

УДК 541.49:546.98

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
μ-4,4'-БИПИРИДИЛ-БИС[ТРАНС-С,О-НИТРАТО-2-(2'-ТИЕНИЛ-
3-ИДО)ПИРИДИНПАЛЛАДИЙ]**

© 2010 А.Г. Панова^{1*}, И. Проц², В.С. Фундаменский³, К.П. Балашев¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

²Институт Макса Планка, Дрезден, Германия

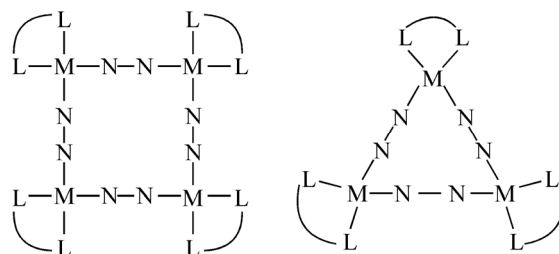
³Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 7 сентября 2009 г.

Описан синтез и определена кристаллическая и молекулярная структура биядерного комплекса μ-4,4'-бипиридил-бис-[транс-С,О-нитрато-2-(2'-тиенил-3-идо)пиридинпалладия] (C₂₈H₂₀N₆O₆Pd₂S₂: $a = 12,3914(11)$, $b = 9,8929(7)$, $c = 12,4058(12)$ Å, $\alpha = 90(0)$, $\beta = 105,440(40)$, $\gamma = 90(0)^\circ$, $V = 1465,9(0)$ Å³, моноклинная сингония, $P2_1/n$ (14), $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,843$ г/см³). Показано ортогональное положение пиридиновых колец 4,4'-бипиридила по отношению к координационным плоскостям палладиевых центров как в твердом состоянии, так и растворе.

Ключевые слова: циклопалладированный биядерный комплекс, 2-(2'-тиенил)пиридин, 4,4'-бипиридил, рентгеноструктурный анализ, ЯМР ¹Н спектроскопия.

Специфика электронного строения циклометаллированных комплексов платиновых металлов, характеризующихся долгоживущими электронно-возбужденными состояниями и обратимыми процессами восстановления, позволяет рассматривать их в качестве перспективных компонентов оптоэлектронных устройств [1, 2]. Особое внимание привлекают комплексы Pt(II) и Pd(II), способные в результате самоорганизации к образованию макроциклических квадратных [(L^ΛL)M(μ-N^ΛN)]₄^z и треугольных [(L^ΛL)M(μ-N^ΛN)]₃^z металлокомплексных систем с периферийными хелатирующими (этилендиамин, 2,2'-бипиридил) или циклометаллированными (2-(2'-тиенил)пиридин, 7,8-бензохиолин) L^ΛL и мостиковыми —N—N— (пирозин, 4,4'-бипиридил) лигандами [3—7].



В настоящей работе получен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа и ЯМР ¹Н спектроскопии биядерный комплекс [Pd(trpy)NO₃]₂(μ-4,4'-bipy) (trpy⁻ — депротонированная форма 2-(2'-тиенил)пиридина, 4,4'-bipy — 4,4'-бипиридил), являющийся структурным компонентом в макроциклических трех- и четырехъядерных металлокомплексных системах.

* E-mail: agp-13@inbox.ru

Межатомные расстояния d , Å
и валентные углы ω , град. в $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3]_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})$

Связь	d	Угол	ω
Pd1—O2	2,1666(33)	O(2)—Pd(1)—N(34)	89,90(14)
Pd1—N11	2,0391(38)	N(11)—Pd(1)—O(2)	94,56(15)
Pd1—C21	1,9754(46)	N(11)—Pd(1)—C(21)	81,87(18)
Pd1—N34	2,0229(38)	C(21)—Pd(1)—N(34)	93,58(18)

дильником в течение 4 суток, раствор концентрировали медленным испарением растворителя при комнатной температуре, что привело к образованию кристаллического осадка, содержащего монокристаллы комплекса $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3]_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})$, используемые для РСА. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход 0,264 г (65 %). Элементный анализ (анализатор Eurovector EA3000) — найдено (%): С 41,2, Н 2,5, N 10,5. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pd}_2\text{S}_2$ (%): С 41,3, Н 2,5, N 10,3. Спектр ЯМР ^1H получен на спектрометре JNM-ECX400A в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д. (J , Гц): 9,30 м (2H), 9,23 м (2H), 8,95 м (2H), 8,36 м (2H), 8,26 м (2H), 8,06 т (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,3), 7,68 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8), 7,58 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 4,1), 7,32 дд (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 5,8, 6,3), 6,14 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 4,1). Результаты элементного анализа и ЯМР ^1H спектроскопии подтвердили состав комплекса $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3]_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})$ как в твердом состоянии, так и в растворе.

Кристалл $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3]_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})$ желтого цвета и призматического габитуса размерами $0,3 \times 0,25 \times 0,10$ мм. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pd}_2\text{S}_2$: $a = 12,3914(11)$, $b = 9,8929(7)$, $c = 12,4058(12)$ Å, $\alpha = 90(0)$, $\beta = 105,440(40)$, $\gamma = 90(0)^\circ$, $V = 1465,9(0)$ Å³, моноклинная сингония, $P2_1/n$ (14), $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,843$ г/см³. Рентгеноструктурные исследования проводили при комнатной температуре на автоматическом монокристалльном дифрактометре Bruker CCD (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$). Всего измерено 10722 отражений ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), из них 2878 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0436$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы Н заданы геометрически) с использованием комплекса программ SHELX-97 [9]. Окончательные значения факторов расходимости составили $R_1 = 0,0466$, $wR_2 = 0,0972$ для 2207 отражений с $F_0 > 4\sigma_F$, использованных в расчетах. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 741359 и может быть получен на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные межатомные расстояния Pd—донорный атом и валентные углы приведены в таблице.

Молекулярная структура комплекса (рис. 1) характеризуется наличием двух эквивалентных плоскостных фрагментов $\{\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3\}$, связанных центром симметрии, с типичным для циклометаллированных комплексов Pt(II) и Pd(II) [10] *цис*-положением гетероциклического лиганда к карбонийной части циклопалладирированного 2-(2'-тиенил)пиридина.

Атом Pd лежит практически в плоскости связанных с ним донорных атомов N11, C21, N34 и O2 (отклонение донорных атомов от проведенной через них плоскости не превышает 0,03 Å, отклонение Pd от этой плоскости 0,05 Å). Ароматические кольца палладирированного 2-(2'-

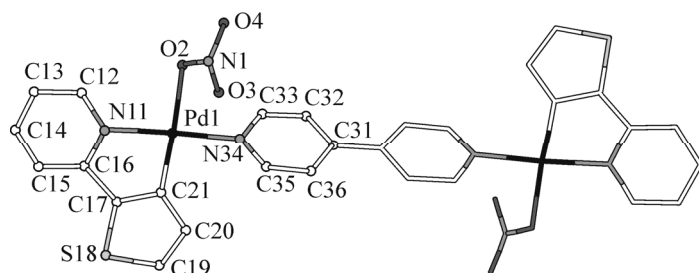


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3]_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})$

$[\text{Pd}(\text{tpy})\text{NO}_3]_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})$ получали при нагревании взвеси 0,302 г (0,5 ммоль) хлормостикового димера $[\text{Pd}(\text{tpy})(\mu\text{-Cl})_2]$ [8] с 0,170 г (1,0 ммоль) AgNO_3 в 50 мл ацетонитрила в течение 30 мин, отфильтровывали осадок AgCl и добавляли к полученному раствору 0,078 г (0,5 ммоль) 4,4'-бипиридила. Реакционную смесь перемешивали на водяной бане в колбе с обратным холо-

Значительное смещение химического сдвига H^{20} протона комплекса $[\{Pd(try)NO_3\}_2-\mu-4,4'$ - $biру]$ по сравнению со свободным лигандом ($\delta_{\text{компл}} - \delta_{\text{лиг}} = -0,80$ м.д.) указывает на анизотропное действие кругового тока *цис*-расположенного пиридинового кольца, что свидетельствует о его ортогональном положении по отношению к координационной плоскости не только в твердом состоянии комплекса, но и в растворе.

Авторы выражают благодарность О.В. Франк-Каменецкой за помощь в проведении РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.A.G., Delay S., Rochester D.L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – **252**, N 23-24. – P. 2596 – 2611.
2. Balzani V., Bergammini G., Ceroni P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – **252**, N 23-24. – P. 2456 – 2469.
3. Willermann M., Mulcahy C., Sigel R.K.O. et al. // *Inorg. Chem.* – 2005. – **45**, N 5. – P. 2093 – 2099.
4. Blanco V., Chas M., Abella D. et al. // *Org. Lett.* – 2008. – **10**, N 3. – P. 409 – 412.
5. Walmsley J.A., Zhu S., Matilla A. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**, N 23. – P. 9945 – 9953.
6. Steel P.J. // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – **38**. – N 4. – P. 243 – 250.
7. Lai S.-W., Chan M.C.-W., Peng S.-M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – **38**, N 5. – P. 669 – 671.
8. Monoyama M., Kajita S. // *Trans. Met. Chem.* – 1981. – **6**. – P. 163 – 165.
9. Balashev K.P., Engebretsen T., Kvam P.-I. et al. // *Acta Chem. Scand.* – 1996. – **50**. – P. 1108 – 1115.
10. Giordano T.J., Rutler W.M., Rasmussen P.G. // *Inorg. Chem.* – 1978. – **17**, N 7. – P. 1917 – 1922.
11. Claudio A., Ianelli S., Pelizzi C. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1993. – **211**, N 1. – P. 89 – 94.
12. Steel P.J. // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – **106**. – P. 227 – 265.
13. Schnebeck R.-D., Freisinger E., Lippert B. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – N 6. – P. 1193 – 1200.