

И.А. Якушев¹, Н.С. Смирнова¹

А.Д. Нестерова²

Г.О. Брагина³, А.Ю. Стахеев³

(¹ ИОНХ РАН, г. Москва, Россия,

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия,

³ ИОХ РАН, г. Москва, Россия)

КАРБОКСИЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В отличие от широко используемого в химическом синтезе, гомогенном и гетерогенном катализе ацетата палладия(II) $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$, ацетатные комплексы платины, и особенно кристаллический ацетат платины $\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8$, структура которого была установлена еще в 1970-х годах [1,2], до недавнего времени были синтетически малодоступными реагентами. В ходе данной работы найдено образование кристаллического ацетата платины в реакции а) восстановления аморфной ацетатной платиновой сини (АПС) [3] в присутствии уксусной кислоты и ацетата марганца(II) и б) при помощи синтеза $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OOCMe})_4] \times 6\text{MeCOOH}$ из $\text{PtO}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ с последующим обменом ионов калия на водород на колонке с катионитом КУ-2 (кислотная форма) [4]. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили четырехъядерное строение полученного ацетата платины (Рис. 1а), и впервые обнаружена способность ацетата платины образовывать сольваты, в частности бензольный сольват состава $5\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8 \times 13\text{C}_6\text{H}_6$ (Рис. 1б).

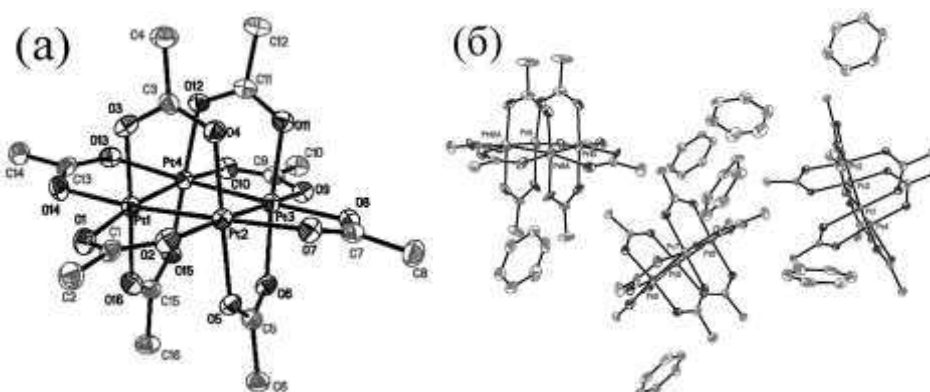


Рис. 1. Структура молекулы ацетата платины $\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8$ в кристаллическом состоянии (а) и его сольвата с бензолом (б).

Другим платиносодержащим сырьем, не имеющим в своем составе хлора или других каталитических ядов, пригодным для получения нанесенных гетерогенных катализаторов является сама ацетатная

платиновая синь, растворимое соединение переменного состава $Pt(OOCMe)_{2.25-2.75}$, в котором платина имеет промежуточную степень окисления. Результаты каталитических испытаний в реакции селективного жидкофазного гидрирования ненасыщенного субстрата (дифенилацетилена, рис. 3) показали, что полученный из АПС катализатор $2\%Pt/Al_2O_3$ проявляет высокую активность в данной реакции.

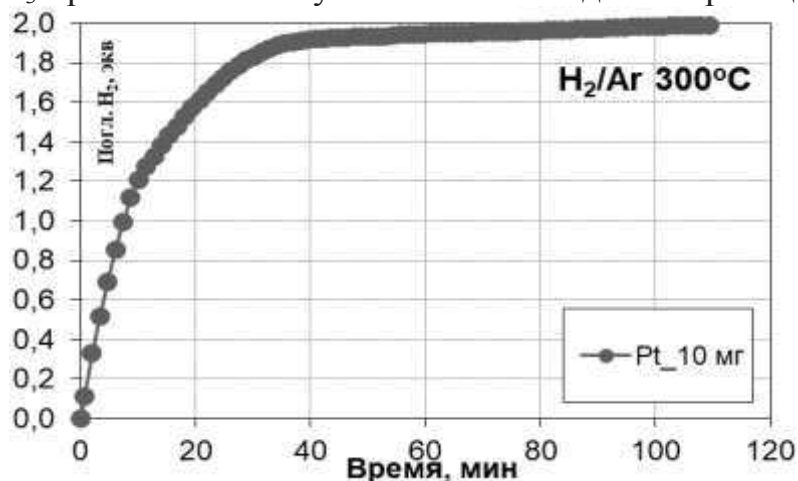


Рисунок 3. Гидрирование дифенилацетилена (ДФА). Условия реакции: начальное давление смеси H_2/Ar - 10 бар, навеска ДФА- 190 мг, растворитель н-гексан, $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Carrondo, M.A.A.F. de C.T.; Skapski, A.C. X-Ray crystal structure of tetrameric platinum(II) acetate: a square-cluster complex with short Pt–Pt bonds and octahedral co-ordination geometry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 410–411.
2. Carrondo, M.A.A.F. de C.T.; Skapski, A.C. X-ray crystal structure of the monoclinic form of cyclo-tetrakis[di- μ -acetato-platinum(II)]: a square-cluster platinum complex. *Acta Crystallogr. Sect. B* 1978, 34, 3576–3581.
3. Cherkashina, N. V.; Kochubey, D. I., Kanazhevskiy, V. V.; Zaikovskii, V. I.; Ivanov, V. K.; Markov, A. A.; Klyagina, A. P.; Dobrokhotova, Zh. V.; Kozitsyna, N. Yu.; Baranovsky, I. B.; Ellert, O. G.; Efimov, N. N.; Nefedov, S. E.; Novotortsev, V. M.; Vargaftik, M. N. & Moiseev, I. I. *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8397–8406.
4. Markov, A.A.; Yakushev, I.A.; Churakov, A.V.; Khrustalev, V.N.; Cherkashina, N.V.; Stolarov, I.P.; Gekhman, A.E.; Vargaftik, M.N. Structure and quantum chemical study of crystalline platinum(II) acetate. *Mendeleev Commun.* 2019, 29, 489–491.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 18-73-10206.

УДК 620.197.3:620.193.272: 621.357.7