

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.9

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $K[Pd(P(CH_2OH)_3)Cl_3]$ А.В. Анюшин<sup>1,2</sup>, М.Н. Соколов<sup>1,2</sup>, А.В. Вировец<sup>1</sup>, В.П. Федин<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: anjushin@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 февраля 2014 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определена кристаллическая структура соли  $K[Pd(P(CH_2OH)_3)Cl_3]$  (**1**), выделенной при взаимодействии  $K_2[PdCl_4]$  с  $P(CH_2OH)_3$ , полученном *in situ* реакцией  $[P(CH_2OH)_4]Cl$  и  $KOH$ . Кристаллографические характеристики: структура моноклинная, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 8,4184(2)$ ,  $b = 12,5320(3)$ ,  $c = 11,5579(4)$  Å,  $\beta = 111,292(1)^\circ$ ,  $V = 1136,12(45)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $C_3H_9Cl_3KO_3PPd$ ,  $d_x = 2,198$  г/см<sup>3</sup>,  $T = 295$  К,  $R_1 = 0,024$  для 2557  $F_o > 4\delta(F)$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 62^\circ$ . Кристаллическая структура содержит анионы  $[Pd(P(CH_2OH)_3)Cl_3]^-$ , связанные между собой водородными связями, и катионы  $K^+$ . Окружение атомов Pd плоскоквадратное, длины связей Pd—Cl и Pd—P составляют  $2,2972(8) \div 2,4059(7)$  и  $2,2259(7)$  Å соответственно.

**Ключевые слова:** комплексы палладия, плоскоквадратные комплексы, водорастворимые фосфины, кристаллическая структура, водородные связи.

Гидроксифосфиновые водорастворимые комплексы палладия катализируют образование метилпропионата из  $C_2H_4$ ,  $CO$  и  $MeOH$  [ 1 ], олигомеризацию 1,3-бутадиена [ 2 ] и проявляют каталитическую активность в реакции циклотримеризации фенилацетилена [ 3 ]. В связи с этим они представляют интерес с точки зрения возможности применения для разработки экологически чистых каталитических процессов. Фосфиновые лиганды, содержащие гидроксильные группы, такие как трис(гидроксиэтил)фосфин  $(P(CH_2OH)_3)$ , ТНР и его аналоги образуют устойчивые водорастворимые комплексы с Pd, Pt, Rh, Re, Ru, Ir, Mo [ 4—9 ]. Нами были описаны первые водорастворимые сульфидные комплексы платины и кобальта с ТНР —  $[Pt_3S_2(P(CH_2OH)_3)_6]Cl_2$  [ 10 ] и  $[Co_6S_8(P(CH_2OH)_3)_6] \cdot 5H_2O$  [ 11 ], а также комплекс с кадмием [ 12 ]. Однако комплексы со стехиометрией  $M:TNR = 1:1$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) до настоящего времени не были известны. В данной работе мы сообщаем о получении и рентгеноструктурном исследовании  $K[Pd(P(CH_2OH)_3)Cl_3]$ , в котором к атому палладия координирован лишь один лиганд  $P(CH_2OH)_3$ , а остальные координационные места заняты хлоридными лигандами. Использование данного соединения в качестве исходного в реакциях замещения  $Cl^-$  на  $S^{2-}$  при взаимодействии с источниками сульфида в будущем, можно предположить, откроет возможности для синтеза водорастворимых полиядерных соединений со структурой, отличной от  $[M_3S_2(P(CH_2OH)_3)_6]^{2+}$ .

**Экспериментальная часть.** Соль  $K[Pd(P(CH_2OH)_3)Cl_3]$  (**1**) получена смешением в атмосфере аргона растворов 457 мг (1,40 ммоль) комплекса  $K_2[PdCl_4]$  в 10 мл метанола и  $P(CH_2OH)_3$ , полученного *in situ* реакцией 267 мг  $[P(CH_2OH)_4]Cl$  (1,40 ммоль) и 79 мг  $KOH$  (1,40 ммоль) в 10 мл метанола. Через 14 дней были отфильтрованы оранжевые игольчатые кристаллы состава  $K[Pd(P(CH_2OH)_3)Cl_3]$ , структура которых установлена методом РСА. Выход 195 мг (37 %). Вычислено (%) С 9,58, Н 2,41. Найдено (%) С 9,62, Н 2,47.

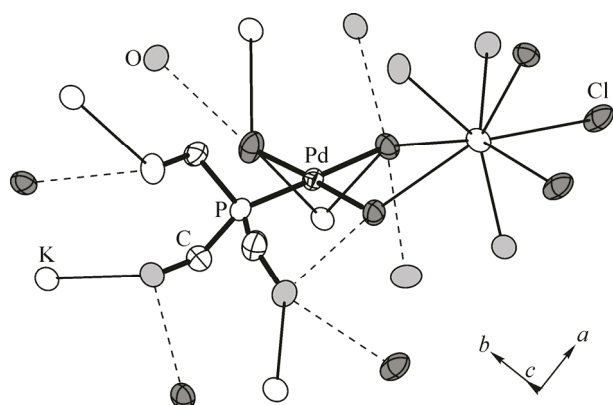


Рис. 1. Строение комплексного аниона в **1** (эллипсоиды атомных смещений 50%-ой вероятности). Атомы водорода опущены для ясности. Расстояния Cl...O показаны штриховыми, K...O и K...Cl — тонкими черными линиями

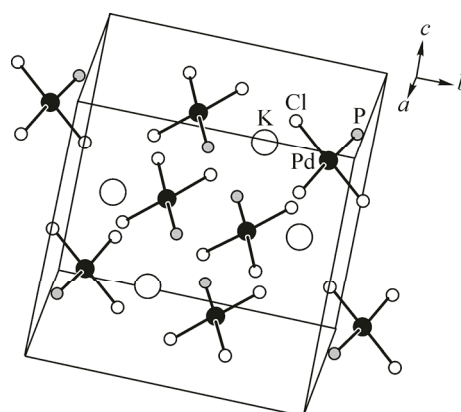


Рис. 2. Кристаллическая упаковка в **1**. Для лигандов ТНР показаны только атомы фосфора

**Рентгеноструктурный анализ** проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены при комнатной температуре методом  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [13]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $|F^2|$  в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [14]. Атомы водорода органической части помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены в приближении жесткого тела. Файл в формате CIF, содержащий полную структурную информацию, депонирован в Кембриджском банке структурных данных [15] под депозитарными номером CCDC 948706 и может быть получен у авторов по запросу.

**Результаты и их обсуждение.** В структуре **1** анионы  $[\text{Pd}(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)\text{Cl}_3]^-$  содержат одно симметрично независимое расстояние Pd—P и три Pd—Cl (рис. 1 и 2). Каждый атом палладия находится в слегка искаженном плоскочетырёхугольном окружении и связан с тремя атомами хлора и одним атомом фосфора лиганда  $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ . Длины связей Pd—P и Pd—Cl<sub>1</sub> имеют значения, характерные для анионов типа  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}_3]^-$  [16—18] (табл. 1 и 2). Можно отметить лишь некоторое укорочение среднего значения длины связи Pd—P и удлинение среднего значения длины связи между Pd и атомом Cl<sub>p</sub>, находящимся в *транс*-положении к атому P, в **1** относительно аналогичных значений для комплексов с трифенилфосфином и его производным (на 0,01 Å и более).

Т а б л и ц а 1

Длины связей (минимальная ÷ максимальная, средняя  $[\sigma]$ , Å) в соединениях, содержащих фрагмент  $\{\text{PdPCl}_3\}$

Соединение	Pd—Cl <sub>p</sub>	Pd—Cl <sub>1</sub>	Pd—Cl	Pd—P	Ссылка
<b>1</b>	2,406	2,297÷2,312 2,30 [1]	2,297÷2,406 2,34 [6]	2,226	Настоящая работа [16]
$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHMe}_2)][\text{PdCl}_3(\text{PPh}_3)]$	2,375÷2,395 2,39 [1]	2,295÷2,306 2,30 [1]	2,295÷2,395 2,33 [5]	2,233÷2,242 2,238 [6]	[17]
$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3)][\text{PdCl}_3(\text{PPh}_3)]$	2,362	2,279÷2,307 2,29 [2]	2,279÷2,362 2,32 [4]	2,255	[18]
$[(\text{Ph}_2(\text{Carb})\text{P})\text{PdCl}_3]$	2,346	2,298÷2,317 2,31 [1]	2,298÷2,346 2,32 [2]	2,250	

Carb = 2,3-дигидро-1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден.

Т а б л и ц а 2

Валентные углы (минимальное ÷ максимальное значения, среднее [σ], град.) в соединениях, содержащих фрагмент {PdPCl<sub>3</sub>}

Соединение	Cl <sub>Cl</sub> —Pd—Cl <sub>Cl</sub>	Cl <sub>P</sub> —Pd—Cl <sub>Cl</sub>	P—Pd—Cl <sub>P</sub>	P—Pd—Cl <sub>Cl</sub>	Ссылка
<b>1</b>	179,3	90,1÷90,5 90,3 [ 3 ]	86,5÷92,9 90 [ 5 ]	176,3	Настоящая работа
[(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NHMe <sub>2</sub> )]PdCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )	175,3÷178,8 177 [ 2 ]	88,9÷89,9 89,4 [ 7 ]	85,5÷93,6 90 [ 5 ]	175,4÷176,5 175,9 [ 8 ]	[ 16 ]
[Ph <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )]PdCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )	178,5	88,8÷92,5 90,3 [ 3 ]	88,8÷92,5 91 [ 3 ]	178,4	[ 17 ]
[(Ph <sub>2</sub> (Carb)P)PdCl <sub>3</sub> ]	175,4	89,3÷90,8 89,4 [ 7 ]	95,5	175,1	[ 18 ]

Carb = 2,3-дигидро-1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден.

Катионы K<sup>+</sup> находятся в окружении трех атомов кислорода и пяти атомов хлора, образующих сильно искаженную квадратную антипризму (см. рис. 1), с типичными расстояниями K...O и K...Cl 2,68÷2,99 Å (средн. 2,83 Å) и 3,11÷3,34 Å (средн. 3,23 Å) соответственно. В кристаллической структуре **1**, как и в [Pt<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> [ 10 ], имеется развитая система водородных связей, образованная группами CH<sub>2</sub>OH лиганда и анионами Cl<sup>-</sup>, в которой расстояние O...Cl варьируется от 3,10 до 3,25 Å.

В заключение можно отметить, что соединение **1** является первым примером моноядерного комплекса палладия со стехиометрией Pd:P:Cl = 1:1:3 и функциональным производным алкил-фосфина.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 14-03-31080.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Butler I.R., Baker P.K., Eastham G.R., Fortune K.M., Horton P.N., Hursthouse M.B. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – **7**. – P. 1049.
- Cermak J., Kvicálová M., Blechta V. // *Collect. Czech. Chem. C.* – 1997. – **62**. – P. 355.
- Reinhard S., Šoba P., Rominger F., Blümel J. // *Adv. Synth. Catal.* – 2003. – **345**. – P. 589 – 602.
- Ellis J.W., Harrison K.N., Hoyer P.A.T., Orpen A.G., Pringle P.G., Smith M.B. // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**. – P. 3026 – 3033.
- Chatt J., Leigh J.G., Slade R.M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1973. – P. 2021 – 2028.
- Berning D.E., Katti K.V., Barbour L.G., Volkert W.A. // *Inorg. Chem.* – 1998. – **37**. – P. 334 – 339.
- Driessen-Hölscher B., Heinen J. // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – **570**. – P. 141 – 146.
- Fukoka A., Kosugi W., Morishita F., Hirano M., McCaffrey L., Henderson W., Komiya S. // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 489 – 490.
- Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Guillamon E., Llusar R., Segarra M.D., Vicent C. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 7668 – 7688.
- Sokolov M.N., Anyushin A.V., Virovets A.V., Mirzaeva I.V., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. // *Inorg. Chem. Comm.* – 2011. – **14**. – P. 1659 – 1660.
- Anyushin A.V., Sokolov M.N., Virovets A.V., Zakharchuk N.F., Mainichev D.A., Fedin V.P. // *Inorg. Chem. Comm.* – 2012. – **24**. – P. 225 – 226.
- Anyushin A.V., Mainichev D.A., Moroz N.K., Abramov P.A., Naumov D.Yu., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**. – P. 9995 – 10003.
- Sheldrick G.M. SADABAS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker AXS, 1990—2007.
- Sheldrick G.M. SHELXTL, Programs for structure solution and refinement, Bruker AXS, 1990—2007.
- Allen F.H. // *Acta Cryst. B.* – 2002. – **58**. – P. 380 – 388.
- Ma J.-F., Kojima Y., Yamamoto Y. // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – **616**. – P. 149 – 156.
- Bardi R., Piazzesi A.M., Del Pra A., Cavinato G., Toniolo L. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – **75**. – P. 15 – 19.
- Kuhn N., Göhner M., Henkel G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – **625**. – P. 1415 – 1416.