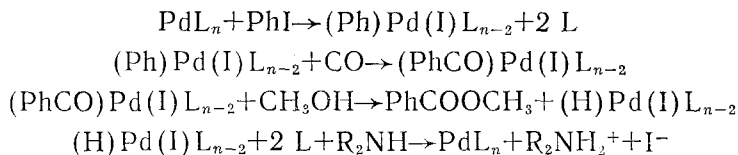
Другой гетероядерный палладий-ртутный кластер получен при взаимодействии $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4$ со ртутью [64]:



Формула соединения предложена на основе аналитических данных и криоскопического определения молекулярной массы. В предполагаемой структуре (рис. 10) все СО-группы мостиковые (в ИК-спектре полосы при 1862 и 1822 см^{-1}) и стягивают все шесть связей Pd—Pd. Каждый атом палладия координирован одним атомом фосфора фосфинового лиганда.

Сведения о реакциях окислительного присоединения к карбонилтрифенилфосфиновым кластерам Pd(O) ограничены: получен лишь комплекс $[\text{Pd}(\text{I}) \cdot (\text{PhCO})(\text{PPh}_3) \cdot \text{толуол}]$ (по-видимому, биядерного строения) при обработке окисью углерода раствора PhI и $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ в толуоле; в качестве примеси получен $\text{Pd}(\text{PhCO})(\text{I})(\text{PPh}_3)_2$ [65].

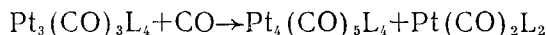
Кластеры $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ [35] и $\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ [33, 35] катализируют карбометоксилирование арилгалогенидов в мягких условиях [65]. Однако сами соединения в ходе реакции, по-видимому, разрушаются. Предложен следующий механизм этого процесса [65–67]:



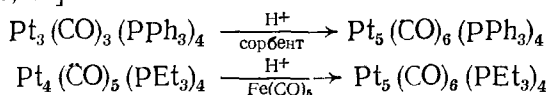
Здесь L — окись углерода, фосфин или молекула растворителя. Активность субстратов изменяется антибатно изменению энергии связи C — галоген: $\text{PhI} > \text{PhBr} \gg \text{PhCl}$.

Химические свойства карбонилфосфиновых кластеров Pt(0) изучены пока недостаточно; рассмотрим основные из них.

Взаимодействие трехъядерных кластеров с окисью углерода приводит к четырехъядерным кластерам Pt. В отличие от соответствующей реакции палладиевого кластера $\text{Pd}_3(\text{CO})_3\text{L}_4$, в данной реакции образуется второй платиносодержащий продукт — моноядерный комплекс [22]:



Удаление фосфиновых лигандов в виде четвертичных фосфониевых солей или комплексов с другими металлами сопровождается перестройкой каркаса [48, 50].



Обработка контролируемым количеством фосфинового лиганда приводит либо к кластеру с меньшим числом атомов Pt в металлическом

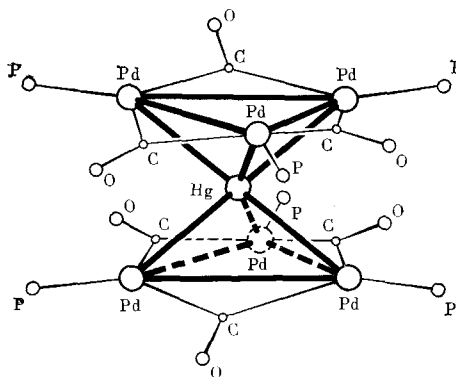
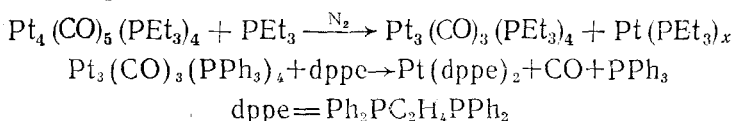


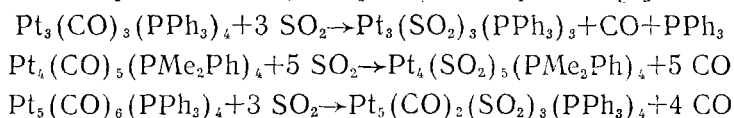
Рис. 10. Предполагаемое строение кластера $\text{Pd}_6\text{Hg}(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_6$ [64]

каркасе [30], либо к полному разрушению каркаса до мооядерных соединений $Pt(0)$ [22]:

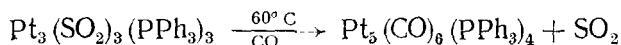


Последняя реакция используется для волюмометрического определения содержания CO в кластере [22].

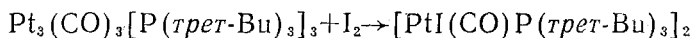
Реакцией карбонилфосфиновых кластеров с SO_2 получены соответствующие кластеры платины (с сохранением каркаса) [8]:



В последнем случае группы SO_2 замещают часть групп CO, за исключением концевой и одной из базальных в тетраэдрическом фрагменте. Обратный процесс, т. е. вытеснение групп SO_2 окисью углерода, протекает с перестройкой каркаса [8]:



Окисление трехъядерного кластера $Pt_3(CO)_3[P(трет-Бу)_3]_3$ стехиометрическим количеством иода приводит к биядерному комплексу $Pt(I)$ [68]:



Несколько необычно протекает реакция со ртутью. Трехъядерные кластеры $Pt_3(CO)_3L_3$, где $L = PPh(изо-Пр)_2$, $P(изо-Пр)_3$, $PEt(трет-Бу)$ реагируют со ртутью с образованием соединения, в котором два треугольника из атомов платины связаны цепочкой $Hg-Hg$ [69]. Реакция с $Pt_4(CO)_5(PEt_3)_4$ приводит к кластеру $Hg[Pt_3(CO)_3PEt_3]_2$, имеющему сэндвичевое строение, где атом ртути симметрично связывает два плоских треугольника из атомов Pt [69].

Анализ литературных данных показывает, что карбонилфосфиновые кластеры наиболее типичны для палладия и платины. Если для платины известны соединения с $n=3, 4, 5$, то для палладия $n=3, 4, 7, 10$. Характерными для кластеров палладия и платины являются превращения с изменением нуклеарности.

Следует подчеркнуть большие возможности кластеров в области разработки эффективных катализаторов. Разработка эффективных каталитических систем на основе кластерных соединений составит, по-видимому, в ближайшее время наиболее важное в теоретическом и практическом отношениях направление развития катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muetterties E. L. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 177.
2. Moiseev I. I., Stromnova T. A., Vargaftig M. N., Mazo G. Ya., Kuz'mina L. G., Struchkov Yu. T. Chem. Commun., 1978, p. 27.
3. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н., Ходашова Т. С., Порай-Кошиц М. А., Моисеев И. И. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 132.
4. Otsuka S., Tatsumo Y., Miki M., Aoki T., Matsumoto M., Yoshioka H., Nakatsu K. Chem. Commun., 1973, p. 445.
5. Bushnell G. W., Dixon K. R., Moroney P. M., Rattray A. D., Wan C. Ibid., 1977, p. 709.
6. Green M., Howard J. A. K., Murray M., Spenser J. L., Stone F. G. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 1509.
7. Moody D. C., Ryan R. R. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 1052.
8. Briant C. E., Evans D. G., Mingos D. P. M. Chem. Commun., 1982, p. 1144.
9. Taylor N. G., Chieh P. S., Carty A. J. Ibid., 1975, p. 448.
10. Evans D. G., Hughes G. R., Mingos D. M. P., Bassett J.-M., Welch A. Ibid., 1980, 1225.
11. Guggenburger L. J. Ibid., 1968, p. 512.
12. Carrondo M. A. A. F. de C. T., Skapski A. C. Ibid., 1976, p. 410.
13. Gregson D., Howard J. A. K., Murray M., Spenser J. L. Ibid., 1981, p. 716.
14. Yamamoto Y., Aoki K., Yamazaki H. Chem. Letters, 1979, p. 391.

15. Calabrese J. C., Dahl L. F., Chini P., Longoni G., Martinengo S. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2614.
16. Longoni G., Chini P. Ibid., 1976, v. 98, p. 7225.
17. Chini P. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 37.
18. Manojlović-Muir L., Muir K. W., Lloyd B. R., Puddephatt R. J. Chem. Commun., 1983, p. 1336.
19. Yoshida T., Otsuka S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2134.
20. Goel R. G., Ogini W. O., Shrivastava R. C. J. Organometal. Chem. 1981, v. 214, p. 405.
21. Moor A., Pregosin P. S., Venanzi L. M. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 48, p. 153.
22. Chatt J., Chini P. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 1538.
23. Goel A. B., Goel S. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1980, v. 16, p. 397.
24. Clark H. C., Goel A. B., Wong C. S. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 34, p. 159.
25. Goel R. G., Shrivastava R. C. J. Organometal. Chem., 1983, v. 244, p. 303.
26. Albinati A. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 22, p. L31.
27. Медников Е. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Москва: МГУ, 1983.
28. Hidai M., Kokura M., Uchida Y. J. Organometal. Chem., 1973, v. 52, p. 431.
29. Медников Е. Г., Еременко Н. К., Губин С. П. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 711.
30. Еременко Н. К. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 682.
31. Moor A., Pregosin P. S., Venanzi L. M. Inorg. Chim. Acta, 1982, v. 61, p. 135.
32. Albinati A., Carturan G., Musco A. Ibid., 1976, v. 16, p. L3.
33. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Gubin S. P., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem., в печати.
34. Ugo R., Cenini S., Pilbrow N. F., Deible B., Schneider G. Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 18, p. 113.
35. Misono A., Uchida Y., Hidai M., Kudo K. J. Organometal. Chem., 1969, v. 20, p. 7.
36. Еременко Н. К., Медников Е. Г., Губин С. П. Коорд. химия, 1984, т. 10, с. 617.
37. Booth G., Chatt J. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 634.
38. Booth G., Chatt J. Ibid., 1969, p. 2131.
39. Dubrawski J., Kriege-Simonsen J. C., Feltham R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2089.
40. Медников Е. Г., Еременко Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2400.
41. Медников Е. Г., Еременко Н. К. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 243.
42. Vranka R. G., Dahl L. F., Chini P., Chatt J. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1571.
43. Frew A. A., Hill R. H., Manojlović-Muir L., Muir K. W., Puddephatt R. J. Chem. Commun., 1982, p. 198.
44. Boag N. M., Browning J., Crocker C., Goggin P. J., Goodfellow R. J., Murray M., Spencer J. L. J. Chem. Res. (S), 1978, p. 238.
45. Юданов В. Ф. и др. Ж. структ. химии, 1984, т. 25, с. 49.
46. Медников Е. Г., Еременко Н. К., Губин С. П., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem., 1982, v. 239, p. 401.
47. Barbier J. P., Bender R., Braunstein P., Fischer J., Ricard L. J. Chem. Res. (S), 1978, p. 230; 1978, p. 2901.
48. Еременко Н. К., Медников Е. Г., Курасов С. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
49. Bender R., Braunstein P. Nouv. J. Chim., 1981, v. 5, p. 81.
50. Bender R., Braunstein P. Chem. Commun., 1983, p. 334.
51. Goddard R., Jolly P. W., Kruger C., Schick K.-P., Wilke G. Organometallics, 1982, v. 1, p. 1709.
52. Медников Е. Г., Еременко Н. К. Коорд. химия, 1981, т. 7, с. 1399.
53. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Mikhailov V. A., Gubin S. P., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T. Chem. Commun., 1981, p. 989.
54. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T., Gubin S. P. J. Organometal. Chem., 1983, v. 258, p. 247.
55. Медников Е. Г., Еременко Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2540.
56. Медников Е. Г., Еременко Н. К. Там же, 1984, с. 2781.
57. Morandini F., Consiglio G., Wenzinger F. Helv. Chim. Acta, 1979, v. 62, p. 59.
58. Kudo K., Hidai M., Uchida Y. J. Organometal. Chem., 1971, v. 33, p. 393.
59. Tolman C. A. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 313.
60. Takahashi L., Ito Ts., Sakai S., Ishii Y. Chem. Commun., 1970, p. 1065.
61. Башилов В. В., Медников Е. Г., Соколов В. И., Еременко Н. К., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 923.
62. Башилов В. В., Соколов В. И., Реутов О. А. Там же, 1982, с. 2069.
63. Mednikov E. G., Bashilov V. V., Sokolov V. I., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T. Polyhedron, 1983, v. 2, p. 141.
64. Mednikov E. G., Bashilov V. V., Eremenko N. K., Sokolov V. I. Inorg. Chim. Acta Letters, 1983, v. 76, p. L31.
65. Hidai M., Hikita T., Wada Y., Fujikura Y., Uchida Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2075.
66. Ito T., Mori K., Mizoroki T., Ozaki A. Ibid., 1975, v. 48, p. 2091.
67. Heck R. F. Adv. Catalysis, 1977, v. 26, p. 323.
68. Goel A. B., Goel S. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1980, v. 16, p. 397.
69. Albinati A., Moor A., Pregosin P. S., Venanzi L. M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 7672.