

УДК 546.536

## Раствор азотнокислого палладия – эффективный прекурсор для “бесхлоридного” способа получения солей палладия

Р. Ф. МУЛАГАЛЕЕВ<sup>1</sup>, Л. А. СОЛОВЬЕВ<sup>1</sup>, С. Д. КИРИК<sup>1,3</sup>, Л. В. ИВАНОВА<sup>2</sup>, В. А. ВОСТРИКОВ<sup>2</sup>, С. Н. МАМОНОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: kirik@icct.ru

<sup>2</sup>ОАО “Красцветмет”,  
ул. Транспортный проезд, 1, Красноярск 660027 (Россия)<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет,  
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

### Аннотация

На примере синтеза ацетата палладия  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$  изучены особенности поведения раствора азотнокислого палладия как прекурсора для технологии промышленного синтеза солей палладия без использования хлорсодержащих реагентов. Обнаружено, что кислородные соединения азота, присутствующие в растворе, оказывают влияние на ветвление траектории синтеза. Показано, что образование конечных продуктов проходит через ряд промежуточных стадий, на которых выделены новые и уже известные химические соединения:  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{O}]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NO})\text{NO}_2]$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ ,  $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_{6-x}(\text{NO})_x](\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5$  ( $x = 0-3$ ),  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$ , *катена*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ , *катена*- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$ , *катена*- $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ , *катена*- $[\text{Pd}(\text{NO})\text{X}]_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ). Выделение и изучение промежуточных продуктов позволило предложить схему перехода нитратного координационного окружения палладия в ацетатное. Побочные процессы, реализующиеся в системе, как правило, инициированы реакциями нитрозирования. На основании полученных данных разработан ряд промышленных способов получения ацетата палладия.

**Ключевые слова:** палладий, раствор азотнокислого палладия, получение ацетата палладия, нитрат палладия, ацетат палладия, нитрозирование

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с расширением номенклатуры выпускаемых продуктов на основе палладия представляет практический интерес изучение промышленного синтеза “негалогенидных” соединений палладия. Использование таких соединений в основном связано с катализом и получением различных материалов, где “галогенное отравление” реакционной среды может привести к нежелательным результатам [1–13]. Эти соединения не могут быть получены в рамках применяемой промышленной схемы аффинажа палладия, поскольку в ней используются хлорсодержащие реагенты. В связи с этим исследование “безгалогенидных” схем получения соединений палладия имеет актуальное значение.

Известно, что металлический палладий, в отличие от своих аналогов по группе благородных металлов, растворяется в азотной кислоте без добавления хлороводородной кислоты. Это позволяет начинать синтез с металлического палладия. Получаемый азотнокислый раствор палладия удобен для последующего синтеза солей [14–16]. Слабая координационная способность нитратной группы к палладию проявляется в легком элиминировании и замещении другими лигандами. Удаление нитратов из среды, как правило, проводится через их восстановление и выделение в виде оксидов азота (II–IV). Однако такой способ удаления нитратов значительно усложняет взаимодействия, происходящие в растворе, так как вместо слабых азотсодержащих лигандов в растворе появляются силь-

ные (нитрито- и нитрозогруппы), дополнительно обладающие заметными окислительными свойствами. Несмотря на достаточно длительное применение раствора азотнокислого палладия (РАП) в технологии, его состав и свойства изучены недостаточно. В частности, не удается избежать побочных процессов, как при лабораторных, так и в промышленных синтезах, что приводит к низкому выходу целевого продукта либо к получению продуктов с иными качествами (например, с плохой растворимостью) или иным строением. В связи с этим необходимо проведение исследований свойств РАП и разработка более эффективных методов синтеза различных соединений палладия.

Известно, что состав и свойства РАП зависят от способа получения. При получении

РАП растворением гидроксида палладия в азотной кислоте [14] единственным компонентом раствора, по-видимому, является *транс*-[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [17]. Вследствие проблем с синтезом однородного гидроксида палладия этот метод пока не получил промышленного применения. Технологически более удобно растворять металлический палладий в азотной кислоте. При таком способе в РАП содержатся кислородные соединения азота (II–IV), что зачастую может приводить к образованию нецелевых продуктов. Например, в процессе синтеза [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] [18–21] при использовании высококонцентрированных РАП помимо целевого продукта наблюдается образование [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>] [22–24] и *катена*-[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> [25, 26]. Таким образом, промышленный синтез соединений палладия из

ТАБЛИЦА 1

Кристаллографические характеристики некоторых исследованных соединений

Номер	Соединение	Кристаллографические данные
1	[Pd <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> ]	Пр.гр. P2 <sub>1</sub> /n, $a = 8.276(3) \text{ \AA}$ , $b = 16.799(5) \text{ \AA}$ , $c = 29.470(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 92.27(2)^\circ$ , $V = 4091(5) \text{ \AA}^3$ , $Z = 8$
2	<i>катена</i> -[Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Пр.гр. P2 <sub>1</sub> /m, $a = 7.4467(1) \text{ \AA}$ , $b = 5.8383(1) \text{ \AA}$ , $c = 7.9900(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 93.46(1)^\circ$ , $V = 346.7(2) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$
3	[Pd <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> ]	Пр.гр. C2/c, $a = 17.295(1) \text{ \AA}$ , $b = 8.833(1) \text{ \AA}$ , $c = 16.501(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 92.96(1)^\circ$ , $V = 2502.8(2) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
4	[Pd(NO) <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	Пр.гр. Pmcb, $a = 9.475(1) \text{ \AA}$ , $b = 8.152(1) \text{ \AA}$ , $c = 4.811(1) \text{ \AA}$ , $V = 371.72(5) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
5	[Pd(NO)NO <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Пр.гр. P4 <sub>1</sub> , $a = 4.790(3) \text{ \AA}$ , $c = 15.842(2) \text{ \AA}$ , $V = 363.3(5) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
6	[Pd <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ]	Пр.гр. Pna2 <sub>1</sub> , $a = 15.858(6) \text{ \AA}$ , $b = 11.609(3) \text{ \AA}$ , $c = 10.111(3) \text{ \AA}$ , $V = 1860(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
7	[Pd <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (однонаправленная координация NO-групп)	Пр.гр. I4/m, $a = b = 17.5504(3) \text{ \AA}$ , $c = 6.8504(2) \text{ \AA}$ , $2110.049(8) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$
8	[Pd <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (разнонаправленная координация NO-групп)	Пр.гр. I4/m, $a = b = 17.6081(4) \text{ \AA}$ , $c = 6.7971(2) \text{ \AA}$ , $V = 2107.41(8) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$
9	[Pd <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](H <sub>3</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	Пр.гр. P6 <sub>3</sub> /m, $a = b = 12.092(1) \text{ \AA}$ , $c = 10.843(2) \text{ \AA}$ , $V = 1373.0(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$
10	[Pd <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (NO) <sub>3</sub> ](H <sub>3</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	Пр.гр. P6 <sub>3</sub> , $a = b = 12.089(1) \text{ \AA}$ , $c = 21.353(1) \text{ \AA}$ , $V = 5456.4(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
11	[Pd <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]{N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> }	Пр.гр. P2 <sub>1</sub> /c, $a = 11.2278(9) \text{ \AA}$ , $b = 23.762(1) \text{ \AA}$ , $c = 12.6864(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 106.16(5)^\circ$ , $V = 3251(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
12	[Pd <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]{NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> }(H <sub>2</sub> O)	Пр.гр. P-1, $a = 11.0776(9) \text{ \AA}$ , $b = 11.7245(9) \text{ \AA}$ , $c = 12.866(1) \text{ \AA}$ , $\alpha = 83.17(2)^\circ$ , $\beta = 75.89(2)^\circ$ , $\gamma = 70.05(3)^\circ$ , $V = 1522.3(2) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$
13	<i>катена</i> -[Pd(HCOO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Пр.гр. Cmcm, $a = 12.3332(5) \text{ \AA}$ , $b = 5.9484(2) \text{ \AA}$ , $c = 5.7853(2) \text{ \AA}$ , $V = 424.43(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
14	<i>катена</i> -[Pd(NO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Пр.гр. C2/c, $a = 11.834(1) \text{ \AA}$ , $b = 7.375(1) \text{ \AA}$ , $c = 6.265(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 97.5(1)^\circ$ , $V = 542.1(7) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
15	<i>катена</i> -[Pd(NO)Cl] <sub>n</sub>	Пр.гр. P2 <sub>1</sub> /c, $a = 10.265(1) \text{ \AA}$ , $b = 4.075(1) \text{ \AA}$ , $c = 7.846(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 111.1(1)^\circ$ , $V = 306(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$
16	<i>катена</i> -[Pd(NO)Br] <sub>n</sub>	Пр.гр. P2 <sub>1</sub> /c, $a = 11.443(1) \text{ \AA}$ , $b = 4.647(1) \text{ \AA}$ , $c = 9.248(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 115.4(1)^\circ$ , $V = 348(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$

РАП остается недостаточно надежной технологией и требует более глубокого исследования происходящих превращений.

В настоящей работе приведены результаты исследований реакционной способности РАП, выполненные в Институте химии и химической технологии СО РАН совместно с Красноярским заводом цветных металлов им. В. Н. Гулидова в течение последних 5–6 лет в рамках разработки новых методов синтеза ацетата палладия. Исследования проводились выделением соединений палладия из азотнокислых и смешанных азотнокислых растворов. Особое внимание было уделено образованию промежуточных соединений палладия, характеризующих различные траектории реакций. Выделенные соединения палладия исследовались с привлечением методов монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа, химического анализа состава, ИК-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и дифференциального термического анализа. Кристаллографические характеристики некоторых исследованных соединений представлены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термин РАП предполагает раствор нитрата палладия  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , однако на практике под этим подразумеваются разные субстан-

ции, так как содержащиеся в  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  нитрозо- и нитритогруппы резко изменяют его химическую активность.

Проведенные исследования химических свойств раствора нитрата палладия, в том числе полученного из РАП при подавлении химической активности кислородных соединений азота (II–IV) или их полном удалении, показали, что при добавлении в раствор иных комплексообразователей происходит выделение целевых соединений. На основе этой стратегии были разработаны промышленные способы синтеза следующих соединений:  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  [26–30],  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$  [26, 28, 31],  $[\text{Pd}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$  [26], *катена*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$  [25, 26, 32], *катена*- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$  [26], *транс(цис)*- $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ ,  $[\text{PdL}_4](\text{NO}_3)_2$ , *транс*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2]$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{L}_2]$ ,  $[\text{PdL}_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$  и *транс*- $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2]$  (где L – различные донорные лиганды) [33]. Схема образования ацетата палладия из раствора нитрата палладия представлена на рис. 1.

Главными членами полученного ряда соединений являются  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  и *катена*- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ . Молекулы трехъядерного ацетата [18, 19, 23, 34, 35] имеют треугольное строение (рис. 2). Вдоль каждой стороны треугольника ацетатные группы занимают мостиковое положение, в результате чего каждый атом палладия имеет плоскочувствитель-

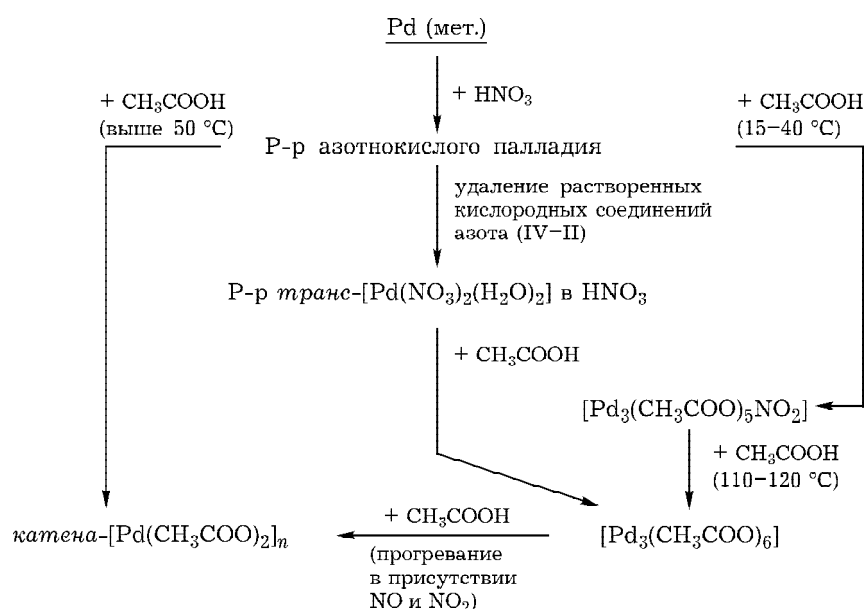


Рис. 1. Схема образования ацетатных соединений палладия замещением координированной нитратной группы на ацетатную.

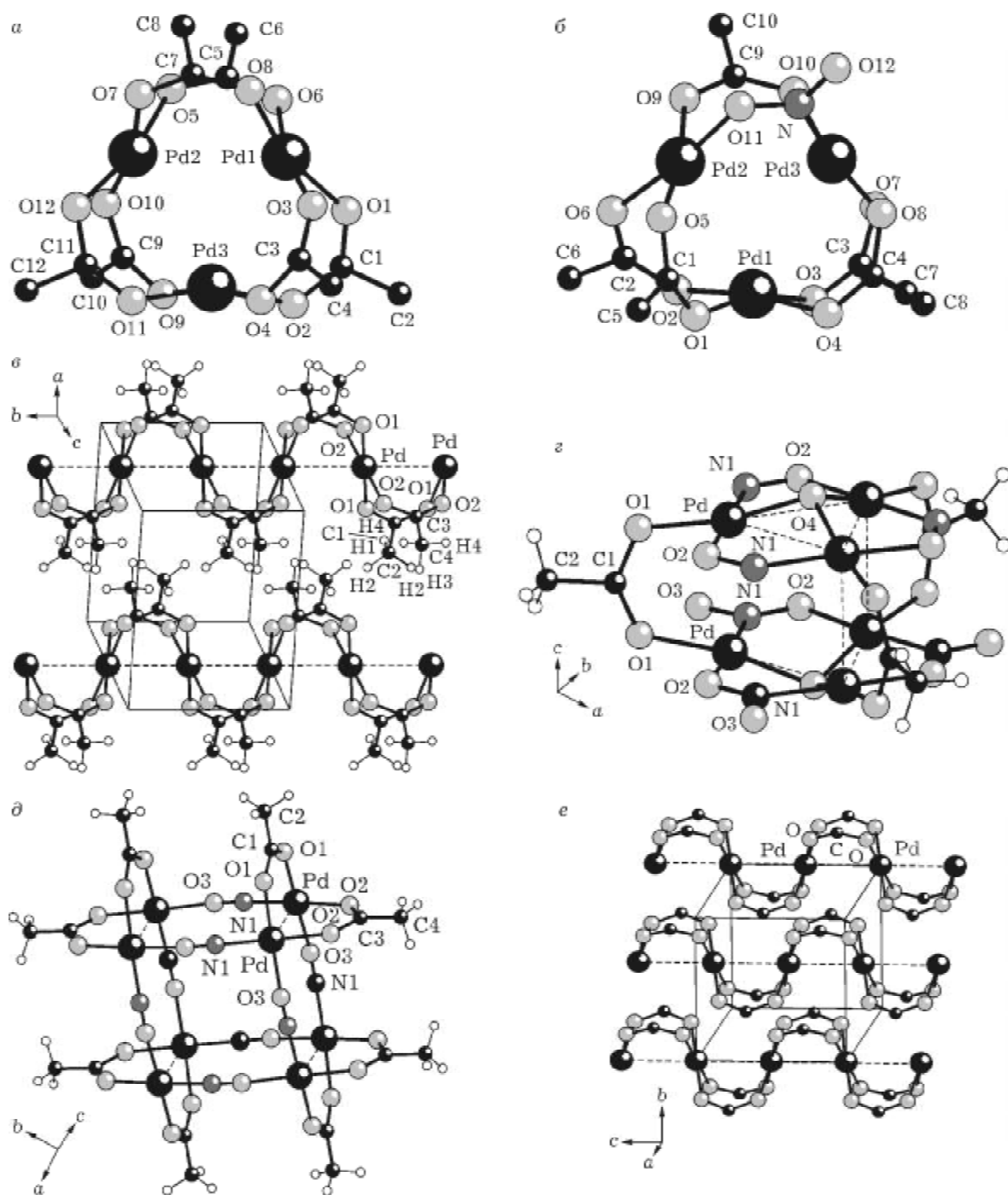


Рис. 2. Структура комплексов  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  (а),  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$  (б),  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$  (в),  $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_3(\text{NO})_3]_n$  (г),  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{NO}_2]_n$  (д),  $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$  (е).

ное кислородное окружение. Расстояния Pd...Pd в молекуле находятся в диапазоне 3.10–3.20 Å. Структура  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{NO}_2)]$  имеет схожее строение [22, 23] (см. рис. 2, б). Группа  $\text{NO}_2$  замещает одну ацетатогруппу с образованием мостиковой связи Pd–N–O–Pd. Инте-

ресно отметить, что до сих пор не обнаружены трехъядерные соединения, где замещение проведено более чем на одну нитрогруппу.

Основу кристаллической структуры *ката-*на- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$  составляют полимерно-связанные комплексы  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_{4/2}]$  [25], в

которых атомы палладия образуют прямые ряды с расстоянием Pd...Pd 2.92 Å (см. рис. 2, в). Каждый контакт Pd...Pd обеспечивает парамостиковых ацетатных групп, находящихся в *цис*-положении друг к другу. Координация палладия близка к квадратно-планарной [18]. Кристаллические модификации ацетата палладия имеют различную растворимость. Так, трехъядерный ацетат растворяется, например, в метаноле, хлористом метиле, бензоле, а полимерный ацетат не растворяется без разложения. Это обстоятельство определяет возможность их использования при синтезе разнообразных продуктов.

Многочисленные собственные экспериментальные результаты, а также литературные данные указывают на тот факт, что ветвление траектории синтеза с образованием промежуточных и побочных продуктов при использовании РАП в качестве источника палладия обусловлено присутствием кислородных соединений азота (II–IV). Ввиду сложности контроля форм и количества восстановленного азота создается ситуация неустойчивой, плохо регулируемой системы. Для детализации происходящих процессов при синте-

зе из РАП в реакционный раствор добавлялись различные лиганды и анализировались образующиеся соединения. На основании исследований образующихся соединений (см. табл. 1) была предложена общая схема химических процессов изменения лигандного окружения палладия (рис. 3). Часть показанных на схеме форм палладиевых комплексов косвенно подтверждается выделением соединений (см. табл. 1). Некоторые формы пока остаются гипотетическими, но с высокой долей вероятности.

В предлагаемой схеме важное значение придается образованию в среде РАП катиона нитрозония [41], который совместно со своим противоионом активно взаимодействует с палладием, внедряясь в его координационную сферу. В зависимости от концентрации нитрозирующих частиц и выбора восстановителя нитратных соединений могут образовываться различные продукты. В ацетатно-азотнокислой системе палладия в присутствии NO или этилацетата процесс может быть направлен по пути образования  $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ . Принципиальная схема такого синтеза  $[Pd_3(CH_3COO)_6]$  представлена на рис. 4. Обра-

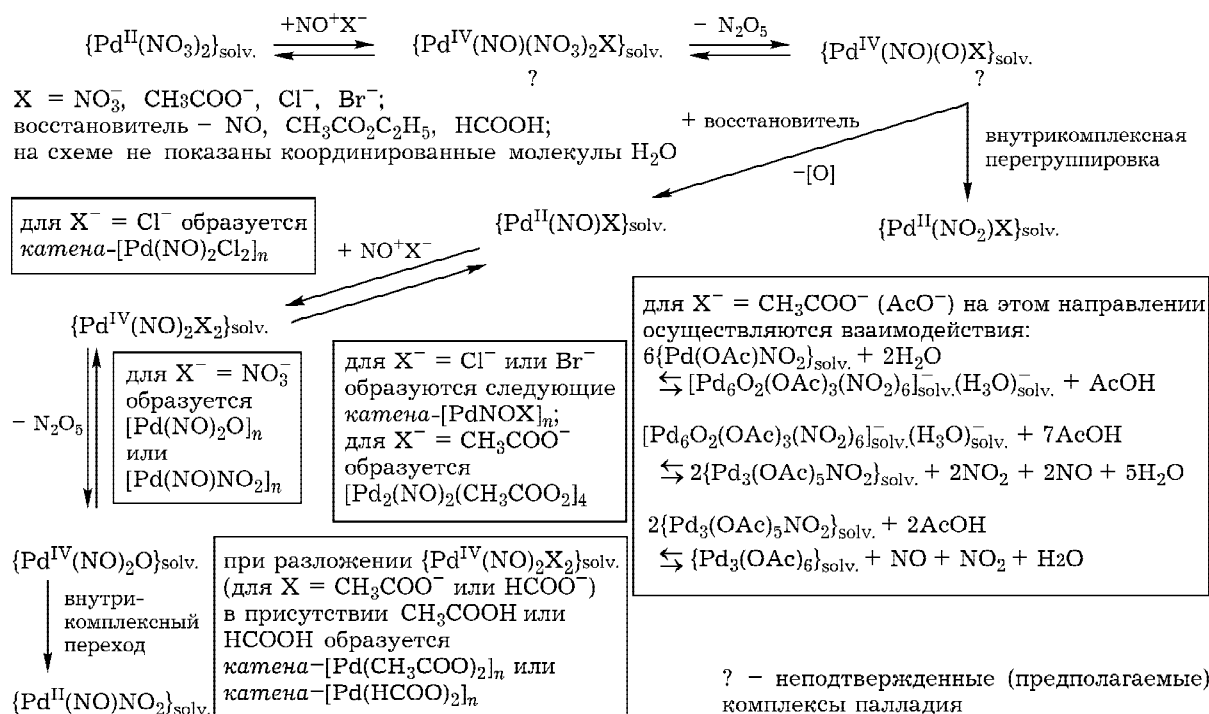


Рис. 3. Схема изменения лигандного окружения палладия при взаимодействии раствора азотнокислого палладия с различными реагентами.

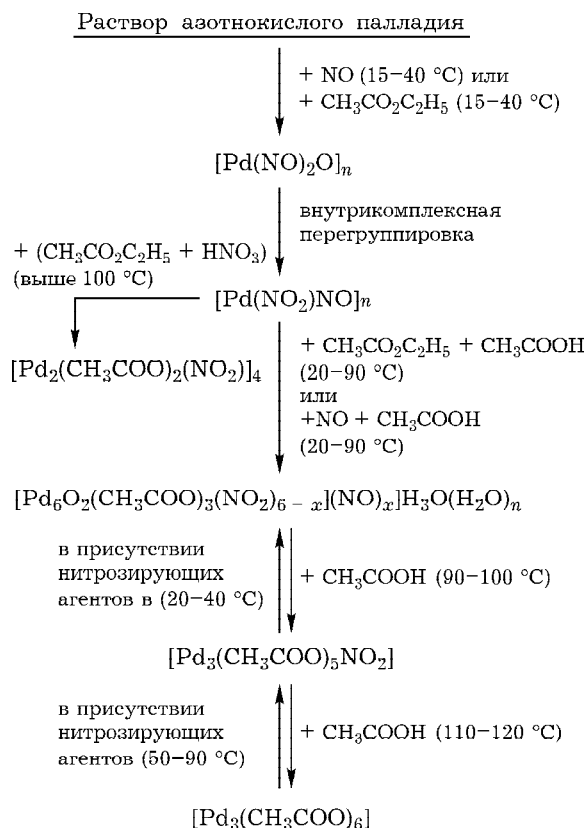


Рис. 4. Схема образования ацетатных соединений палладия из раствора азотнокислого палладия.

зование [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] проходит через ряд промежуточных соединений палладия преимущественно нитрито-ацетатного типа. При повышении температуры реакционной среды или замене восстановителя более активным реагентом (например, муравьиной кислотой) процесс восстановления преимущественно смещается в сторону нитрозосодержащих соединений.

Ранние этапы восстановления РАП характеризует образование соединений изменяемого состава [Pd(NO)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> и [Pd(NO)NO<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Их синтез можно осуществить из РАП при увеличении содержания в растворе кислородных соединений азота (II–IV), которые вводились дополнительно в виде газа. Выделенные соединения хорошо растворяются и легко переводятся в другие с изменением концентрации заместителей в растворе. В частности, из них можно получить любое соединение, представленное в табл. 1, а также *транс*-[Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (где L – различные донорные лиганды).

Кристаллическая структура [Pd(NO)<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> и [Pd(NO)NO<sub>2</sub>]<sub>n</sub> имеет полимерное сеточное строение. Квадратная ячейка сетки устроена

так, что в узлах находятся атомы палладия, а на сторонах – статистически распределенные (NO)- и (NO<sub>2</sub>)-группы с бидентантной координацией через азот и кислород к соседним атомам палладия. Сетки чередуются перпендикулярно оси с, смещаясь относительно друг друга по закону винтовой оси 4<sub>1</sub>.

При увеличении концентрации уксусной кислоты из раствора можно выделить соединение состава [Pd<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6-x</sub>(NO)<sub>x</sub>](H<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> (x = 0–3), анион которого стабилен и может образовывать различные соли (см. табл. 1). Такие соединения в присутствии уксусной кислоты разлагаются с образованием [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>] и [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] при температуре выше 90 °C.

Строение анионов [Pd<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6-x</sub>(NO)<sub>x</sub>]<sup>-</sup> на примере [Pd<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> [26, 37, 40] показано на рис. 2, з. В шестиядерном анионе атомы палладия располагаются по вершинам треугольной призмы, где по вертикальным ребрам встраиваются мостиковые ацетатные группы, а по горизонтальным – нитритные и нитрозильные группы. Два атома кислорода находятся над нижним и верхним основаниями призмы в μ<sub>3</sub>-позиции и образуют вершины пирамид, достраивая координационную сферу каждого палладия до квадратной.

При восстановлении РАП при повышенных температурах (100–120 °C) из раствора выделяется кристаллических осадок состава [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>. Соединение проявляет повышенную устойчивость и не разлагается при кипячении в уксусной кислоте. Основу кристаллической структуры [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [38, 39] (см. рис. 2, д) составляет фрагмент из двух атомов палладия, между которыми координированы две мостиковые ацетатные группы. Расстояние Pd...Pd составляет 2.865(5) Å. Фрагменты Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> соединены между собой мостиковыми NO-группами в молекулярный комплекс [Pd<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>8</sub>(NO)<sub>8</sub>]. NO-группа проявляет бидентантную координацию. Известны формы этого соединения с упорядоченной ориентацией NO-групп и разупорядоченной.

Для получения дополнительных сведений о роли кислородных соединений азота в РАП было исследовано влияние муравьиной и пропионовой кислот. Установлено, что введение пропионовой кислоты приводит к образованию

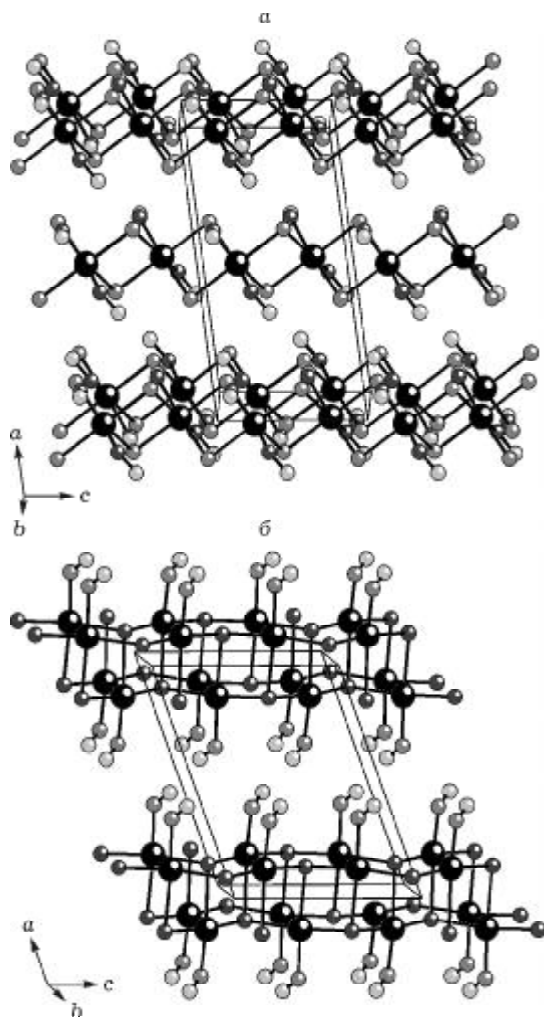


Рис. 5. Слоевое расположение комплексов  $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_{4/2}]$  (а) и  $[\text{Pd}(\text{NO})\text{Cl}_{3/3}]$  (б) в кристаллической структуре  $[\text{Pd}(\text{NO})\text{Cl}]_n$ .

исключительно трехъядерного пропионата палладия –  $[\text{Pd}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$  [26, 36, 40], тогда как введение муравьиной кислоты приводит к образованию *катена*-полиформы формиата палладия – *катена*- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$  (см. рис. 2, е) [26]. Следовательно, в условиях более восстановительной среды преимущество имеет каталитический процесс образования полимерной формы.

В случае, если вместе с восстановителем в РАП вводить реагенты, дающие хлоридные и бромидные лиганды, можно получить целый ряд соединений со смешанными лигандами. Это служит доказательством большой комплексообразующей роли азотсодержащих частиц, особенно NO-групп. В частности, были выделены и структурно охарактеризованы нитрозильно-галогенидные соединения

палладия  $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$  и  $[\text{Pd}(\text{NO})\text{X}]_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ) [26, 37, 40] (рис. 5). Эти соединения, как и  $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{O}]_n$  и  $[\text{Pd}(\text{NO})\text{NO}_2]_n$ , имеют полимерную структуру.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что при синтезе из раствора азотнокислого палладия образуется ряд промежуточных соединений, а это указывает на существование различных маршрутов процесса. Разнообразие вариантов определяется активным участием во взаимодействии оксидов азота (II–IV). Это подтверждается образованием соединений, содержащих нитрозо- и нитритолиганды. Проходящие химические процессы включают реакцию нитрозирования. Нитрозилсодержащие агенты замещают нитрогруппу в координации палладия и обуславливают строение промежуточного соединения. В ряде случаев NO проявляет бидентатность. В зависимости от стабильности совместной координации нитрозильного и целевого лиганда в промежуточной форме создаются предпосылки для дальнейшей стабильности или реакционной способности химического соединения.

Авторы благодарят Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку при выполнении исследований (госконтракты РФ № 02.740.11.0269 и P2263).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Platinum. PGM Market Rev. Johnson Matthey, 2003. P. 36–37.
- 2 Platinum. PGM Market Rev. Johnson Matthey, 2008. P. 36.
- 3 Dobson A., Robinson S. D. // Platinum Metals Rev. 1976. Vol. 47, No. 2. P. 56–63.
- 4 Hiller A. C., Nolan S. P. // Platinum Metals Rev. 2002. Vol. 46, No. 2. P. 50–64.
- 5 Wolfe J. P., Singer R. A., Yang B. H., Buchwald S. L. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, No. 41. P. 9550–9561.
- 6 Green M. J., Cavell K. J., Edwards P. G., Tooze R. P., Skelton B. W., White A. H. // Dalton Trans. 2004. P. 3251–3260.
- 7 Pat. 8904783 Korea, 1989.
- 8 Dhas N. A., Gedanken A. // J. Mater. Chem. 1998. Vol. 8. P. 445–450.
- 9 Winkler K., Noworita K., de Bettencourt-Dias A., Sobczak J. W., Wu C.-T., Chen Li-C., Kutner W., Balch A. L. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 518–525.
- 10 Wysocka M., Winkler K., Balch A. L. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1036–1042.

- 11 Mayer B. R., Mark J. E. // *Colloid Polym. Sci.* 1997. Vol. 275. P. 333–340.
- 12 Mallick K., Witcomb M. J., Dinsmore A., Scurrrell M. S. // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 7964–7967.
- 13 Cheng C., Gonela R. K., Gu Q., Haunie D. T. // *Nano Letters.* 2005. Vol. 5, No. 1. P. 175–178.
- 14 Венедиктов А. Б., Коренев С. В., Храненко С. П., Ткачев С. В., Плоснин П. Е., Мамонов С. Н., Иванова Л. В., Востриков В. А. // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80, № 5. С. 716–725.
- 15 Мулагалеев Р. Ф., Соловьев Л. А., Иванова Л. В., Кирик С. Д. // Тез. докл. II Междунар. конф. “Золото Сибири”. Красноярск, 2006. С. 183.
- 16 Мулагалеев Р. Ф., Соловьев Л. А., Кирик С. Д., Иванова Л. В., Востриков В. А., Мамонов С. Н. // Сб. докл. I Междунар. симп. “Цветные металлы Сибири”. Красноярск, 2009. С. 601–603.
- 17 Laligant Y., Ferey G., Le Bail A. // *Mater. Res. Bull.* 1991. Vol. 26. P. 269–275.
- 18 Лялина Н. Н., Даргина С. В., Соболев А. Н., Буслаева Т. М., Ромм И. П. // *Коорд. химия.* 1993. Т. 19, № 1. С. 57–63.
- 19 Scapski A. C., Smart M. L. // *Chem. Soc. Sect. D. Chem. Commun.* 1970. No. 11. P. 658.
- 20 Stephenson N. A., Morehous S. M., Powell A. R., Heffer J. P., Wilkinson G. // *J. Chem. Soc.* 1965. No. 6. P. 3632–3640.
- 21 Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1832.
- 22 Chiesa A., Ugo R., Sironi A., Yatsimirski A. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. Vol. 4. P. 350–351.
- 23 Bakhmutov V. I., Berry J. F., Cotton F. A., Ibragimov S., Murillo C. A. // *Dalton Trans.* 2005. P. 1989–1992.
- 24 Pat. 61047440 Japan, 1986.
- 25 Kirik S. D., Mulagaleev R. F., Blokhin A. I. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2004. Vol. C60. P. m449–450.
- 26 Мулагалеев Р. Ф. Образование соединений палладия в смеси азотной и уксусной кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2008. 176с.
- 27 Пат. 2333195 РФ, 2008.
- 28 Пат. 2288214 РФ, 2006.
- 29 Пат. 2333196 РФ, 2008.
- 30 JCPDS-ICDD PDF-file № 55-1240.
- 31 JCPDS-ICDD PDF-file № 55-1258.
- 32 JCPDS-ICDD PDF-file № 54-217.
- 33 JCPDS-ICDD PDF-file № 55-1256, 55-1258, 55-1275, 55-1505, 56-1574, 56-1583, 58-1189, 58-1199.
- 34 Cotton F. A., Han S. // *Rev. Chim. Miner.* 1985. Vol. 22, No. 3. P. 277–284.
- 35 Cotton F. A., Han S. // *Rev. Chim. Miner.* 1983. Vol. 20, No. 4–5. P. 496–503.
- 36 Bancroft D. P., Cotton F. A., Falvello L. R., Schwotzer W. // *Polyhedron.* 1988. Vol. 7. P. 615–621.
- 37 Мулагалеев Р. Ф., Соловьев Л. А., Кирик С. Д. // Тез. докл. VI Всерос. конф. по химии полиядерных соединений и кластеров. Казань, 2009. С. 63,120.
- 38 Kirik S. D., Mulagaleev R. F., Blokhin A. I. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2005. Vol. C61. P. m445–446.
- 39 JCPDS-ICDD PDF-file № 55-1507.
- 40 Мулагалеев Р. Ф., Соловьев Л. А., Кирик С. Д. // Тез. докл. XXIV Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. С.-Петербург, 2009. С. 126–127.
- 41 Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 270–285, 508–527.