

УДК 541.49:546.98:542.9427:541.182.02:548.73

ДВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$ © 2011 С.П. Храненко<sup>1</sup>, Е.А. Шушарина<sup>1</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2\*</sup>, С.В. Корнев<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 21 июля 2010 г.

При  $T$  150 и 297 К изучены кристаллические структуры двух модификаций биядерного комплекса  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$  (ac — ацетат; acac — ацетилацетонат). Показано, что в обоих случаях упаковку комплексов можно рассматривать как псевдогексагональную, причем комплексы образуют бесконечные цепочки за счет взаимодействия хелатных циклов с кратчайшими расстояниями  $\text{Pd}\dots\text{C}_\gamma \sim 3,3 \text{ \AA}$ .

**Ключевые слова:** палладий, биядерный комплекс, ацетилацетон, ацетат, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

## ВВЕДЕНИЕ

Трехъядерные карбоксилатные комплексы палладия(II) — одна из наиболее устойчивых форм нахождения металла в органических растворах [1—6]. Карбоксилаты Pd(II) обычно получают по реакции комплексообразования нитрата металла из его азотнокислых растворов с уксусной кислотой [1]. На первом этапе реакции всегда реализуется механизм образования комплекса состава  $\text{Pd}_3(\text{ac})_5\text{NO}_2$ , в котором трехъядерный металлический остов молекулы удерживается координацией нитрогруппы по мостиковому типу ( $\mu\text{-NO}_2^-$ ), включенной параллельно мостиковому карбоксилату [7]. Координация нитрогруппы к атомам палладия осуществляется по азоту и одному из атомов кислорода. По нашим наблюдениям в течение 7 лет, это соединение обладает высокой устойчивостью, не меняет своего состава и физико-химических параметров (ИК спектр, дифрактограмма) при хранении на свету и в комнатных условиях. Комплекс представляет несомненный интерес для изучения его взаимодействия с другими лигандами. На текущий момент в литературе отсутствуют сведения по исследованию систем, включающих данный тип соединения.

В настоящей работе изучено взаимодействие нитрокарбоксилата палладия(II) —  $\text{Pd}_3(\text{ac})_5\text{NO}_2$  (далее **I**) с ацетилацетоном. Нами выделен и структурно охарактеризован биядерный карбоксилатный комплекс палладия(II) состава  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Насас марки ЧДА, ледяную уксусную кислоту ХЧ. Нитрокарбоксилат палладия(II) (**I**) синтезировали по [1], модифицировав методику исключением прогревания реакционной смеси с порошком губчатого палладия для восстановления нитрогруппы. Выделенный продукт идентифицировали методами элементного анализа, ИК спектроскопии и РФА.

Реакцию комплексообразования **I** с Насас проводили в растворе  $\text{CHCl}_3$  при нагревании на водяной бане. Реакционные смеси готовили смешением исходных реагентов в заданном моль-

\* E-mail: grom@niic.nsc.ru

ном соотношении. Выбор соотношений проводили с помощью метода тонкослойной хроматографии (ТСХ). Были проверены соотношения I к Насас 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Пробы из реакционных смесей наносили на силуфольные пластины UV-254. В качестве элюента использовали 1%-й раствор уксусной кислоты в  $\text{CHCl}_3$ .

Согласно данным ТСХ образование новой фазы, отличной от исходных, наблюдается с соотношения 1:2. В реакционной смеси с соотношением 1:1 образования новой фазы не обнаружено. В реакционных смесях 1:2 и 1:3 наряду с новой фазой обнаруживается микропримесь другой фазы, количество которой резко возрастает при переходе к 1:4. Анализ продуктов реакции методом ТСХ и РФА показал, что этой фазой является  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ .

При синтезе  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$  1 ммоль (0,660 г) I растворяли в 20 мл  $\text{CHCl}_3$  и вносили 3 ммоль Насас. стакан с реакционной смесью, накрыв часовым стеклом, помещали на водяную баню и нагревали в течение 20 мин при температуре 50 °С. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и концентрировали на воздухе до образования твердого остатка. Твердую фазу трижды промывали смесью гексана с бензолом (1:1) для удаления примеси хелата  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ . В результате получали мелкокристаллический порошок темно-оранжевого цвета. Выход составил 80—85 %. Синтезированная фаза хорошо растворима в хлороформе, бензоле, хлористом метиле, ацетоне, бутиловом спирте и не растворяется в воде, гексане, эфире. Фазу исследовали методами ИК спектроскопии, рентгенофазового, химического и элементного анализа. Анализ на содержание С, Н, N выполняли на СНN-анализаторе Euro EA 3000. Найдено (%): С 31,9, Н 3,8, N 0, Pd 40,1. Для  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$  вычислено (%): С 31,77, Н 3,78, Pd 40,24.

ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре Scimitar FTS-2000 в области 4000—400  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток, запрессованных с KBr. Характерной особенностью ИК спектра является отсутствие полос поглощения в области 1600—1300  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных колебаниями мостиковой нитрогруппы:  $\nu_s$  (1198) и  $\nu_{as}$  (1516  $\text{cm}^{-1}$ ). Вместе с тем в спектре регистрируются полосы поглощения с максимумами при 1425 и 1583  $\text{cm}^{-1}$ , которые по положению можно отнести к колебаниям мостиковой карбоксилатной группы [8]. Это предположение не противоречит литературным данным по исследованию биядерных карбоксилатных комплексов Pd(II) с трифениларсином и трифенилфосфином, в спектрах которых присутствуют колебания мостиковых карбоксилатных групп  $\nu_s$  (1411 и 1410  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\nu_{as}$  (1580 и 1582  $\text{cm}^{-1}$ ) соответственно [9]. Одновременно в ИК спектре регистрируется полоса с максимумом при 1583  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная колебанием связи С—О хелатной группы, и полосы при 1544 и 1519  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих по положению колебаниям связи С—С хелатного кольца ацетилацетона, координированного палладием через атомы кислорода [10]. На основании изложенного было предположено, что соединение является биядерным комплексом состава  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$ , что не противоречит данным химического и элементного анализов.

При кристаллизации раствора в среде хлороформ—уксусная кислота (10:1) была получена смесь трех кристаллических фаз: две модификации  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$  (далее  $\alpha$  и  $\beta$ ) и небольшое количество  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ . Рентгендифрактометрическое исследование поликристаллов проведено на автоматическом дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре. Исследование монокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) при  $T$  150 и 297 К. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [11]. При переходе к комнатной температуре никаких значительных изменений в структурах не выявлено. Фазовые переходы в диапазоне температур от 150 до 297 К не найдены, что было показано сериями из четырех измерений параметров элементарных ячеек через 50 К. Кристаллографические данные, условия проведения экспериментов и характеристики уточнения кристаллических структур при  $T$  150 и 297 К приведены в таблице. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [12] (номера приведены в таблице) и могут быть получены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллографические характеристики двух модификаций  $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$ 

Параметр	$\alpha$ -Модификация		$\beta$ -Модификация	
$T$ , К	150(2)	297(2)	150(2)	297(2)
МВ, г/моль	529,10	529,10	529,10	529,10
$a$ , Å	15,6585(5)	15,7489(5)	8,0285(3)	8,0882(8)
$\Delta a/a$ (150 К $\Rightarrow$ 297 К)		0,006 $\uparrow$		0,007 $\uparrow$
$b$ , Å	14,4689(4)	14,6726(6)	14,4785(5)	14,6496(15)
$\Delta b/b$ (150 К $\Rightarrow$ 297 К)		0,014 $\uparrow$		0,012 $\uparrow$
$c$ , Å	8,0876(3)	8,1382(3)	15,2092(5)	15,3160(17)
$\Delta c/c$ (150 К $\Rightarrow$ 297 К)		0,006 $\uparrow$		0,007 $\uparrow$
Пр. гр.	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
$Z$	4	4	4	4
$V$ , Å <sup>3</sup>	1832,3(1)	1880,6(1)	1767,9(1)	1814,8(3)
$\Delta V/V$ (150 К $\Rightarrow$ 297 К)		0,026 $\uparrow$		0,026 $\uparrow$
$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	458,1(1)	470,2(1)	442,0(1)	453,7(3)
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,918	1,869	1,988	1,937
Размер кристалла, мм	0,12×0,06×0,06	0,12×0,06×0,06	0,10×0,09×0,02	0,10×0,09×0,02
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	2,82—30,50	2,78—33,14	2,81—30,51	1,92—30,51
Число измер. / независ. рефлексов	19157 / 2895	22300 / 3703	19056 / 2790	16402 / 2869
Число наблюдаемых рефлексов [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2540	2560	2188	1857
$R_{\text{инт}}$	0,0205	0,0261	0,0300	0,0396
Полнота сбора данных ( $2\theta = 50^\circ$ ), %	99,8	99,9	99,9	100
Число уточняемых параметров	119	119	119	119
Локализация атомов водорода	Геометрическая	Геометрическая	Геометрическая	Геометрическая
$S$ -фактор по $F^2$	1,067	0,985	1,027	0,973
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0193	0,0249	0,0196	0,0277
$wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0417	0,0538	0,0434	0,0551
$R_1$ (все данные)	0,0242	0,0495	0,0329	0,0607
$wR_2$ (все данные)	0,0429	0,0593	0,0468	0,0605
Pd...Pd, Å	2,9041(2)	2,9156(2)	2,9316(2)	2,9381(4)
Pd...C(3), Å	3,375(2)	3,426(2)	3,305(2)	3,354(3)
Pd—O(1), Å	1,9746(12)	1,9731(13)	1,9712(12)	1,9697(17)
Pd—O(2), Å	1,9657(11)	1,9635(13)	1,9757(12)	1,9734(17)
Pd—O(3), Å	2,0238(13)	2,0244(14)	2,0305(13)	2,0281(18)
Pd—O(4), Å	2,0207(13)	2,0191(14)	2,0277(12)	2,0275(18)
$\angle \text{O}(1)\text{—Pd—O}(2)$ , град.	95,39(5)	95,22(6)	95,62(5)	95,28(7)
$\angle \text{O}(3)\text{—Pd—O}(4)$ , град.	90,35(5)	90,12(7)	92,53(5)	92,16(7)
$\angle \text{O}(1)\dots\text{O}(2)^*$ , град.	0,6	1,0	2,4	2,7
CCDC №	784792	784793	784794	784795

\* Перегиб хелатного цикла по линии O(1)...O(2).

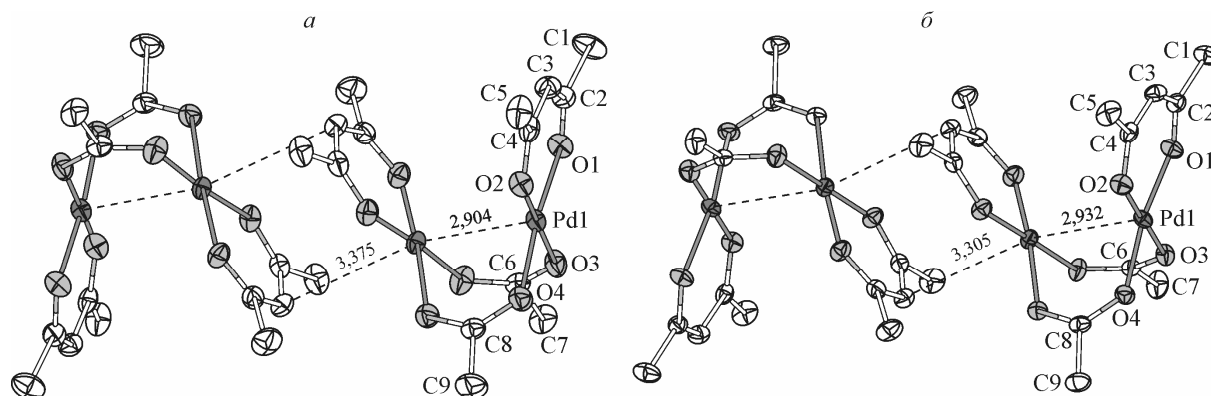


Рис. 1. Структура молекул  $\alpha$ -Pd<sub>2</sub>(μ-ac)<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub> (а) и  $\beta$ -Pd<sub>2</sub>(μ-ac)<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub> (б) с нумерацией атомов независимой части и эллипсоидами тепловых колебаний при  $T = 150$  К.

Пунктиром показаны внутримолекулярные расстояния Pd...Pd и межмолекулярные Pd...C(3). Атомы водорода не показаны

### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллические структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -Pd<sub>2</sub>(μ-ac)<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub> являются островными и построены из нейтральных комплексов, их строение с нумерацией атомов независимой части и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. Основные геометрические характеристики комплексов для  $T$  150 и 297 К приведены в таблице. Атом Pd имеет слегка искаженную квадратную координацию из четырех атомов кислорода. Можно отметить существенное увеличение валентного угла O(3)—Pd—O(4) при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -Pd<sub>2</sub>(μ-ac)<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub>. Среди кратчайших внутримолекулярных контактов можно отметить расстояния Pd...Pd  $\sim 2,9$  Å (см. рис. 1). Хелатные циклы соседних комплексов располагаются параллельно друг другу, расстояние между ними для обеих модификаций  $\sim 3,3$  Å.

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [13], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов в ячейке. Анализ теоретической дифрактограммы  $\alpha$ -модификации (рис. 2, а), показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании тройки отражений от кристаллографических плоскостей  $(-1\ 0\ -1)$ ,  $(1\ 0\ -1)$  и  $(0\ 2\ 0)$ . Векторы трансляционной подрешетки:  $\mathbf{a}_T = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/2 - \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{b}/2$ . Значения параметров подъячейки:  $a_T = b_T = 8,81$ ,  $c_T = 7,23$  Å,  $\alpha_T = \beta_T = 90$ ,  $\gamma_T = 125,37^\circ$  показывают, что ее условно можно считать псевдогексагональной ( $a_T \approx b_T$ ,  $\alpha_T \approx \beta_T \approx 90^\circ$ ,  $\gamma_T \approx 120^\circ$ ) в направлении оси  $\mathbf{b}$  (рис. 3, а). В указанном направлении комплексы образуют бесконечные цепочки за счет взаимодействий хелатных циклов (см. рис. 3, б).

В случае  $\beta$ -модификации (теоретическая дифрактограмма показана на рис. 2, б) псевдогексагональная трансляционная подрешетка образуется пересечением семейств плоскостей  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(1\ 0\ -1)$  и  $(0\ 2\ 0)$ . Векторы трансляционной подрешетки:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/2 - \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{b}/2$ . Значения параметров подъячейки:  $a_T = b_T = 8,60$ ,  $c_T = 7,24$  Å,  $\alpha_T = \beta_T = 90$ ,  $\gamma_T = 124,34^\circ$ . Упаковка комплексов в направлении оси  $\mathbf{b}$  показана на рис. 4, а и б.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -Pd<sub>2</sub>(μ-ac)<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub> в интервале температур не выявили взаимных фазовых переходов. Обращаясь к данным таблицы по изменению параметров элементарных ячеек и их объемов при увеличении температуры от 150 до 297 К, можно отметить следующее. Наибольшее относительное изменение (увеличение) в обоих случаях наблюдается для параметра  $b$ , т.е. в направлении выявленной псевдогек-

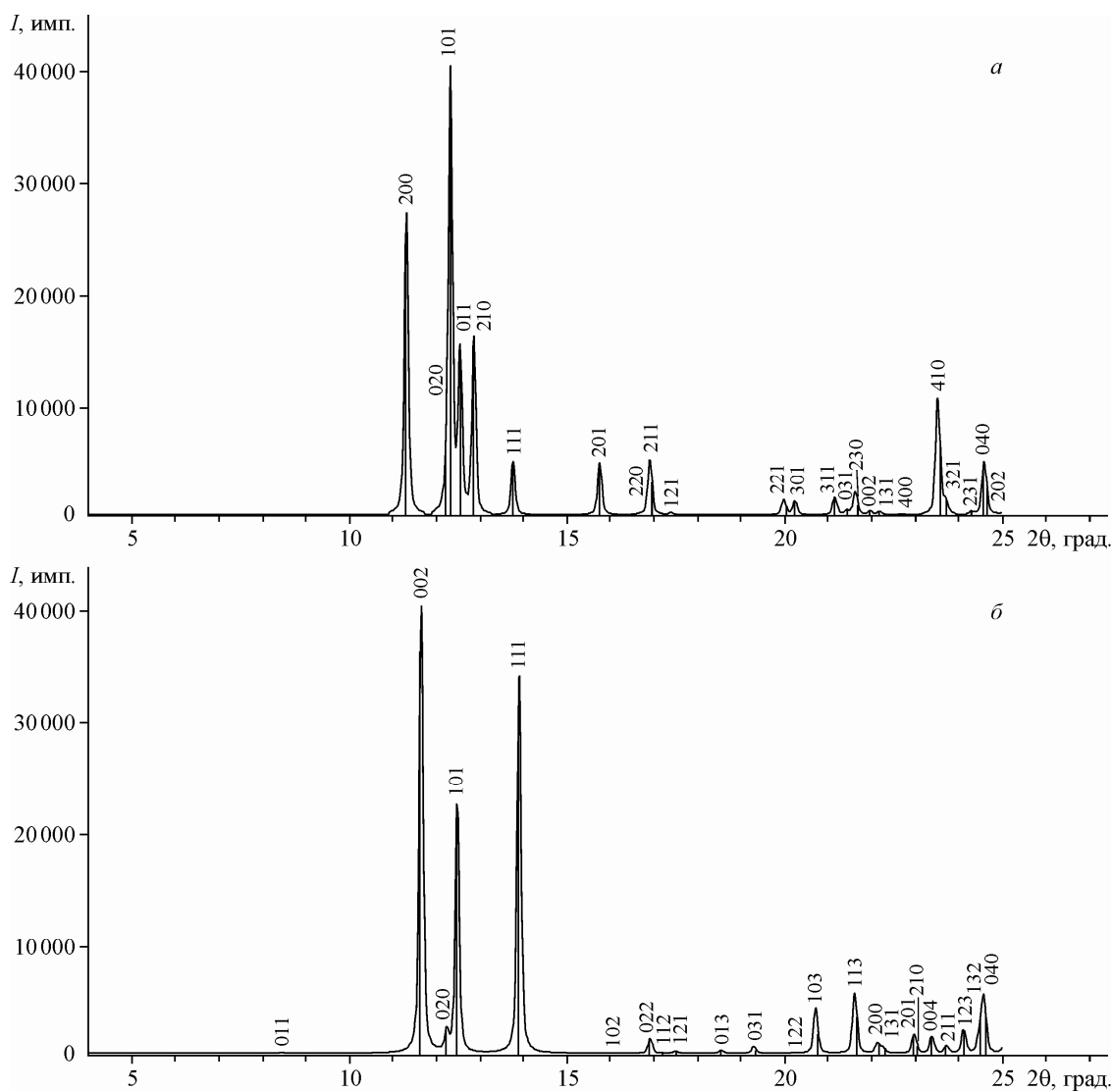


Рис. 2. Теоретические дифрактограммы  $\alpha$ - $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$  (а) и  $\beta$ - $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$  (б)

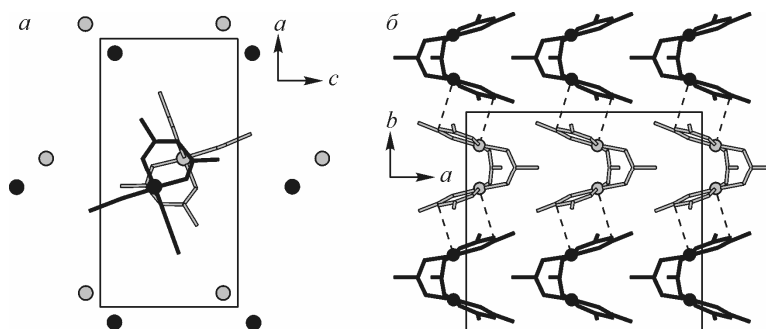


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры  $\alpha$ - $\text{Pd}_2(\mu\text{-ac})_2(\text{acac})_2$ :  
 а — псевдогексагональный мотив упаковки комплексов в направлении оси  $b$  (атомы Pd, принадлежащие разным слоям, отличаются по цвету); б — образование бесконечных цепочек комплексов в направлении оси  $b$ . Атомы водорода не показаны

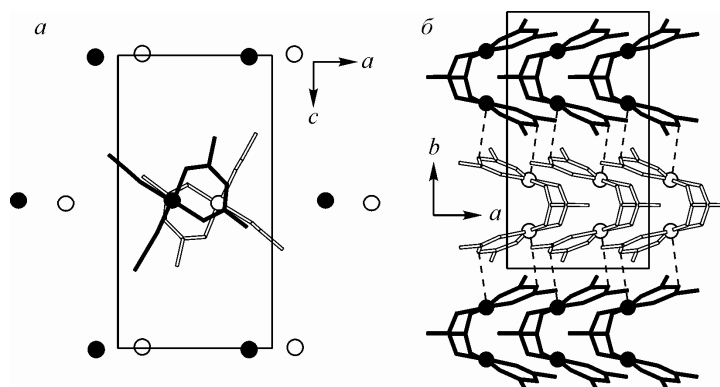


Рис. 4. Фрагменты кристаллической структуры  $\beta$ -Pd<sub>2</sub>(μ-ac)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>:

*a* — псевдогексагональный мотив упаковки комплексов в направлении оси *b* (атомы Pd, принадлежащие разным слоям, отличаются по цвету); *b* — образование бесконечных цепочек комплексов в направлении оси *b*. Атомы водорода не показаны

сагональности структур. Изменение двух других параметров (*a* и *c*) в 2 раза меньше. Несмотря на то что  $\beta$ -модификация заметно более плотная (для  $T = 150$  К  $d_\alpha/d_\beta = 0,965$ ), относительное увеличение объемов элементарных ячеек при увеличении температуры до 297 К одинаково и в обоих случаях составляет 0,026.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Государственного контракта № 02.740.11.0628 от 29.03.2010 г. в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

#### СПИСОК ИТЕРАТУРЫ

1. Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R. et al. // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 3632 – 3640.
2. Pandey R.N., Henry P.M. // Canad. J. Chem. – 1974. – **52**. – P. 1241 – 1247.
3. Ромм И.П., Буслаева Т.М., Лялина Н.Н. и др. // Координац. химия. – 1992. – **18**, № 2. – С. 165 – 171.
4. Лялина Н.Н., Даргина С.В., Соболев А.Н. // Координац. химия. – 1993. – **19**, № 1. – С. 57 – 63.
5. Ромм И.П., Кравцова С.В., Перепелкова Т.И. и др. // Координац. химия. – 1995. – **21**, № 9. – С. 740 – 746.
6. Стоянов Е.С. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 540 – 546.
7. Chisa A., Igo R., Sironi A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1990. – N 4. – P. 350 – 351.
8. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Перепелкова Т.И. и др. // Журн. общей химии. – 1998. – **68**, № 5. – С. 724 – 728.
9. Stephenson T.A., Wilkinson G. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1967. – **29**, N 8. – P. 2122 – 2123.
10. Benke G., Makamoto K. // Inorg. Chem. – 1967. – **6**, N 3. – P. 433 – 440.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
12. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
13. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.