

УДК 541.49

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
СТЕРИЧЕСКИ ИСКАЖЕННОГО КОМПЛЕКСА Pd(II)  
С 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>]

© 2010 В.Н. Демидов\*, С.А. Симанова, А.И. Савинова, А.В. Зинченко, Т.Б. Пахомова,  
Е.А. Александрова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Статья поступила 29 марта 2009 г.

С доработки — 19 мая 2009 г.

Для золотисто-оранжевого нейтрального комплекса палладия(II) с 2,9-диметил-1,10-фенантролином [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] представлены данные рентгеноструктурного анализа его монокристалла. Кристаллы [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] моноклинные, принадлежат к пространственной группе  $P2_1/n$  ( $a = 11,8670(7)$ ,  $b = 7,8195(5)$ ,  $c = 14,2418(9)$  Å,  $\beta = 92,5450(10)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1320,25$  Å<sup>3</sup>,  $R$ -фактор = 2,89 %). Для комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] наблюдается сильное искажение обычной плоскоквадратной геометрической структуры с вытеснением центрального иона Pd<sup>2+</sup> и двух хлоридных ацидолигандов из плоскости, в которой располагается координированный 2,9-диметил-1,10-фенантролин. Длины двух связей Pd—N несколько различны и равны 2,058 и 2,067 Å, длины связей Pd—Cl одинаковы и составляют 2,285 Å. Для самого 2,9-Me<sub>2</sub>-phen также имеет место некоторое искажение плоской геометрии с переходом молекулы в конформацию *ванны*. Кристаллическая структура комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] характеризуется наличием  $\pi$ — $\pi$ -стэкинговых димеров, организованных в непрерывные скошенные стопки по типу стеллажирования.

**Ключевые слова:** комплексы палладия(II), 2,9-диметил-1,10-фенантролин, молекулярная и кристаллическая структура.

Комплекс (2,9-диметил-1,10-фенантролин)дихлоропалладий [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] синтезировали по реакции замещения координированного dmf в соединении [Pd(dmf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] на 2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen в растворе ДМФА при мольном соотношении Pd<sup>2+</sup>: 2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen 1:1 с последующей перекристаллизацией из ДМФА. Кристаллы золотисто-оранжевого цвета отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] составил 85 % от рассчитанного. Найдено, %: С 43,6, Н 3,2, N 7,2, Cl 18,3, Pd 27,7. Для C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd рассчитано, %: С 43,6, Н 3,1, N 7,3, Cl 18,4, Pd 27,6.

Монокристаллы [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>], пригодные для РСА, выращивали при медленной кристаллизации в течение 10 дней из раствора в ДМФА при комнатной температуре.

Рентгеноструктурный анализ выполнен в ИНЭОС (Москва) на четырехкружном автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов с помощью программ SHELXL-97 [1]. Положения атомов водорода определены геометрически и имеют стандартные значения. CIF файл, содержащий полную информацию о структуре комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>], депонирован в CCDC под номером 723566, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html).

\* E-mail: [vndemidov@mail.ru](mailto:vndemidov@mail.ru)

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>]

Эмпирическая формула	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd
Молекулярная масса	385,56
Температура, К	120(2)
Длина волны, Å	0,71073
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Параметры ячейки, Å, град.	<i>a</i> = 11,8670(7), <i>b</i> = 7,8195(5), <i>c</i> = 14,2418(9)
	$\beta$ = 92,5450(10)
Объем <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1320,25(14)
<i>Z</i>	4
Плотность $\rho$ (рассчитанная), г/см <sup>3</sup>	1,940
Коэффициент поглощения $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,795
<i>F</i> (000)	760
Размеры кристалла, мм	0,30×0,10×0,03
Интервал $\theta$ , град.	2,86 < $\theta$ < 30,03
Интервалы индексов отражений	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Накоплено отражений	4518
Независимых отражений	3785 ( <i>R</i> (int) = 0,0335)
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2782
Завершенность до $\theta = 30,03^\circ$	98,2 %
Коррекция поглощения	Полуэмпирически из эквивалентов
Максимум и минимум просвечивания	0,948 и 0,720
Метод обработки	Полная матрица наименьших квадратов для <i>F</i> <sup>2</sup>
Данные /ограничение/ параметры	3785 / 0 / 174
Степень согласованности с эмпирическими данными (GOOF) для <i>F</i> <sup>2</sup>	1,091
конечный <i>R</i> -фактор ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0289, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0629
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0510, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0746
Наибольший дифракционный пик Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> и полость Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub> , e·Å <sup>-3</sup>	1,575, -0,584

Параметры кристаллической решетки соединения приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы для комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] представлены в табл. 2, координаты атомов и температурные параметры атомных смещений — в табл. 3.

Для комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>] наблюдается сильно искаженная плоскоквадратная геометрия (рис. 1). Длины связей центрального иона Pd<sup>2+</sup> с донорными атомами N гетероциклического лиганда 2,9-Me<sub>2</sub>-phen Pd(1)—N(1) и Pd(1)—N(2) несколько различны и равны 2,058 и 2,067 Å, длины связей Pd<sup>2+</sup> с ацидолигандами Pd(1)—Cl(1) и Pd(1)—Cl(2) практически одинаковы и составляют 2,285 Å (см. табл. 2, рис. 1). Два метильных заместителя, находящиеся в *орто*-положениях 2,9-диметил-1,10-фенантролинового лиганда, отталкиваются от *цис*-ацидолигандов (хлоридных ионов), что приводит к чрезвычайно сильному искажению обычной для комплексов Pd(II) плоскоквадратной молекулярной структуры, которую можно было бы ожидать при отсутствии замещения в 1,10-фенантролиновой системе. Это искажение проявляется в повороте плоскости лиганда 2,9-Me<sub>2</sub>-phen относительно оси N—N по отношению к плоскости, в которой располагается фрагмент PdCl<sub>2</sub>. Ион Pd<sup>2+</sup> и хлоридные лиганды при этом оказываются вытесненными из плоскости гетероарена 2,9-Me<sub>2</sub>-phen (см. рис. 1).

Т а б л и ц а 2

Длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. для комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>]

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Pd(1)—N(1)	2,058(2)	C(1)—C(2)	1,415(4)	C(6)—C(7)	1,434(4)
Pd(1)—N(2)	2,067(2)	C(1)—C(13)	1,487(4)	C(7)—C(12)	1,404(4)
Pd(1)—Cl(1)	2,2850(7)	C(2)—C(3)	1,367(4)	C(7)—C(8)	1,413(4)
Pd(1)—Cl(2)	2,2854(7)	C(3)—C(4)	1,411(4)	C(8)—C(9)	1,365(4)
N(1)—C(1)	1,332(4)	C(4)—C(11)	1,406(4)	C(9)—C(10)	1,424(4)
N(1)—C(11)	1,383(3)	C(4)—C(5)	1,427(4)	C(10)—C(14)	1,494(4)
N(2)—C(10)	1,333(4)	C(5)—C(6)	1,357(4)	C(11)—C(12)	1,422(4)
N(2)—C(12)	1,381(3)				
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(1)—Pd(1)—N(2)	80,92(9)	N(1)—C(1)—C(2)	119,7(3)	C(8)—C(7)—C(6)	123,7(3)
N(1)—Pd(1)—Cl(1)	170,70(6)	N(1)—C(1)—C(13)	120,5(3)	C(9)—C(8)—C(7)	119,5(3)
N(2)—Pd(1)—Cl(1)	94,81(7)	C(2)—C(1)—C(13)	119,7(3)	C(8)—C(9)—C(10)	120,8(3)
N(1)—Pd(1)—Cl(2)	94,96(6)	C(3)—C(2)—C(1)	121,9(3)	N(2)—C(10)—C(9)	120,4(3)
N(2)—Pd(1)—Cl(2)	167,37(7)	C(2)—C(3)—C(4)	119,0(3)	N(2)—C(10)—C(14)	120,1(3)
Cl(1)—Pd(1)—Cl(2)	87,45(3)	C(11)—C(4)—C(3)	116,8(3)	C(9)—C(10)—C(14)	119,4(3)
C(1)—N(1)—C(11)	119,1(2)	C(11)—C(4)—C(5)	119,2(3)	N(1)—C(11)—C(4)	123,0(3)
C(1)—N(1)—Pd(1)	131,97(19)	C(3)—C(4)—C(5)	124,0(3)	N(1)—C(11)—C(12)	116,9(2)
C(11)—N(1)—Pd(1)	107,28(17)	C(6)—C(5)—C(4)	121,0(3)	C(4)—C(11)—C(12)	119,9(3)
C(10)—N(2)—C(12)	118,7(2)	C(5)—C(6)—C(7)	120,5(3)	N(2)—C(12)—C(7)	123,0(3)
C(10)—N(2)—Pd(1)	132,26(19)	C(12)—C(7)—C(8)	116,9(3)	N(2)—C(12)—C(11)	117,1(2)
C(12)—N(2)—Pd(1)	106,69(17)	C(12)—C(7)—C(6)	119,4(3)	C(7)—C(12)—C(11)	119,8(3)

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов (Å×10<sup>4</sup>) и эквивалентные изотропные параметры смещений (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) для [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)Cl<sub>2</sub>]

Атом	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})^*$	Атом	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})^*$
Pd(1)	5696(1)	2563(1)	2627(1)	14(1)	C(6)	2673(3)	4002(4)	4996(2)	22(1)
Cl(1)	5264(1)	2539(1)	1047(1)	20(1)	C(7)	3023(2)	4473(3)	4080(2)	18(1)
Cl(2)	6738(1)	151(1)	2404(1)	23(1)	C(8)	2372(2)	5503(4)	3447(2)	22(1)
N(1)	5821(2)	2446(3)	4071(2)	14(1)	C(9)	2825(3)	6040(4)	2634(2)	24(1)
N(2)	4493(2)	4369(3)	2929(2)	16(1)	C(10)	3922(2)	5501(4)	2393(2)	19(1)
C(1)	6580(2)	1723(3)	4663(2)	18(1)	C(11)	4784(2)	2914(3)	4396(2)	16(1)
C(2)	6275(3)	1282(4)	5582(2)	21(1)	C(12)	4074(2)	3916(3)	3783(2)	16(1)
C(3)	5231(3)	1636(3)	5899(2)	21(1)	C(13)	7759(2)	1457(4)	4384(2)	23(1)
C(4)	4451(2)	2539(3)	5309(2)	18(1)	C(14)	4459(3)	6299(4)	1571(2)	25(1)
C(5)	3367(3)	3083(4)	5587(2)	23(1)					

\*  $U(\text{eq})$  определен как одна треть следа ортогонализированного тензора  $U_{ij}$ .

Наблюдается смещение двух пиридиновых колец 2,9-Me<sub>2</sub>-phen относительно его центрального бензольного цикла, что придает лиганду конформацию *ванны*, и небольшое вытеснение атомов С метильных групп из плоскости 1,10-phen. Для стерически искаженного комплекса

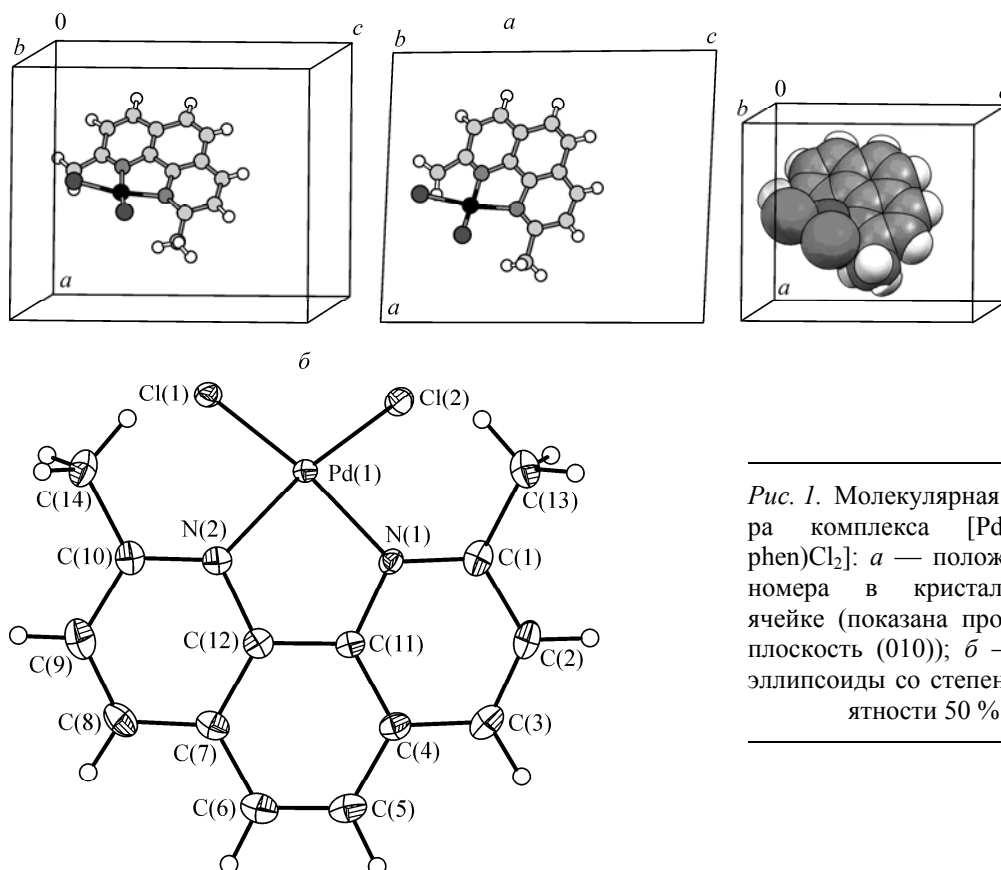


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$ : а — положение мономера в кристаллической ячейке (показана проекция на плоскость (010)); б — термоэллипсоиды со степенью вероятности 50 %

$[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  характерен такой способ адаптации к стерическим напряжениям, вызванным присутствием объемистых метильных заместителей, при котором искажениям подвергается не отдельный фрагмент молекулы, а вся молекулярная структура соединения в целом.

Ранее в литературе была описана молекулярная структура стерически искаженного комплекса Pd(II) с 2,9-диметил-1,10-фенантролином и нитролигандами  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})(\text{NO}_2)_2]$  [2]. Кристаллы  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})(\text{NO}_2)_2]$  ромбические, параметры кристаллической решетки:  $P2_1nb$ ,  $a = 6,79$ ,  $b = 19,807$ ,  $c = 10,625$  Å,  $Z = 4$ ,  $V = 1428,95$  Å<sup>3</sup>,  $\rho(\text{эксп.}) = 1,84$  г/см<sup>3</sup>. Длины связей Pd—N для координированного 2,9-Me<sub>2</sub>-phen составляют 2,09 Å, а для монодентатных нитрогрупп — 1,98 и 2,02 Å. Для этого соединения проявляются те же особенности молекулярной структуры, связанные с искажением лигандного окружения иона Pd<sup>2+</sup> (поворот плоскости гетероцикла относительно оси N—N и небольшое его искривление), что и найденные нами для дихлорокомплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$ . Однако в случае  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})(\text{NO}_2)_2]$  стерические искажения существенно менее выражены (рис. 2).

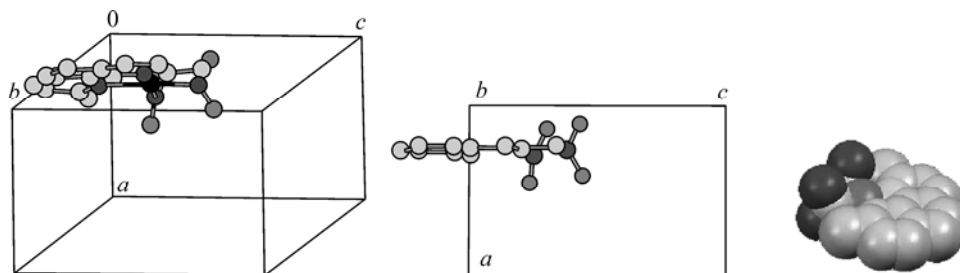


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})(\text{NO}_2)_2]$  (атомы водорода не обозначены, показана проекция на плоскость (010))

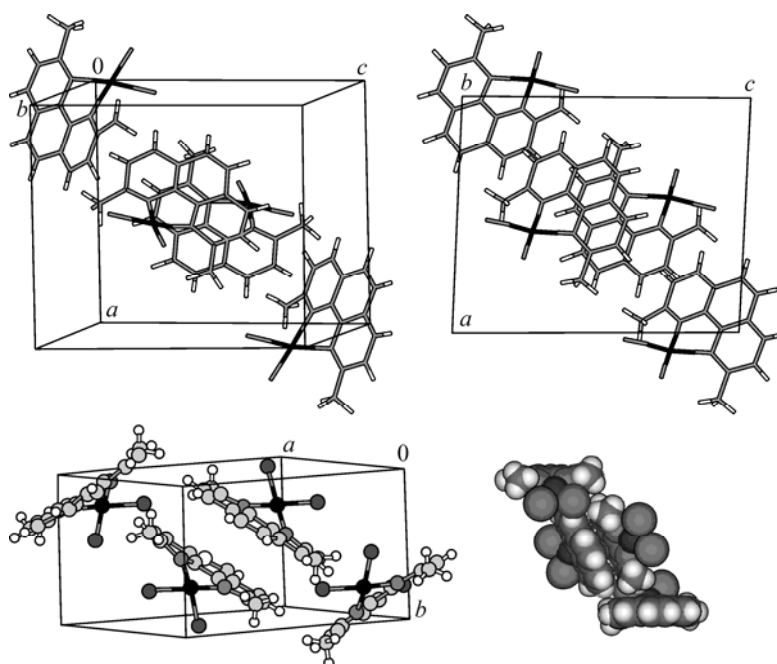


Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллической ячейке комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  (показана проекция на плоскость (010))

Пиридиновые кольца образуют углы 2 и 5° с бензольным кольцом 2,9- $\text{Me}_2\text{-phen}$ , ион  $\text{Pd}^{2+}$  выходит из координационной плоскости всего на 0,08 Å, четыре атома N, ее образующие, заметно отклоняются от копланарности. Плоскость, в которой расположены два атома N нитролигандов и ион  $\text{Pd}^{2+}$ , образует с плоскостью 2,9-диметил-1,10-фенантролинового лиганда угол 13°. В комплексе  $\text{Pd}^{2+}$  с двумя молекулами незамещенного 1,10-фенантролина  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  длины связей  $\text{Pd}-\text{N}$  равны 2,051(3) Å, угол  $\text{N}-\text{Pd}-\text{N}$  составляет 81,0(2)° [3].

Для кристаллических систем, включающих 1,10-фенантролин и его производные, весьма характерно наличие  $\pi-\pi$ -стэкинговых межмолекулярных контактов.  $\pi-\pi$ -Стэкинговые димеры, собранные в "стопки", обнаружены для монокристаллов phen (димеры с развернутыми в разные стороны молекулами phen, объединенные в "косые стопки") [4], сольвата  $\text{phen}\cdot\text{CHCl}_3$  [5], гидрохлорида 1,10-phen·HCl [6], тригидрата бис-1,10-фенантролинового соединения платины(II)  $[\text{Pt}(\text{phen})_2]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [7], а также гидрата смешаннолигандного комплекса платины(II)  $[\text{Pt}(\text{phen})\text{en}]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [8]. При этом расстояние  $\text{Pt}^{2+}\dots\text{Pt}^{2+}$  в димерах может достигать значений 3,710 Å. У моногидрата 1,10-фенантролина phen·H<sub>2</sub>O  $\pi-\pi$ -стэкинги пропадают вследствие образования сложных молекулярных кластеров с ядром в виде трех объединенных водородными связями молекул воды [9, 10].

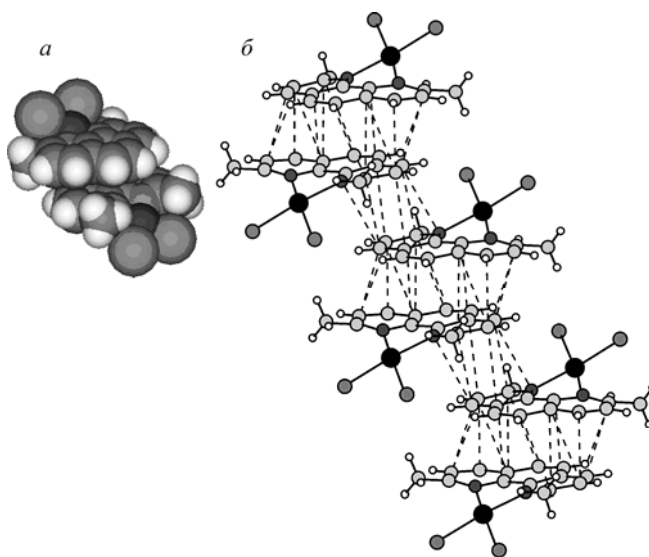


Рис. 4.  $\pi-\pi$ -Стэкинговые димеры комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  (а) и  $\pi-\pi$ -стэкинговые димеры, собранные в непрерывные скошенные колоночные структуры (б).

Пунктиром отмечены попарные нековалентные лиганд-лигандные взаимодействия, формирующие 2D слои

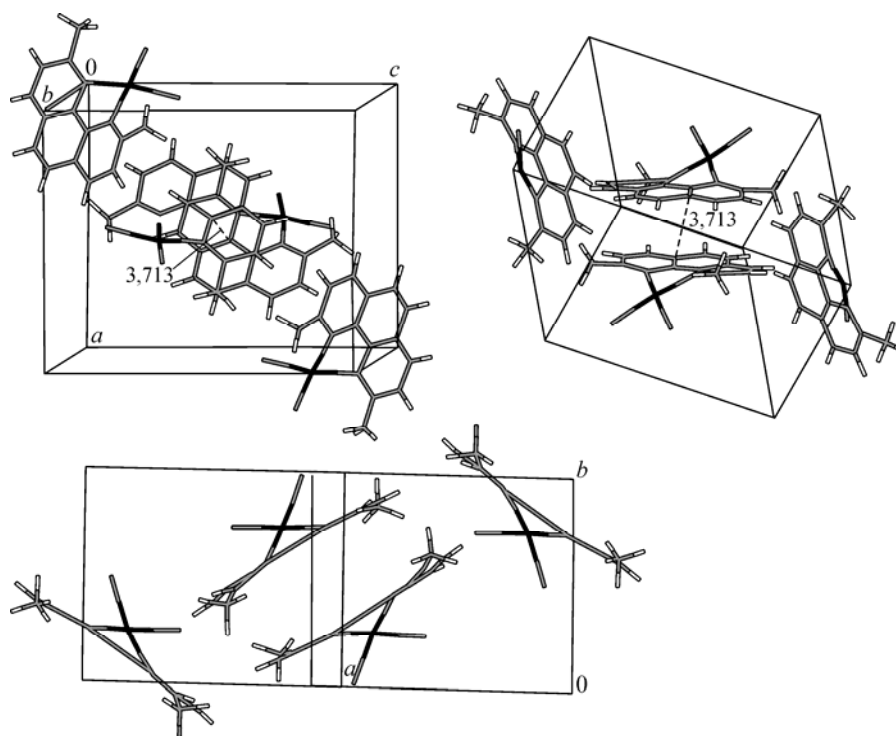
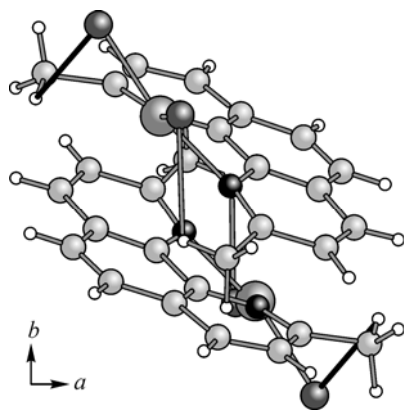


Рис. 5. Наиболее короткое расстояние между атомными центрами в  $\pi$ — $\pi$ -димере: межмолекулярные контакты C(11)...C(12') углеродных атомов гетероароматических лигандов.

Показаны проекции в направлении осей:  $b \rightarrow 0$  (а),  $c \rightarrow 0$  (б) и вид на плоскость (а, 0, b) (в)

В кристаллической решетке  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  (рис. 3) также имеют место элементы над- и супрамолекулярной организации: объединение молекул  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  в  $\pi$ — $\pi$ -стэкинговые димеры (рис. 4, а), которые за счет межмолекулярных контактов соответствующих пиридинильных фрагментов в свою очередь группируются в непрерывные скошенные стопки с параллельным расположением координированных к  $\text{Pd}^{2+}$  молекул 2,9- $\text{Me}_2$ -phen по типу стеллажирования (см. рис. 4, б). Расстояние между параллельными плоскостями, образуемыми гетероциклическими лигандами в  $\pi$ — $\pi$ -стэкинговых димерах, составляет 3,450 Å. Рисунок 5 иллюстрирует наиболее короткое расстояние между атомными центрами в  $\pi$ — $\pi$ -димере (3,713 Å): межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) контакты C(11)...C(12'). Таким образом, каких-либо достаточно коротких контактов  $\text{Pd}^{2+} \dots \text{Pd}^{2+}$  в структуре  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  не прослеживается.

Как видно из рис. 6, в кристаллах  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  между протонами двух метильных групп координированного 2,9- $\text{Me}_2$ -phen и двумя хлоридными лигандами проявляются внутри-



молекулярные водородные связи C—H...Cl, имеющие длины 2,690 и 2,840 Å. Для кристаллической структуры комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$  характерна достаточно "рыхлая" упаковка  $\pi$ — $\pi$ -димеров. В кристаллической ячейке стерически менее искаженного комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})(\text{NO}_2)_2]$  реализуется их существенно более компактное расположение (рис. 7).

Рис. 6. Внутримолекулярные водородные связи C—H...Cl между протонами метильных групп координированного 2,9- $\text{Me}_2$ -phen и хлоридными лигандами в  $\pi$ — $\pi$ -димерах комплекса  $[\text{Pd}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Cl}_2]$

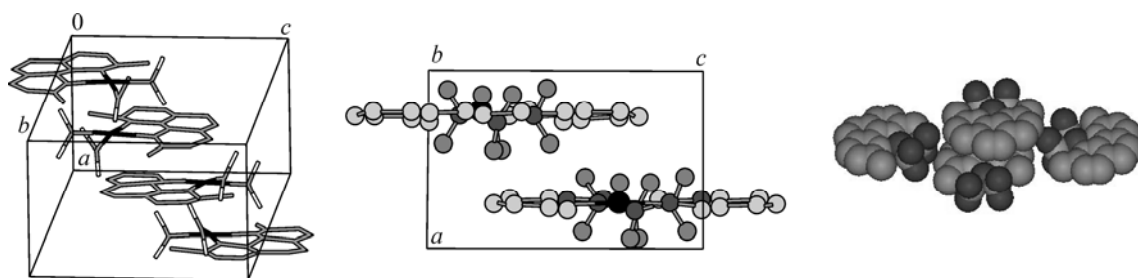


Рис. 7. Кристаллическая ячейка комплекса [Pd(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (атомы водорода не обозначены, показана проекция на плоскость (010))

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (грант РНП. 2.1.1.1277).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Göttingen, 1998.
2. *Power L.F.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1970. – **6**, N 10. – P. 791 – 793.
3. *Rund J.V., Hazell A.C.* // *Acta Crystallogr. B.: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1980. – **B36**, Pt. 12. – P. 3103 – 3105.
4. *Nishigaki S., Yoshioka H., Nakatsu K.* // *Ibid.* – 1978. – **B34**, Pt. 3. – P. 875 – 879.
5. *Coung T.Q., Bolte M.* // *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online.* – 2005. – **E61**, Pt. 5. – P. 1406 – 1407.
6. *Hensen K., Spangenberg B., Bolte M.* // *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* – 2000. – **C56**, Pt. 2. – P. 208 – 210.
7. *Hazell A., Mukhopadhyay A.* // *Acta Crystallogr. B.: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1980. – **B36**, Pt. 7. – P. 1647 – 1649.
8. *Kato M., Takahashi J.* // *Acta Crystallogr. C.: Cryst. Struct. Commun.* – 1999. – **55**, Pt. 11. – P. 1809 – 1812.
9. *Ng Seik Weng.* // *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* – 1997. – **212**, N 2. – P. 283 – 284.
10. *Peng T.Y., Ying D.C., Xiang X.X., Zeng Y.X.* // *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1995. – **C51**, Pt. 11. – P. 2309 – 2312.