

ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ(II) ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

И. П. Столяров, Л. И. Демина, Н. В. Черкашина

Лаборатория металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

Лаборатория химического анализа ИОНХ РАН

Ацетат палладия широко применяется для приготовления промышленных металлических катализаторов на носителях для реакций гидрирования и гидроочистки и окислительного ацетоксилирования алкенов, а также для каталитической очистки дымовых и выхлопных газов. В меньших масштабах его используют для получения других комплексов палладия и в гомогенном катализе.

Недостатком промышленного ацетата палладия является значительное содержание азотсодержащих примесей. Если в процессе приготовления металлических катализаторов на носителях эти примеси не влияют на качество катализаторов, то при использовании ацетата палладия для синтеза других соединений, в кинетических исследованиях и в гомогенном катализе чистота реагента имеет большое значение. С этим мы неоднократно сталкивались в своих исследованиях.

Впервые ацетат палладия $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ (I) был получен в 1964 г. при кипячении палладиевой черни в уксусной кислоте с добавками азотной кислоты [1,2]:



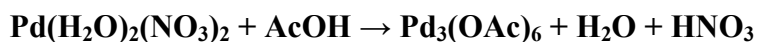
Вместо азотной кислот в реакции предложено также использовать окислы азота NO_x и нитрозилацетат. Во всех этих случаях ацетат палладия загрязнен примесями азотсодержащих соединений, отделение которых от I затруднено. Предполагали, что эти примеси - нитритный комплекс состава $\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{OAc}$ или нитрат палладия. Лишь в 2005 году было установлено, что в состав промышленного ацетата палладия входит близкий по строению комплекс $[\text{Pd}_3(\text{OAc})_5(\text{NO}_2)]$ (II). Комплекс II был охарактеризован ИК-спектром и спектром ПМР; его строение установлено методом РСА.

И речь идет не о каких-то микропримесях: по данным CHN-анализа содержание II в промышленном или приготовленном в лаборатории ацетате палладия обычно составляет не меньше 10-20%. Для удаления примеси II ранее было предложено [3] продолжительное кипячения раствора ацетата палладия в уксусной кислоте в присутствии палладиевой черни при барботировании азота до прекращения выделения окислов азота NO_x , однако, как показали наши опыты, это не гарантирует чистоты продукта.

В патентах описаны способы получения ацетата палладия без таких примесей растворением гидроксида палладия $\text{PdO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ или металлического палладия в уксусной

кислоте при 100°C под давлением кислорода в присутствии сильных кислот. Недостаток первого метода – низкий выход, а второго – образование нерастворимого побочного продукта – полимерного ацетата палладия.

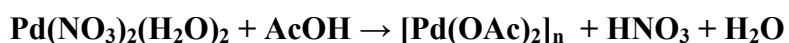
Уже в первых работах 1964-65 гг. упоминался альтернативный метод получения ацетата палладия обменом нитрата палладия с уксусной кислотой, но не приводилось никаких деталей процесса и характеристик продукта:



Реально в промышленности и в лабораториях до наших дней применяли традиционный метод синтеза [1,2]. Таким образом, на протяжении более 40 лет во всем мире вместо индивидуального соединения – ацетата палладия – химики использовали смесь **I** и **II**, зачастую даже не догадываясь об этом. При проведении исследований в области гомогенного катализа и химии комплексов Pd(2+) различия в реакционной способности **I** и **II** приводили и приводят к получению неожиданных и невоспроизводимых результатов. Наиболее яркий пример – цикл работ Аусмана Сена, посвященных успешному окислению алканов в мягких условиях в реакциях с участием ацетата палладия, которые не удалось воспроизвести с чистым **I**.

Перед нами стояла задача разработать удобный лабораторный метод синтеза ацетата палладия высокой чистоты. Промышленный метод синтеза недавно был усовершенствован в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск). К сожалению, этот метод оказалось невозможно использовать в лаборатории при работе с небольшими количествами соединений палладия и реагентов.

Нами было установлено, что реакция дигидрата нитрата палладия с безводной уксусной кислотой приводит к образованию не **I**, а бежевого аморфного полимера (**III**) с выходом 85%:



По-видимому, образующийся в реакции нитрата палладия с уксусной кислотой ацетат **I** или его предшественник в присутствии азотной кислоты быстро превращается в **III**. В независимых опытах установлено, что в присутствии сильных кислот (азотной, хлорной или метансульфокислоты) в среде AcOH или диэтилового эфира легко идет процесс полимеризации ацетата палладия **I**:

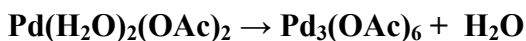
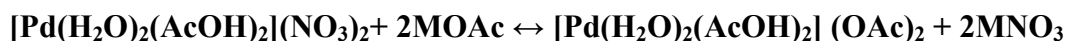


Чтобы уменьшить образование полимера в реакции с нитратом палладия, можно использовать в качестве растворителя и реагента водную уксусную кислоту. По нашим данным добавки воды заметно – с 85 до 39% – снижают выход полимера **III** и способствуют образованию кристаллического ацетата **I**:



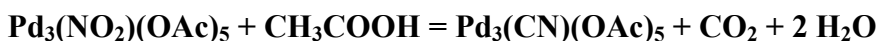
Поскольку образование полимерного ацетата палладия катализируется сильными протонными кислотами, можно рассчитывать, что введение реагентов, связывающих кислоту, будет снижать выход **III** и повышать выход **I**. Действительно, нам удалось полностью подавить образование **III** и повысить выход **I** до 90% в присутствии стехиометрического количества ацетатов щелочных металлов.

Можно предположить, что в этом случае обмен ацидолигандов, скорее всего, идет через моноядерный аква-комплекс палладия:



В составе полученного ацетата палладия нам не удалось обнаружить даже следов азотсодержащих примесей. Это закономерно, поскольку реакции обмена ацидолигандов и растворения палладия в смеси уксусной и азотной кислот протекают по различным механизмам.

Полная очистка полученного по общепринятому методу [2] ацетата палладия от примеси смешанного комплекса **II** перекристаллизацией невозможна. Однако барботирование азота или аргона через кипящий раствор, содержащий **I** и **II**, приводит к разложению **II** и к образованию смешанных цианидных комплексов с составом близким к $\text{Pd}_3(\text{CN})(\text{OAc})_5$ или $\text{Pd}_4(\text{CN})(\text{OAc})_7$:



В ИК-спектре этого вещества содержатся характеристические полосы поглощения ацетатных и цианидных лигандов. ($\nu(\text{CN})$ 2212 см^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1598 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1420 см^{-1}). Перекристаллизация из бензола позволяет полностью очистить ацетат палладия от этих примесей.

Обсужден механизм реакций, используемых в разных методах синтеза ацетата палладия, промежуточные и побочные продукты реакций.

Наиболее удобным лабораторным способом получения чистого ацетата палладия среди изученных нами является реакция дигидрата нитрата палладия с ацетатами щелочных металлов в среде водной уксусной кислоты при комнатной температуре [4]. Данные химического анализа свидетельствуют о том, что чистота полученного продукта достигает как минимум 99,9 %. Все образцы комплексов охарактеризованы данными хим. анализа, ИК-спектрами и спектрами ПМР. Определение содержания нитрит-иона в

водных растворах после термолиза образцов ацетата палладия в вакууме проводили спектрофотометрически [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-0051 и 09-03-12114) и Фонда Президента РФ (НШ-65264.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morehouse S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Stephenson T.A., Wilkinson G., //Chemical Industry (London), 1964, № 13, p.544
2. Morehouse S.M., Powell A.R., Heffer J.P., T. A. Stephenson, Wilkinson G., //J. Chem. Soc., 1965, № 6, p.3632
3. Bakhmutov V.I., Berry J.F., Cotton F.A., Ibragimov S. and Murillo C.A.,// J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2005, № , p.1989
4. И.П. Столяров, Л.И. Демина, Н.В. Черкашина, Журнал неорганической химии (в печати)
5. Fries J., Getrost H., //Organic Reagents for Trace Analysis. E.Merck Darmstadt, 1977, p.284