

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.98

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА *cis*-[PdCl₂(CNMes)₂]

М.А. Кинжалов, А.А. Золотарев, В.П. Боярский

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Россия
E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Статья поступила 13 августа 2015 г.

Взаимодействие PdCl₂(CH₃CN)₂ с 2,4,6-Me₃C₆H₂NC (MesNC) протекает с замещением ацетонитрильных лигандов и приводит к получению комплекса *cis*-[PdCl₂(MesNC)₂]. Структура данного соединения установлена методом РСА. Комплекс имеет несколько искаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с двумя *cis*-расположенными изоцианидными лигандами. В обоих изоцианидных фрагментах CN тройные связи имеют длины сходные с длинами аналогичных связей в других изоцианидных комплексах. В структуре между собой комплексы *cis*-[PdCl₂(MesNC)₂] связаны слабыми водородными связями C—H⋯Cl и π-стейкинг взаимодействиями.

DOI: 10.15372/JSC20160430

Ключевые слова: комплексы палладия, изоцианиды.

В последнее десятилетие комплексы палладия с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами находят широкое применение в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания [1, 2]. Существуют различные пути синтеза диаминокарбеновых комплексов палладия [1, 3, 4], среди которых наиболее эффективным и универсальным методом является сочетание изоцианидных лигандов в *bis*(изоцианидных) комплексах палладия с NH-нуклеофилами [1, 3, 5]. Это, в свою очередь, обусловило рост интереса к синтезу и исследованию структуры самих *bis*(изоцианидных) комплексов палладия(II) [6, 7].

Ранее в литературе было описано получение целого ряда комплексов палладия с изоцианидными лигандами, структура которых была предложена на основании данных ИК и ЯМР спектроскопии. В то же время сейчас становится актуальным изучение не только состава, но и стереохимии этих соединений, так как *cis*- и *транс*-комплексы по-разному ведут себя в реакциях с N-нуклеофилами. В этой связи требуется уточнить спектральные данные о структуре описанных ранее *bis*(изоцианидных) комплексов палладия(II) методом РСА. Поэтому в данной статье мы сообщаем полную характеристику (спектроскопическую и методом монокристалльного РСА) одного из таких производных: комплекса *cis*-[PdCl₂(CNMes)₂].

Синтез комплекса *cis*-[PdCl₂(CNMes)₂] проводили путем замены нитрильных лигандов на изоцианидные (схема) в условиях, предложенных в литературе для других изоцианидных комплексов *cis*-[PdCl₂(CNAr)₂] [8–10].

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C {¹H} зарегистрированы на спектрометре Bruker 400 МГц Avance при комнатной температуре. Химические сдвиги (в м.д.) определяли относительно сигнала ТМС, форма сигналов: с — синглет, д — дублет, т — триплет, м — мультиплет. Инфракрасные спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu FTIR-спектр 8400S (4000—400 см⁻¹ образцы, таблетированные с KBr). Масс-спектры получены на спектрометре

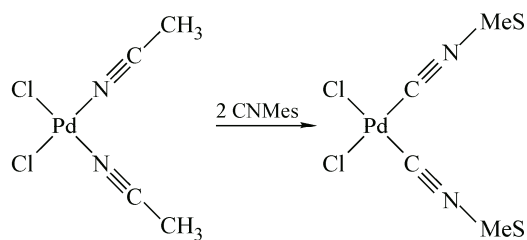


Схема. Синтез комплекса *цис*-[PdCl₂(CNMeS)₂]

Bruker micrOTOF с электрораспылительной ионизацией; растворитель — MeOH, MeCN или смесь MeOH/ДМСО, область регистрации $m/z = 50\text{—}3000$. Значения m/z приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Органические и неорганические реагенты и растворители получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Синтез комплекса *цис*-[PdCl₂(CNMeS)₂]. К суспензии 1,0 г (3,85 ммоль) PdCl₂(CH₃CN)₂ в 50 мл CHCl₃ добавляли 1,12 г (7,7 ммоль) твердого CNMeS. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 3 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и упаривали растворитель. Полученное бесцветное вещество промывали Et₂O (3 порции по 20 мл) и сушили на воздухе. Выход 1,7 г (94 %). Аналитический образец для PCA получен путем газовой диффузии Et₂O в раствор комплекса в CH₂Cl₂ при 20 °С. ЭСМС⁺ (70 В, MeOH): вычислено для C₂₀H₂₂Cl₂N₂PdNa⁺ 489,0087, найдено m/z 489,0072 [M+Na]⁺. ИК спектр (KBr, некоторые полосы, см⁻¹): $\nu(\text{C—H})$ 2950, 2920 (м), $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$ 2214 (с). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 2,34 (с, 6H, CH₃), 2,44 (с, 12H, CH₃), 6,97 (с, 4H, CH_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ , м.д.): 18,5 (4С, CH₃), 21,4 (2С, CH₃), 122,4 (2С, CN), 127,5 (2С, С *unco*), 129,1 (4С, СН *meta*), 136,0 (4С, С *ortho*), 141,8 (2С, С *para*).

Рентгеноструктурный анализ. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента кристалл был закреплен на микродержателе и помещен на монокристалльный дифрактометр Agilent Technologies Excalibur Eos, оснащенный плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD. Измерения проводились при температуре 100 К с использованием монохроматического MoK α -излучения. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов на основе 35860 рефлексов с 2θ в пределах 5,348—54,996°. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0,0286$ ($wR_2 = 0,0595$) для 7585 независимых рефлексов с $|F_0| \geq 4\sigma_F$ с использованием программы SHELX [11], встроенной в комплекс OLEX2 [12]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [13] эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и температурными параметрами. CCDC 1413220 содержит дополнительные кристаллографические данные для этой работы и может быть получен бесплатно из базы данных кристаллических структур органических соединений на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Кристаллоструктурные данные: 2(C₂₀H₂₂Cl₂N₂Pd) $M = 935,39$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 13,4639(3)$, $b = 22,0592(5)$, $c = 13,7830(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 101,265(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4014,73(17)$ Å³, $Z = 8$ (4 пары), $D_{\text{расч}} = 1,464$ г/см³, $\mu = 1,195$ мм⁻¹, размер кристалла (мм) 0,25×0,15×0,12, всего отражений 35860, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 9214 ($R_{\text{int}} = 0,0408$), $R_1(|F_0| \geq 4\sigma_F)/R_1$ (все данные) = 0,0286/0,0412, $wR_2(|F_0| \geq 4\sigma_F)/wR_2$ (все данные) = 0,0595/0,0649, $S = 1,054$, ρ_{min} , ρ_{max} , $e/\text{Å}^3 = -0,60, 0,62$.

Результаты и их обсуждение. В ИК спектре комплекса наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, располагающиеся при 2214 см⁻¹. Увеличение частоты поглощения колебаний $\nu(\text{CN})$ при переходе изоцианида из свободного состояния ($\nu(\text{CN})$ в MeSNC 2114 см⁻¹ [14]) в координированное указывает на увеличение электрофильного характера изоцианидного атома углерода и, таким образом, косвенно свидетельствует об увеличении реакционной способности

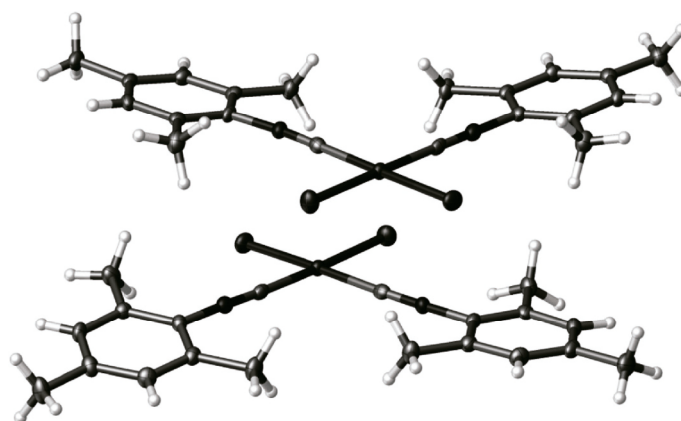
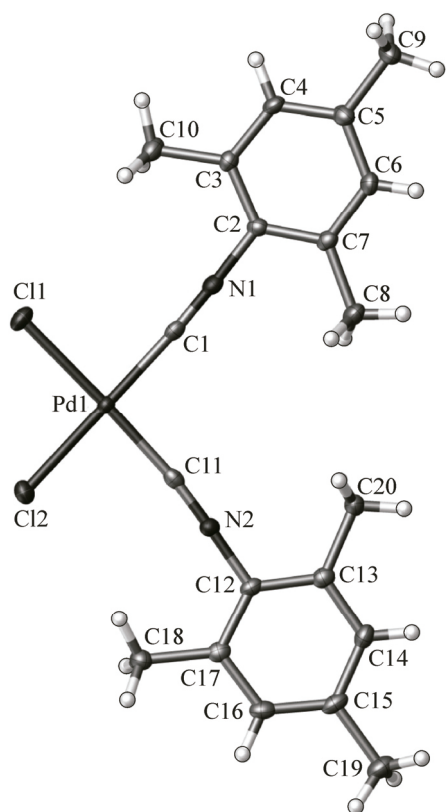


Рис. 1 (слева). Структура продукта с нумерацией атомов

Рис. 2 (справа). Взаимное расположение молекул в ячейке

по отношению к нуклеофилам [15—17]. В спектре ЯМР ^{13}C координация изоцианида к атому палладия сопровождается резким изменением химического сдвига конечного углеродного атома в область более низких частот (δ_{C} в Me_3NC 166,9 м.д. [14], δ_{C} в $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{CNMe})_2]$ 122,4 м.д.), что характерно и в случае других изоцианидных комплексов [7, 18].

Для доказательства структуры комплекса в твердой фазе мы использовали метод РСА, позволивший установить *cis*-расположение изоцианидных лигандов.

Основу кристаллической структуры соединения $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{CNMe})_2]$ составляют металлоорганические комплексы $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ (рис. 1). Кристаллографическая независимая часть структуры представлена двумя такими комплексами (нумерация атомов для комплексов однотипная с использованием для второго комплекса литеры "А"). Из данных РСА следует, что комплекс имеет несколько искаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с углами между плоскостями (в которых лежат радикалы $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ и PdCl_2) в пределах $5,43(4)$ — $6,13(4)^\circ$ и $8,18(4)$ — $9,66(4)^\circ$ для двух радикалов $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ соответственно. Лигандами являются два *cis*-расположенных изоцианидных фрагмента (длины связи $\text{Pd}-\text{C}$ в пределах $1,934(3)$ — $1,945(3)$ Å) и два атома хлора (длины связи $\text{Pd}-\text{Cl}$ в пределах $2,3016(6)$ — $2,3091(6)$ Å). Фрагменты $\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{Pd}$ практически линейные (значения углов $\text{Pd}-\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ в диапазоне $174,0(2)$ — $179,5(2)^\circ$). В обоих изоцианидных фрагментах CN тройные связи имеют длины ($1,141(3)$ — $1,150(3)$ Å), сходные с длинами аналогичных связей в других изоцианидных комплексах палладия ($1,142(9)$ и $1,127(9)$ Å в $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{CNCy})_2]$ [19]; $1,145(8)$ и $1,157(9)$ Å в $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{CNXyl})_2]$ [20]). В структуре между собой комплексы $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{MesNC})_2]$ связаны слабыми водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и π -стейкинг взаимодействиями (рис. 2).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования", "Методы анализа состава вещества", "Магнитно-резонансные методы исследования". Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-31204 мол_а, 14-03-00297-а и 16-33-60123 мол_а_дк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – **256**. – P. 2029.
2. *Slaughter L.M.* // *ACS Catal.* – 2012. – **2**. – P. 1802.
3. *Vignolle J., Catton X., Bourissou D.* // *Chem. Rev.* – 2009. – **109**. – P. 3333.
4. *Luzyanin K.V., Pombeiro A.J.L.* In: *Isocyanide chemistry* / Ed. V. Nenajdenko. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – P. 531 – 550.
5. *Boyarskiy V.P., Bokach N.A., Luzyanin K.V. et al.* // *Chem. Rev.* – 2015. – **115**, N 7. – P. 2698.
6. *Yakimanskiy A., Boyarskaya I., Boyarskiy V.* // *J. Coordinat. Chem.* – 2013. – **66**. – P. 3592.
7. *Kinzhaltov M.A., Luzyanin K.V., Boyarskaya I.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* – 2014. – **1068**. – P. 222.
8. *Michelin R.A., Zanotto L., Braga D. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1988. – **27**. – P. 85.
9. *Michelin R.A., Zanotto L., Braga D. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1988. – **27**. – P. 93.
10. *Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Dolgushin F.M. et al.* // *Organometallics.* – 2011. – **30**. – P. 3362.
11. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
12. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – **42**. – P. 339.
13. *CrysAlisPro A.T. Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012)* – Santa Clara, Agilent Technologies, 2012.
14. *Bardsley K., Hagigeorgiou M., Lengyel I. et al.* // *Synthetic Commun.* – 2012. – **43**, N 12. – P. 1727.
15. *Michelin R.A., Pombeiro A.J.L., Guedes da Silva M.F.C.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – **218**. – P. 75.
16. *Vogler A.* In *Isonitrile chemistry* / Ed. I. Ugi. – New York: Academic Press, 1971. – P. 217 – 233.
17. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
18. *Martínez-Martínez A.J., Chicote M.T., Bautista D.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – **382**. – P. 203.
19. *Kitano Y., Hori T.* // *Acta Crystallogr. B.* – 1981. – **37**. – P. 1919.
20. *Drouin M., Perreaul D., Harvey P.D. et al.* // *Acta Crystallogr. C.* – 1991. – **47**. – P. 752.