

*На правах рукописи*



**Шишилов Олег Николаевич**

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ КАРБОНИЛКАРБОКСИЛАТЫ  
ПАЛЛАДИЯ С АЛКИЛЬНЫМИ  
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И ИХ РЕАКЦИИ С NO**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2009 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Стромнова Татьяна Алексеевна**
- Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
**Ефименко Инэсса Александровна**
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Губин Сергей Павлович**
- кандидат химических наук, доцент  
**Рудницкая Ольга Витальевна**
- Ведущая организация: Московский Государственный Университет  
им. М.В. Ломоносова. Химический Факультет

Защита диссертации состоится 27 мая 2009 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Учреждении Российской Академии Наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан “21” апреля 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Генералова Н.Б.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность:** В координационной химии в последние десятилетия активно исследуется обширный класс полиядерных, в том числе кластерных, комплексов палладия. Особое внимание исследователей привлекают карбоксилатные комплексы палладия, которые в результате сочетания электронных свойств центрального атома и координационных возможностей карбоксилатных лигандов, и, в частности, эффективной делокализации заряда как внутри металлоостова, так и внутри карбоксилатного аниона, открывают пути синтеза новых типов смешаннолигандных кластерных соединений с такими малыми молекулами, как CO и NO.

Изучение механизма превращений CO и NO в координационной сфере нескольких атомов палладия и, в частности, процессов восстановления NO и окисления монооксида углерода может стать ключевым при решении одной из экологически важных проблем – очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания.

Также в последнее время возрастает интерес к карбоксилатным комплексам палладия как эффективным биологически активным соединениям, в частности, канцеростатикам, поскольку, как показали исследования, токсичность карбоксилатов платины существенно ниже используемых хлоридных аналогов. Так, например, оксоплатин, сохраняя высокую противоопухолевую активность, значительно менее токсичен, чем цисплатин. Особое значение при этом приобретает возможность открытия новых биологически активных структур на основе палладия, особенно с учетом значительно большей их лабильности и меньшей токсичности.

Таким образом, синтез и изучение свойств новых карбонил- и нитрозилсодержащих карбоксилатов палладия актуальны не только с точки зрения фундаментальной химии, но и для получения новых практически значимых веществ и материалов.

**Цель и задачи работы.** *Целью работы* являлось 1) изучение влияния донорного заместителя в карбоксилатном лиганде на формирование координационной сферы палладия в полиядерных карбонилкарбоксилатных комплексах палладия, что позволило бы разработать новый метод синтеза кластеров палладия путём наращивания их металлоостова; 2) изучение превращений CO и NO в координационной сфере полиядерных карбоксилатных комплексов палладия.

**Задача работы** заключалась в синтезе карбонилкарбоксилатов палладия с донорными заместителями в карбоксилатном лиганде и исследовании взаимодействия полученных соединений с газообразным монооксидом азота.

**Научная новизна работы.** В результате проведенных исследований:

- Разработан метод синтеза 6-ядерных карбонилкарбоксилатных кластеров палладия с донорными заместителями в карбоксилатном лиганде.
- Впервые в химии кластеров платиновых металлов установлена возможность наращивания металлоостова кластера (расширение металлоцикла) в ходе реакции обмена карбоксилатных лигандов.
- Синтезированы и структурно охарактеризованы 8-ядерные карбонилнитрит-карбоксилаты палладия – самые крупные карбоксилатные комплексы палладия, единственные полиядерные комплексы, содержащие одновременно лиганды-окислители ( $\text{NO}_2$ ) и лиганды-восстановители ( $\text{CO}$ ).
- Впервые в химии комплексов переходных металлов обнаружена реакция диспропорционирования координированного  $\text{NO}$  с образованием *молекулярного азота*, катализируемая карбонилкарбоксилатами палладия.

**Практическое значение работы.** Установлена возможность получения полиядерных комплексов палладия, содержащих одновременно лиганды-восстановители  $\text{CO}$  и лиганды-окислители  $\text{NO}_2$ , что расширяет круг кластерных соединений платиновых металлов за счет кластеров нового типа с иной реакционной способностью, чем у исходных карбонилкарбоксилатов палладия. Данные о внутрисферных превращениях в карбонилкарбоксилатных комплексах  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$  могут стать основой для разработки новых высокоэффективных катализаторов совместной конверсии монооксидов азота и углерода в мягких условиях.

**На защиту выносятся:**

1. Методы синтеза и структурные особенности карбонилкарбоксилатов палладия с  $\text{Pd}_n(\text{CO})_n(\text{RCOO})_n$  с донорными заместителями в ацидо-лиганде (где  $n = 4$  или  $6$ ) и состояние их в растворе.
2. Результаты взаимодействия шестиядерных карбонилкарбоксилатов палладия с  $\text{NO}$ :
  - Синтез и структурные особенности топологически нового типа кластеров палладия  $\text{Pd}_8(\text{CO})_4(\text{NO}_2)_4(\text{RCOO})_8$  ( $\text{R} = \text{Pr}, {}^i\text{Pr}, {}^{\text{tert}}\text{Bu}$ ), содержащих одновременно лиганды-окислители и лиганды-восстановители.
  - Каталитическая реакция диспропорционирования  $\text{NO}$  с образованием

в координационной сфере полиядерных комплексов палладия с образованием  $N_2$  и  $NO_2$ -группы.

- Окисление координированного монооксида углерода до  $CO_2$ .

3. Схема трансформации шестиядерных кластеров в восьмиядерные под действием  $NO$ , включающая фрагментацию  $Pd_6(CO)_6(RCO_2)_6$  с образованием четырехядерных цепей – фрагментов  $Pd_4(\mu-CO)_2(\mu-RCO_2)_4$  как «строительных блоков». Кластеры  $Pd_4(\mu-CO)_2(\mu-NO)(\mu-RCO_2)_5$  как промежуточные продукты формирования 8-ядерного металлоостова.

**Методы исследования:** При выполнении работы использованы: количественный C,H,N-анализ; ИК-спектроскопия;  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопия; рентгеноструктурный анализ (РСА); газовая хроматография; газо-жидкостная хроматография; термогравиметрический анализ (ТГА).

**Апробация работы:** Результаты исследования докладывались на 6-м Международном Конгрессе молодых учёных по химии (Краков, 2008 г.), 38-й Международной конференции по координационной химии (Иерусалим, 2008 г.); на XXII и XXIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Кишинев, 2005 г.; Одесса, 2007 г.); на XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006 г.); на V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерных соединений «Кластеры-2006» (с международным участием) (Астрахань, 2006 г.); на Международных научных конференциях молодых ученых «Ломоносов-2006» и «Ломоносов-2007» (Москва, 2006 г.; Москва, 2007 г.); на ежегодной конференции ИОНХ РАН (Москва, 2007 г.).

**Публикации:** По результатам диссертации опубликовано 16 печатных работ (6 статей, 10 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях).

**Объем и структура работы:** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов, приложений и списка цитируемой литературы, включающего 88 наименований. Работа изложена на 103 страницах печатного текста и содержит 23 рисунка, 10 таблиц и 11 приложений.

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен весь объем синтетической части работы, обработка экспериментальных данных, анализ полученных результатов. Автор благодарит за помощь в проведении экспериментов в.н.с., д.х.н. Л.Г. Кузьмину и с.н.с., к.х.н. А.В. Чуракова (лаборатория рентнострук-

турного анализа координационных соединений ИОНХ РАН) – за проведение рентгеноструктурных исследований; гл. техн. В.П. Столярову (лаборатория химического анализа ИОНХ РАН) – за выполнение анализа на содержание элементов; гл. техн. Н.А. Минаеву (лаборатория спектральных исследований и анализа ИОНХ РАН) – за выполнение исследований методом ИК-спектроскопии; в.н.с., д.х.н. С.Г. Сахарова (лаборатория химии фторидов ИОНХ РАН) – за проведение исследований методом ЯМР; к.х.н. Прокудину Н.А. (Центр химических исследований «АСПЕКТ») – за проведение исследований методом ТГА.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение (выбор объектов исследования).** Из большого числа полиядерных карбонильных комплексов и кластеров палладия для исследования были выбраны карбонилкарбоксилатные кластеры  $Pd_n(CO)_n(RCO_2)_n$ . Карбоксилатные группы в качестве лигандов обладают высокой стабилизирующей способностью. Содержащие их комплексы достаточно стабильны относительно действия малых молекул. Вместе с тем карбонилкарбоксилаты содержат палладий в промежуточной степени окисления (+1), что позволяет предполагать необычную реакционную способность. Реакции полиядерных карбонильных комплексов с NO дают возможность изучать взаимные превращения двух типов малых молекул – CO и NO, а также могут рассматриваться в качестве модельных процессов на гетерогенных катализаторах, протекающих в координационной сфере нескольких атомов металла. Анализ литературных данных показал, что взаимодействие карбонилацетата палладия  $Pd_4(CO)_4(MeCO_2)_4$  (**1**) с карбоновыми кислотами с акцепторными заместителями ( $CH_2Cl$ ,  $CCl_3$ ,  $CF_3$ ) приводит к образованию четырехъядерных комплексов палладия, аналогичных по строению исходному кластеру **1**. Реакция этих карбонилкарбоксилатов с NO приводит к полному замещению карбонильных лигандов нитрозильными с последующей деградацией металлоостова нитрозильных производных. Аналогичные соединения с донорными заместителями в литературе не описаны, поэтому, прежде всего, необходимо было изучить влияние донорного заместителя на структуру самих карбонилкарбоксилатов, а затем взаимодействие оксида азота с карбонилкарбоксилатами палладия с донорными заместителями в ацидо-лиганде. Такие реакции также не описаны в литературе.

**1. Литературный обзор.** В этой главе описано взаимодействие карбонилкарбоксилатов палладия, содержащих акцепторные заместители в карбоксилатном

лиганде, с монооксидом азота и изученные ранее взаимодействия CO и NO в координационной сфере комплексов переходных металлов, а именно: взаимодействие NO с карбонильными комплексами, CO с нитрозильными комплексами и смесей CO и NO с комплексами переходных металлов.

**2. Экспериментальная часть.** В данной главе приведены методики синтеза новых кластеров и результаты их исследования физико-химическими методами. Синтезы проводили в среде неполярных ароматических растворителей в атмосфере аргона или NO при комнатной температуре и 50°C. Все полученные комплексы охарактеризовывались данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структура 8 кластеров была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Состояние карбонилкарбоксилатов  $Pd_6(\mu-CO)_6(\mu-RCO_2)_6$  изучалось с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии растворов. Для наблюдения за ходом реакции карбонилкарбоксилатов  $Pd_6(\mu-CO)_6(\mu-RCO_2)_6$  с NO использовались методы газо-жидкостной хроматографии и УФ-Вид-спектроскопии.

### **3. Основные результаты и их обсуждение.**

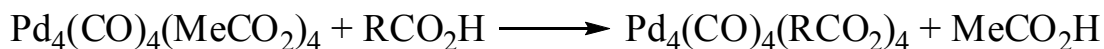
#### **I. Синтез и строение карбонилкарбоксилатных кластеров палладия $Pd_6(\mu-CO)_6(\mu-RCO_2)_6$ .**

В ряду карбонилкарбоксилатов палладия наиболее изученным является четырехъядерный карбонилацетат палладия  $Pd_4(CO)_4(MeCO_2)_4$  (1) (КАП). Другие карбонилкарбоксилаты палладия могут быть получены в реакции замещения ацетатной группы под действием карбоновой кислоты. Свойства карбоновых кислот  $RCO_2H$  в значительной мере определяются электронными свойствами R. Приведенные в ряду значения  $pK_a$  кислот в различными алкильными заместителями позволяют разделить этот ряд на две группы по отношению к уксусной кислоте: с акцепторными заместителями и донорными. Уксусная кислота занимает промежуточное положение: с одной стороны, она относится скорее к «донорной» группе, однако карбонилацетат палладия имеет строение, характерное для акцепторных карбоксилатов.

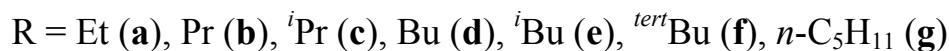
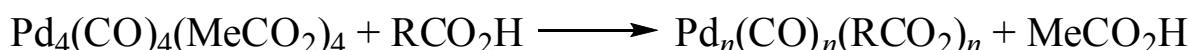
| R      | CF <sub>3</sub> | CCl <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl | Me   | Et   | Pr   | <sup>i</sup> Pr | Bu   | <sup>tert</sup> Bu | <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
|--------|-----------------|------------------|--------------------|------|------|------|-----------------|------|--------------------|--|
| $pK_a$ | 0.588           | 0.7              | 2.85               | 4.75 | 4.87 | 4.81 | 4.84            | 4.82 | 5.03               | 4.83                                     |

Кислотность существенно меняется при переходе от выражено акцепторных R к выражено донорным. Можно полагать, что комплексы с соответствующими карбоксилатными лигандами по свойствам также можно разделить на две группы, зависящие от природы R.

Известно, что действие карбоновых кислот с акцепторными заместителями ( $R = CF_3, CCl_3, CH_2Cl$ ) в карбоксилатной группе на **1**, имеющий четырехчленный циклический металлоостов с попарно координированными карбонильными и ацетатными группами, приводит к образованию кластеров такого же состава и строения:



Изучение взаимодействия **1** в ароматических неполярных растворителях с карбоновыми кислотами, содержащими донорные заместители показало, что реакция замещения сопровождается перестройкой металлоостова и образованием шестиядерных кластеров  $Pd_6(\mu-CO)_6(\mu-RCO_2)_6$  (**2**):



Продукты реакции выделены в твердом виде с выходами 70-90%. Аналитические и спектральные характеристики полученных соединений представлены в таблице 1:

**Таблица 1. Карбонилкарбоксилаты палладия  $Pd_n(\mu-CO)_n(\mu-RCO_2)_n$**

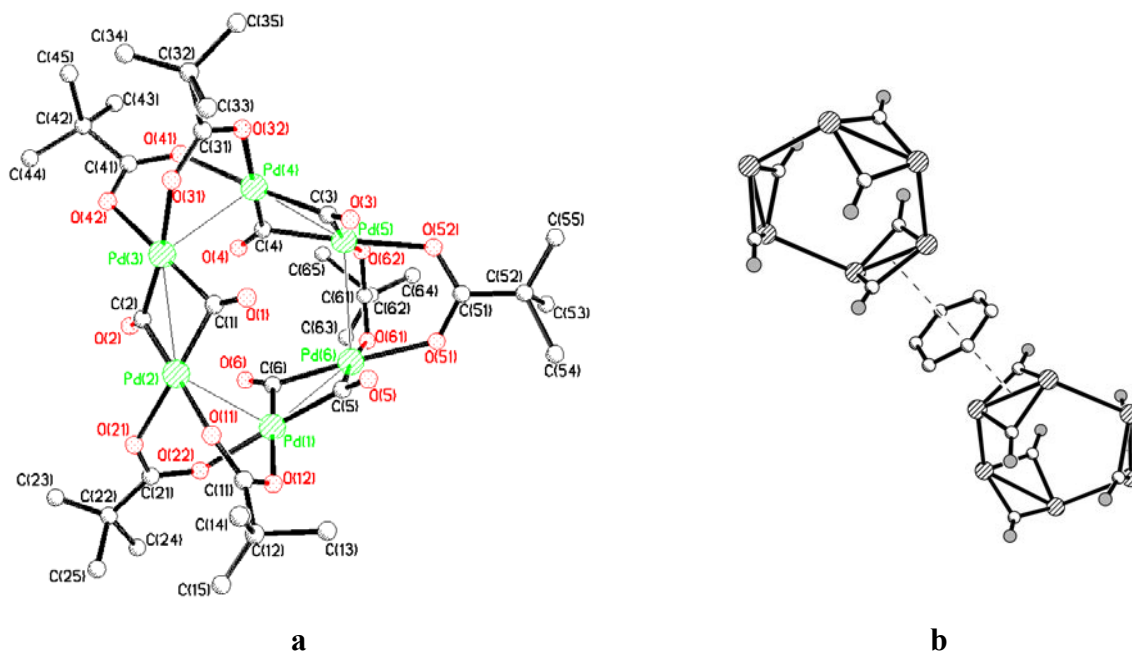
| №         | Соединение                    | n | Брутто-формула           | Данные эл. анализа (получ./рассч.) |           | ИКС $\nu, \text{cm}^{-1}$ |               |
|-----------|-------------------------------|---|--------------------------|------------------------------------|-----------|---------------------------|---------------|
|           |                               |   |                          | C                                  | H         | $\nu(CO)$                 | $\nu(CO_2^-)$ |
| <b>2a</b> | $Pd_n(CO)_n(EtCO_2)_n$        | * | $(C_4H_5O_3Pd)_n$        | 23.19/22.92                        | 2.41/2.39 | 1976, 1940                | 1548, 1414    |
| <b>2b</b> | $Pd_n(CO)_n(PrCO_2)_n$        | * | $(C_5H_7O_3Pd)_n$        | 27.34/27.10                        | 3.09/3.16 | 1976, 1944                | 1548, 1412    |
| <b>2c</b> | $Pd_n(CO)_n(^iPrCO_2)_n$      | 6 | $C_{30}H_{42}O_{18}Pd_6$ | 27.29/27.10                        | 3.68/3.16 | 1968, 1944                | 1548, 1412    |
| <b>2d</b> | $Pd_n(CO)_n(BuCO_2)_n$        | * | $(C_6H_9O_3Pd)_n$        | 30.53/30.59                        | 3.81/3.82 | 1972, 1936                | 1546, 1408    |
| <b>2e</b> | $Pd_n(CO)_n(^iBuCO_2)_n$      | * | $(C_6H_9O_3Pd)_n$        | 30.61/30.59                        | 3.75/3.82 | 1972, 1940                | 1554, 1408    |
| <b>2f</b> | $Pd_n(CO)_n(^{tert}BuCO_2)_n$ | 6 | $C_{36}H_{54}O_{18}Pd_6$ | 30.04/30.59                        | 3.43/3.82 | 1976, 1954                | 1544, 1412    |
| <b>2g</b> | $Pd_n(CO)_n(C_5H_{11}CO_2)_n$ | 6 | $C_{42}H_{66}O_{18}Pd_6$ | 36.36/33.68                        | 4.92/4.98 | 1968, 1936                | 1544, 1404    |

\* Представленные в таблице 1 аналитические данные по частотам колебаний CO и CO<sub>2</sub>-групп свидетельствуют об идентичности всех семи полученных комплексов. По данным РСА шестиядерной структурой с n=6 обладают комплексы **2c**, **2f** и **2g**. Аналогичная структура может быть приписана и комплексам **2a**, **2b**, **2d** и **2e**. Однако в случае этих комплексов проявлена осторожность в оценке ядерности (значения n), основанная на близости расстояний в группировках  $Pd(\mu-CO)_2Pd$  и  $Pd(\mu-RCO_2)_2Pd$  и идентичности координационного окружения палладия (плоский квадрат) как в четырехъядерном карбонилацетате палладия, так и в синтезированных шестиядерных кластерах **2c**, **2f** и **2g**. Симметричное строение металлоостовов обоих типов кластеров в совокупности с приведенными выше соображениями не позволяют для комплексов **2a**, **2b**, **2d** и **2e** определить значения n до получения данных РСА.

Мостиковое положение как карбонильных, так и карбоксилатных лигандов подтверждается данными ИК-спектроскопии. Во всех комплексах соотношение металл:однозарядный ацидо-лиганд составляет 1:1, таким образом, формальная степень окисления палладия в этих соединениях составляет (+1), как и в карбонилацетате палладия. Строение впервые полученных и охарактеризованных



карбонилкарбоксилатов с донорными заместителями в ацидо-лиганде установлено рентгеноструктурным исследованием монокристаллов сольватов комплексов **2c**, **2f**, **2g** с бензолом. Кластеры  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-RCO}_2)_6$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ ,  ${}^{\text{tert}}\text{Bu}$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ) имеют плоский циклический шестиядерный металлоостов с парами мостиковых карбонильных и карбоксилатных лигандов, поочередно координированных по сторонам металлоцикла. Строение шестиядерных карбонилкарбоксилатов, рассмотренное на примере комплекса **2f**, представлено на рис. 1а.



**Рис. 1 (а) Молекулярная структура  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-}{}^{\text{tert}}\text{BuCO}_2)_6$  (**2f**); (b) Расположение молекулы бензола в кристаллической структуре (**2f**).**

Структура кластера состоит из трех фрагментов  $\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCR})_2$  (расстояния Pd-Pd 2.875-2.895 Å), чередующихся с тремя  $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$  фрагментами (расстояния Pd-Pd 2.651-2.682 Å). Все шесть карбонильных групп немного отклоняются от плоскости  $\text{Pd}_2\text{C}_2$  в направлении центра молекулы. Расстояния Pd-Pd в карбоксилатных фрагментах (2.875-2.895 Å) не выходят за пределы расстояний в других карбоксилатных комплексах палладия (2.823-3.413 Å, по данным для 124  $\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCR})_2$  фрагментов), данные о которых были взяты из Кембриджского Банка Данных. Геометрические параметры фрагментов  $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$  близки к таковым для **1**. В кристалле соединения **2f** уплощенные молекулы  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-Me}_3\text{CCO}_2)_6$  образуют стопки, расположенные вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2а). Каналы между соседними стопками заполнены сольватными молекулами бензола, расположенными таким образом, что центр каждого бензольного кольца находится почти точно на линии, соединяющей геометрические центры фрагментов  $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$  соседних молекул. Угол между линиями, соединяющими эти центры, очень близок к 180°, а расстояния (3.12 и 3.13 Å) значительно

меньше удвоенного Ван-дер-Ваальсова радиуса атома углерода – 3.4 Å, что свидетельствует о наличии значительного вторичного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (рис 1b).

Похожую структуру имеет и кластер  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-}^i\text{PrCO}_2)_6$  (**2c**). Структура **2c** содержит две независимых шестиядерных молекулы с аналогичными геометрическими параметрами (длинами связей и углами) **2f**. Как и в случае **2f**, все карбонильные лиганды немного сдвинуты в направлении центра молекулы для сохранения плоскоквадратного окружения атомов Pd. В структуре **2c** пять из двенадцати изопропильных групп имеют вращательную неупорядоченность между двумя положениями. Кристаллы **2c** также как и **2f** содержат сольватные молекулы бензола, однако помимо вторичных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий соседние молекулы **2c** связаны короткими межмолекулярными контактами металл-металл и металл-кислород длиной 3.17 и 2.90 Å, соответственно. Эти три межмолекулярных взаимодействия формируют искаженные гексагональные слои в плоскости [1 0 1] (рис. 2b), т.е. в кластере **2c** реализуется слоистый мотив, в отличие от **2f**, где структурный мотив стопочный.

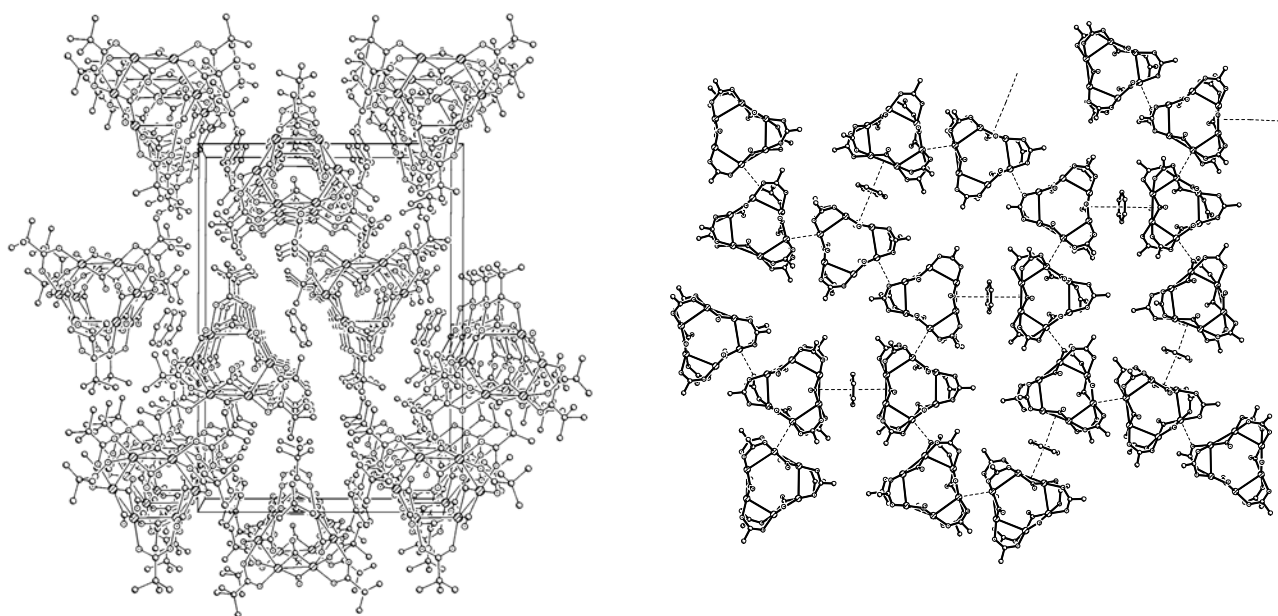
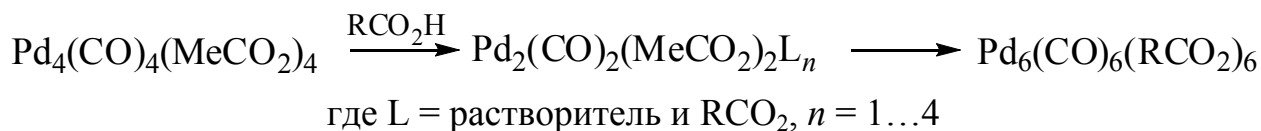


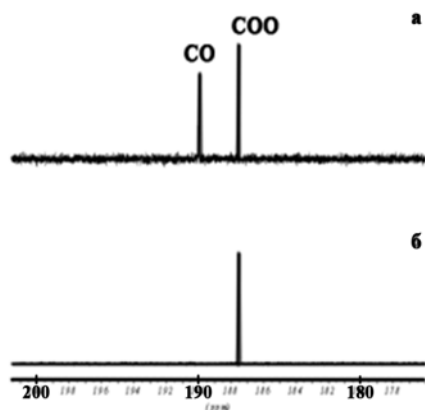
Рис. 2 (а) Стопочный мотив в структуре **2f**; (б) Слоевой мотив в структуре **2c**.

Рентгеноструктурное исследование металлоостова комплекса **2g** показало, что его структура аналогична **2f** и **2c**.

При замещении ацетатных лигандов в 4-ядерном карбонилацетате палладия **1** под действием карбоновых кислот  $\text{RCO}_2\text{H}$  (где  $\text{R} = ^i\text{Pr}$ ,  $^{\text{tert}}\text{Bu}$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ) образуются кластеры, содержащие 6 атомов металла, что предполагает возможность диссоциации карбонилацетата палладия в присутствии карбоновых кислот до биядерных фрагментов с последующей координацией карбоксилатных групп с донорным заместителем и ассоциацией их в шестиядерные структуры:



В отличие от исходного карбонилацетата палладия, все полученные производные с донорными R в карбоксилатном лиганде хорошо растворимы в неполярных ароматических растворителях. Это означает, что при растворении возможна их диссоциация даже и в отсутствие кислоты. Информация о строении кластеров в растворе представляет особый интерес, так как оно может отличаться от их строения в твердом виде (в том числе, ядерностью), что имеет принципиальное значение для исследования реакционной способности и механизмов реакций. Использование метода ЯМР-спектроскопии позволило оценить состояние синтезированных кластеров в растворе. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C для каждого из 5 исследованных комплексов в растворе дейтеробензола наблюдается лишь один сигнал, соответствующий карбонильным группам и один – карбоксилатным. Этот результат указывает на эквивалентность всех карбонильных и всех карбоксилатных групп в исследованных соединениях. Химические сдвиги <sup>13</sup>C групп CO и COO довольно близки. Для проведения однозначного отнесения их сигналов использована техника селективного INEPTа.



**Рис. 3. Низкопольная область спектра ЯМР<sup>13</sup>C комплекса Pd<sub>6</sub>(CO)<sub>6</sub>(<sup>tert</sup>BuCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> в THF-d<sub>8</sub>, записанная по методикам:**  
**(а) широкополосной развязки от протонов;**  
**(б) селективного INEPTа, путем переноса поляризации с метильных протонов на ядро углерода группы COO из расчета <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) = 5 Гц**

На рис. 3 представлены два спектра ЯМР <sup>13</sup>C раствора **2f** в d<sub>8</sub>-терагидрофуране. В спектре 3а, записанном с тотальной развязкой от протонов, в слабом поле проявляются два сигнала: от CO и COO. В спектре же 3б, обусловленном переносом поляризации с метильных протонов на ядро углерода, наблюдается сигнал лишь от карбоксилатной группы. В таблице 2 приведены данные для всех семи комплексов.

Таблица 2. Данные ЯМР-спектроскопии.

| Соединение<br>(растворитель)   | ЯМР                      | СО    | СОО   | C <sup>(1)</sup> | CH <sub>n</sub> <sup>(1)</sup> | CH <sub>n</sub> <sup>(2)</sup> | CH <sub>n</sub> <sup>(3)</sup> | CH <sub>n</sub> <sup>(4)</sup> | Me   |
|--|--------------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| Pd <sub>6</sub> (CO) <sub>6</sub> (OOC–<br>C(1)Me <sub>3</sub> ) <sub>6</sub><br>(d <sub>8</sub> -ТГФ)   | <sup>1</sup> H,          | –     | –     | –                | –                              | –                              | –                              | –                              | 1.13 |
|  | м.д.<br><sup>13</sup> C, | 190.0 | 187.6 | 40.4             | –                              | –                              | –                              | –                              | 27.5 |
| Pd <sub>6</sub> (CO) <sub>6</sub> (OOC–<br>C(1)Me <sub>3</sub> ) <sub>6</sub><br>(d <sub>6</sub> -бензол)  | <sup>1</sup> H,          | –     | –     | –                | –                              | –                              | –                              | –                              | 1.33 |
|  | м.д.<br><sup>13</sup> C, | 188.6 | 188.9 | 41.2             | –                              | –                              | –                              | –                              | 28.2 |
| Pd <sub>6</sub> (CO) <sub>6</sub> (OOC–<br>CH(1)Me <sub>2</sub> ) <sub>6</sub><br>(d <sub>6</sub> -бензол)   | <sup>1</sup> H,          | –     | –     | –                | 2.66                           | –                              | –                              | –                              | 1.21 |
|  | м.д.<br><sup>13</sup> C, | 188.5 | 187.5 | –                | 37.3                           | –                              | –                              | –                              | 20.1 |
| Pd <sub>n</sub> (CO) <sub>n</sub> (OOC–<br>CH <sub>2</sub> (1)Me) <sub>n</sub><br>(d <sub>6</sub> -бензол)   | <sup>1</sup> H,          | –     | –     | –                | 2.38                           | –                              | –                              | –                              | 1.14 |
|  | м.д.<br><sup>13</sup> C, | 188.3 | 184.8 | –                | 31.2                           | –                              | –                              | –                              | 10.7 |
| Pd <sub>n</sub> (CO) <sub>n</sub> (OOC–<br>CH <sub>2</sub> <sup>(1)</sup> CH <sub>2</sub> <sup>(2)</sup><br>CH <sub>2</sub> <sup>(3)</sup> Me) <sub>n</sub><br>(d <sub>6</sub> -бензол)                                | <sup>1</sup> H,          | –     | –     | –                | 2.44                           | 1.70                           | 1.34                           | –                              | 0.92 |
|  | м.д.<br><sup>13</sup> C, | 188.5 | 184.2 | –                | 37.5                           | 28.7                           | 22.4                           | –                              | 13.9 |
| Pd <sub>6</sub> (CO) <sub>6</sub> (OOC–<br>CH <sub>2</sub> <sup>(1)</sup> CH <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> CH <sub>2</sub> <sup>(3)</sup><br>CH <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> Me) <sub>6</sub><br>(d <sub>6</sub> -бензол) | <sup>1</sup> H,          | –     | –     | –                | 2.46                           | 1.74                           | 1.31                           | 1.35                           | 0.93 |
|  | м.д.<br><sup>13</sup> C, | 188.5 | 184.2 | –                | 37.8                           | 26.4                           | 31.4                           | 22.7                           | 14.2 |
|  | м.д.                     |       |       |                  |                                |                                |                                |                                |      |

В большинстве случаев сигналы от СО лежат в более слабом поле, чем от СОО-группы. Однако замена растворителя может инвертировать в спектре положение сигналов СО и СОО. В качестве примера можно привести спектр <sup>13</sup>С уже упомянутого карбонилпивалата палладия (**2f**), где, в отличие от раствора в d<sub>8</sub>-ТГФ, в дейтеробензоле сигнал от СО оказывается в более сильном поле, чем сигнал от СОО-группы. Как и следовало ожидать, заместитель при карбоксилатной группе оказывает значительное влияние на положение ее сигнала в спектре ЯМР<sup>13</sup>С. Так, в d<sub>6</sub>-бензоле хим.сдвиги от группы СОО исследуемых комплексов изменяются в пределах 5 м.д.

Изучение ЯМР-спектров синтезированных соединений (табл. 2) демонстрирует эквивалентность всех карбонильных и карбоксилатных групп в изученных соединениях, что является основанием считать строение комплексов в растворе идентичным их строению в твердом виде. Такое заключение подтверждается также данными ИК-спектроскопии бензольного раствора комплекса **2f**: полосы валентных колебаний карбонильных и карбоксилатных групп находятся при 1940, 1928 см<sup>-1</sup> и 1564 см<sup>-1</sup>, соответственно, что согласуется с мостиковым по-

ложением карбонильных и карбоксилатных групп. Также ЯМР-спектроскопия показывает отсутствие координированных молекул растворителя.

## II. Взаимодействие кластеров $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-RCO}_2)_6$ с монооксидом азота.

### Кластерные соединения $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)_5$ .

Взаимодействие комплексов **2c** и **2e** в растворе с NO в течение 3-4 часов в присутствии соответствующих карбоновых кислот ведет к образованию нитрозильных комплексов  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)_5$  (**3**) ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}$  (**c**),  ${}^i\text{Bu}$  (**e**)).

Поскольку исходные шестиядерные карбонилкарбоксилаты **2** не диссоциируют в растворе, процесс фрагментации с образованием четырехъядерного нитрозилкарбонилкарбоксилатов палладия **3** протекает под действием NO с последующей его координацией палладием. Монокристаллы комплексов **3** были получены выдерживанием насыщенных растворов комплексов в ароматических растворителях при 4°C с добавлением гексана. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплексы имеют плоский 4-ядерный трапециевидный металлоостов с тремя существенно различающимися расстояниями металл-металл (рис. 4). 4-ядерная металлоцепь является фрагментом исходного 6-ядерного карбонилкарбоксилата, её концы стягиваются нитрозильной и карбоксилатной группами. Центральные атомы палладия связаны двумя примерно симметричными мостиковыми карбонильными лигандами, а концевые атомы связаны с центральными парами мостиковых карбоксилатных групп. Координационное окружение каждого атома палладия является плоскоквадратным. В случае терминальных атомов оно представлено тремя карбоксилатными и одной нитрозильной группой. Некоторые структурные параметры комплексов **3** приведены в таблице 3:

Таблица 3. Структурные параметры комплексов **3**

| Расстояния  | <b>3c</b>   | <b>3e</b>   |
|---|-------------|-------------|
| $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$ , Å                 | 2.651-2.668 | 2.665       |
| $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$ , Å              | 2.819-2.883 | 2.872-2.904 |
| $\text{Pd}(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)\text{Pd}$ , Å | 3.275-3.281 | 3.244       |

Расстояние металл-металл во фрагменте  $\text{Pd}(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)\text{Pd}$  составляет 3.275-3.281 Å – это одно из самых больших расстояний Pd-Pd для мостикового карбоксилатного лиганда, в то же время для нитрозильного лиганда оно соответствует среднему (~3.2-3.3Å) – т.е. геометрия фрагмента определяется, в основном, нитрозильной группой. Аналогичная координация – нитрозил и кар-

боксилат по одному ребру металлоостова встречается в комплексах  $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-Me}_3\text{CCO}_2)_6$ , где то же самое расстояние по этому ребру составляет 3.3 Å.

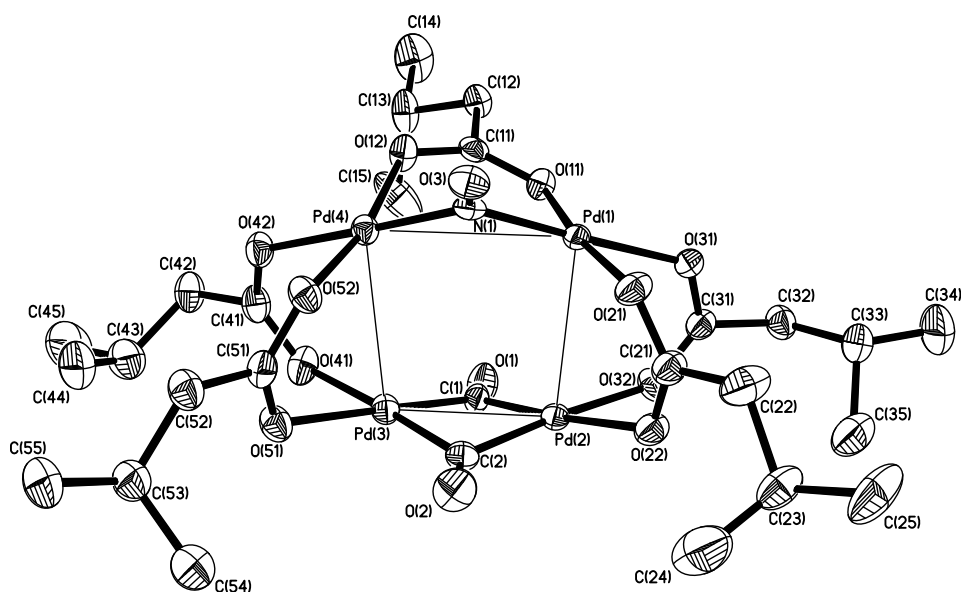


Рис. 4. Молекулярная структура  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-}^i\text{BuCO}_2)_5$ .

В 6-ядерном комплексе под действием NO происходит разрыв связи  $-\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}-$ . На промежуточной стадии процесса возможно образование таких, например, фрагментов, как  $\text{L}_n\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{PdL}_n$  и  $\text{L}_n\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{PdL}_n$ , где  $\text{L} = \text{CO}, \text{NO}$  ( $n = 1, 2$ ), с сохранением координированного CO и координацией NO на терминальных атомах палладия, обуславливающих возможность протекания различных процессов, таких как окисление CO и диспропорционирование NO, в том числе в каталитическом режиме.

#### Карбонилнитриткарбоксилаты палладия. Структура кластеров $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-NO}_2)_4(\mu\text{-RCO}_2)_8$ по данным PCA.

При изучении взаимодействия карбонилкарбоксилатов палладия **2** в растворах бензола или толуола с газообразным NO в течение 6-72 часов образуются 8-ядерные карбонилнитриткарбоксилаты палладия состава  $\text{Pd}_8(\text{CO})_4(\text{NO}_2)_4(\text{RCO}_2)_8$  (**4**) ( $\text{R} = \text{Pr}$  (**b**),  $^i\text{Pr}$  (**c**),  $^{\text{tert}}\text{Bu}$  (**f**)). Аналитические и спектральные данные для соединений **4** представлены в таблице 4:

Таблица 4. Карбонилнитриткарбоксилаты палладия.

| Номер     | Соединение/брутто-формула  | Данные ЭА (получ./расч.) |       |       | Частоты полос ИК-спектров, $\text{cm}^{-1}$ |                    |                    |
|-----------|--|--------------------------|-------|-------|---|--------------------|--------------------|
|           |  | C                        | H     | N     | $\nu(\text{CO})$                            | $\nu(\text{CO}_2)$ | $\nu(\text{NO}_2)$ |
| <b>4b</b> | $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-PrCO}_2)_8(\mu\text{-NO}_2)_4/$                      | 23.86/                   | 3.10/ | 2.81/ | 1944  | 1544,              | 1560,              |
|           | $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Pd}_8$                               | 23.44                    | 3.04  | 3.04  |   | 1408               | 1312               |
| <b>4c</b> | $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-}^i\text{PrCO}_2)_8(\mu\text{-NO}_2)_4/$             | 23.91/                   | 3.28/ | 2.97/ | 1944  | 1548,              | 1560,              |
|           | $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Pd}_8$                               | 23.44                    | 3.04  | 3.04  |   | 1412               | 1304               |
| <b>4f</b> | $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-}^{\text{tert}}\text{BuCO}_2)_8(\mu\text{-NO}_2)_4/$ | 27.45/                   | 3.22/ | 2.93/ | 1936  | 1544,              | 1560,              |
|           | $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Pd}_8$                               | 27.00                    | 3.68  | 2.86  |   | 1408               | 1308               |

По данным ИК-спектроскопии в комплексах в дополнение к мостиковым карбонильным и карбоксилатным группам присутствуют мостиковые нитритные группы.

Строение комплексов, установленное с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов **4b**, **4c** и сольвата **4f** с бензолом и гексаном, свидетельствует о наличии 8-ядерного металлоостова. На рис. 5а представлена молекулярная структура кластера **4f**. Кластеры состоят из двух изогнутых 4-ядерных металлоцепей состава  $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$ . Все четыре атома палладия металлоцепи лежат практически в одной плоскости, а плоскости металлоцепей взаимно перпендикулярны. Каждый концевой атом Pd каждой металлоцепи связан с двумя концевыми атомами металла второй металлоцепи двумя нитритными мостиками  $\mu\text{-O-N(=O)-}$ , причем если один нитритный мостик координирован металлом по атому азота, то второй – по атому кислорода. Таким образом, все четыре нитритных мостика, связывающих концы металлоцепей, эквивалентны. Карбонильные и карбоксилатные лиганды в кластерах также занимают мостиковые положения с сохранением фрагментов  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_4$  6-ядерных карбонилкарбоксилатов.

Атомы Pd, находящиеся в середине металлоцепи, имеют в своем окружении два атома кислорода карбоксилатных групп и два атома углерода карбонильных групп, т.е. их окружение эквивалентно окружению Pd в исходных карбонилкарбоксилатных кластерах (**2**), где атом металла имеет формальную степень окисления (+1). Концевые атомы металла связаны с четырьмя однозарядными ацидолигандами, их окружение аналогично окружению металла в ацидокомплексах Pd(+2). По всей видимости, атомы металла в кластере неэквивалентны, и, если исходить из изложенного выше, можно утверждать, что в кластере четыре “внутренних” атома металлоцепей имеют формальную степень окисления (+1), а четыре “концевых” атома металлоцепей – формальную степень окисления (+2). Этот вывод хорошо согласуется с электронейтральностью кластеров  $\text{Pd}_8(\text{CO})_4(\text{OOCR})_8(\text{NO}_2)_4$ , где на суммарный заряд на атомах металла, равный  $4*1 + 4*2 = 12$ , приходится 12 однозарядных ацидолигандов.

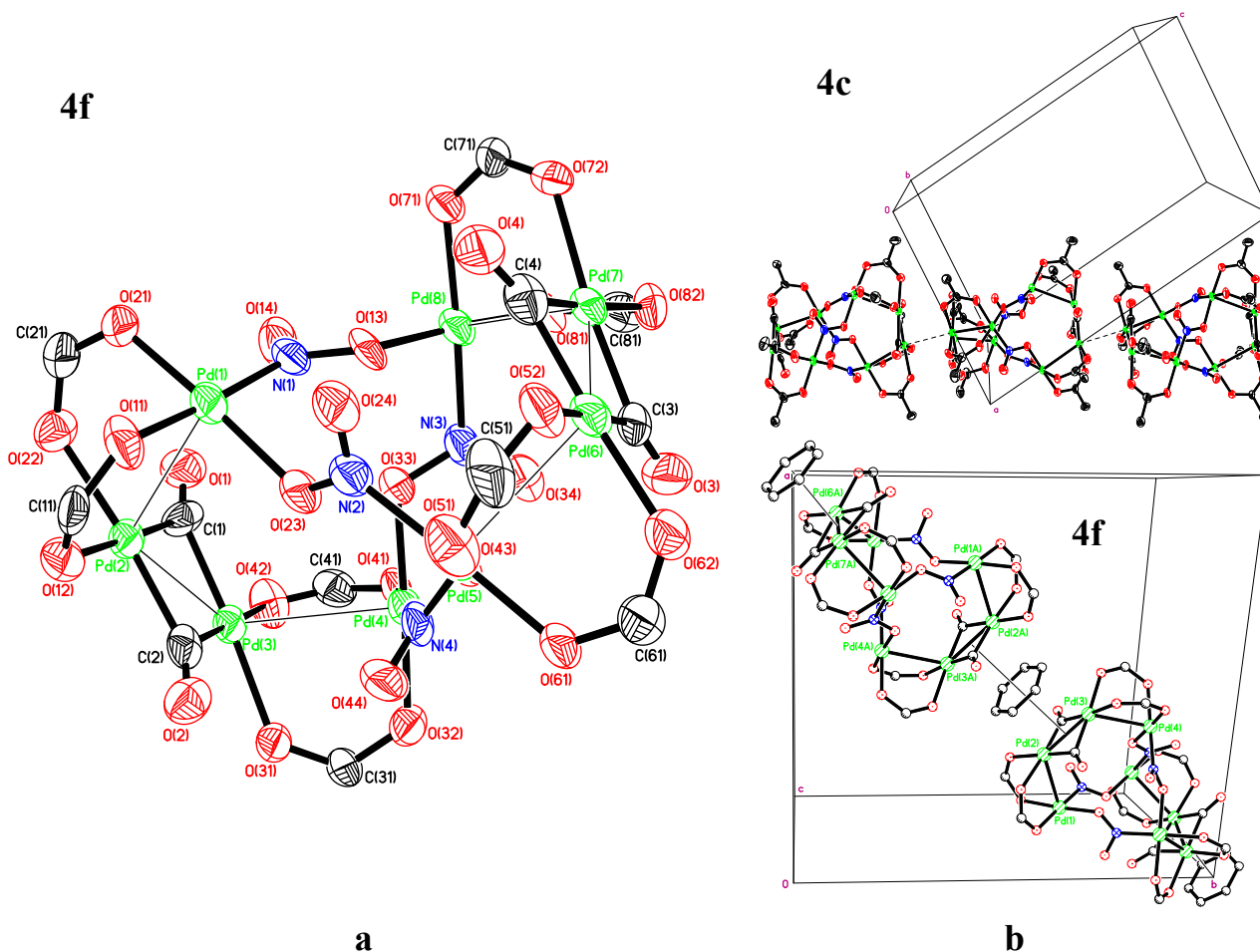


Рис. 5 (а) Молекулярная структура 8-ядерного кластера **4f**; (b) Межмолекулярные контакты в 8-ядерных кластерах **4c** и **4f**

В кристаллах карбонилнитритов присутствуют те же типы межмолекулярных взаимодействий, что и в кристаллах исходных карбонилкарбоксилатов – вторичные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия фрагментов  $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$  и молекул бензола и короткие контакты металл-металл (рис. 5b). Следует отметить строгое соответствие этих взаимодействий с характером заместителя R: так, если в кристаллах  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-}^{tert}\text{BuCO}_2)_6$  **2f** имеются только вторичные взаимодействия с молекулами бензола – то и в соответствующем нитрите **4f** наблюдается только этот вид межмолекулярного связывания, в то время если в  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-}^i\text{PrCO}_2)_6$  дополнительно присутствуют короткие контакты Pd–Pd и Pd–O, то и в его нитритном производном **4c**, кристаллизующимся без сольватных молекул бензола, обнаруживаются только контакты металл-металл.

В таблице 5 приведены сравнительные структурные и спектральные характеристики карбонилнитриткарбоксилатов и соответствующих исходных карбонилкарбоксилатов:



**Таблица 5. Структурные параметры карбонил- и карбонилнитрит-карбоксилатов палладия.**

| Параметр                                     | $\text{Pd}_6(\text{CO})_6(^i\text{PrCO}_2)_6$ (2c)/<br>$\text{Pd}_8(\text{CO})_4(\text{NO}_2)_4(^i\text{PrCO}_2)_8$ (4c) | $\text{Pd}_6(\text{CO})_6(^{tert}\text{BuCO}_2)_6$ (2f)/<br>$\text{Pd}_8(\text{CO})_4(\text{NO}_2)_4(^{tert}\text{BuCO}_2)_8$ (4f) |
|--|--|--|
| $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$ , Å    | 2.649-2.666 / 2.668-2.672  | 2.651-2.682 / 2.664-2.666  |
| Среднее, Å                                   | 2.658 / 2.670  | 2.662 / 2.665  |
| $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$ , Å | 2.877-2.949 / 2.881-2.912  | 2.875-2.895 / 2.845-2.883  |
| Среднее, Å                                   | 2.913 / 2.899  | 2.885 / 2.862  |
| $\text{Pd}_t - \text{Pd}_t^a$ , Å            | 5.497-5.646 / 5.315-5.386  | 5.513 – 5.579 / 5.326-5.445  |
| Среднее, Å                                   | 5.561 / 5.351  | 5.540 / 5.386  |
| $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$          | 1968, 1944 / 1944  | 1976, 1954 / 1944  |
| $\nu(\text{COO})$ , $\text{cm}^{-1}$         | 1548, 1408 / 1548, 1412  | 1544, 1408 / 1544, 1412  |
| $\nu(\text{NO}_2)$ , $\text{cm}^{-1}$        | – / 1560   | – / 1560   |

<sup>a</sup>Расстояние между терминальными атомами металлоцепей в нитритных кластерах и соответствующие расстояния в карбонилкарбоксилатах

Сопоставление структурных и спектральных данных показывает, что, несмотря на замещение нейтральных карбонильных лигандов однозарядными нитритными ацидо-лигандами, являющимися более сильными акцепторами, структурные и спектральные характеристики фрагмента  $\text{Pd}(\mu\text{-OCOR})_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-OCOR})_2\text{Pd}$  существенно не меняются. Так, среднее расстояние металл-металл в группировке  $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$  уменьшается на  $0.02\text{Å}$ , а в группировке  $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$  только на  $0.01\text{Å}$  и даже менее. Расстояние между концами металлоцепей также изменяется мало (на  $0.2\text{Å}$  при общем расстоянии  $\sim 5.5\text{Å}$ ). При введении акцептора понижается электронная плотность на атомах металла, что может компенсироваться либо ослаблением обратного донирования с металла на карбоксилатный лиганд, которое должно было бы отразиться на частоте колебаний карбоксилатной группы, либо за счет сокращения расстояния металл-металл. Хотя формальные признаки (сравнение расстояний Pd-Pd с компактным металлом, где оно составляет  $2.795\text{Å}$ ) говорят об отсутствии связи металл-металл в карбоксилатном фрагменте, уменьшение расстояния во фрагменте  $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$  указывает на наличие заметного взаимодействия. Следует отметить, что этот эффект настолько велик, что вместо ожидаемого понижения обратного донирования во всём фрагменте  $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$  в группах  $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$  оно ощутимо не меняется, а в  $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$  несколько усиливается, что выражается в понижении частоты валентных колебаний CO-группы на  $20\text{cm}^{-1}$ .

При взаимодействии шестиядерных карбонилкарбоксилатов с NO происходит образование 4-ядерных фрагментов – металлоцепей  $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$ . В присутствии карбоновой кислоты происходит их замыкание с образованием нитрозилкарбонилкарбоксилатов **3**. В её отсутствие на кон-

цевых атомах, по всей видимости, происходит каталитическое диспропорционирование NO с образованием диоксида азота, координация которого приводит к димеризации 4-ядерных фрагментов и образованию 8-ядерных кластеров. На рис. 6 представлена схема формирования металлоостова 8-ядерного кластера.

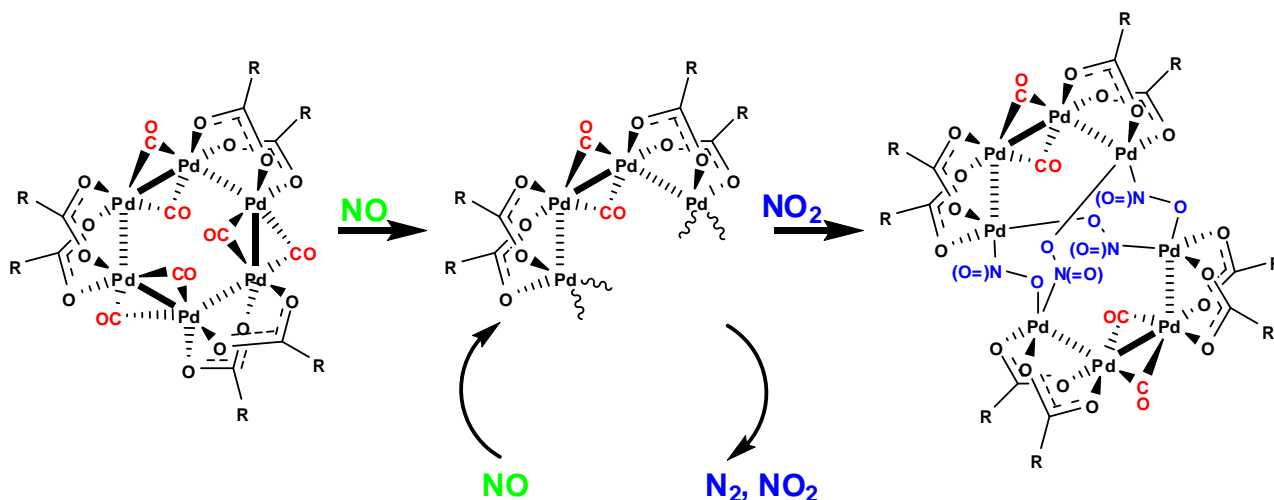


Рис. 6. Схема формирования металлоостова 8-ядерного кластера.

Таким образом, в целом превращения, происходящие при взаимодействии 6-ядерных карбонилкарбоксилатов при реакции с NO, могут быть описаны следующим образом: фрагментация 6-ядерного карбонилкарбоксилата под действием NO, каталитическое диспропорционирование NO на терминальных атомах палладия 4-ядерных фрагментов в качестве активных центров с образованием NO<sub>2</sub> и, наконец, димеризация 4-ядерных фрагментов в 8-ядерные кластеры за счет мостиковой координации молекул образующегося NO<sub>2</sub>.

Исходный карбониллацетат палладия, являющийся предшественником всех карбонилкарбоксилатов, имеет 4-ядерный металлоостов, такой же остов, хотя и искаженный, имеют кластеры Pd<sub>4</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>(μ-NO)(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, и, наконец, каждая металлоцепь в 8-ядерных нитритных кластерах представляет собой 4-ядерный фрагмент исходного карбонилкарбоксилата, что свидетельствует о высокой стабильности 4-ядерных плоских палладиевых структур. Представленные в таблице 6 сравнительные структурные и ИКС параметры соответствующих карбонилкарбоксилатов, нитрозилкарбоксилатов и карбонилнитриткарбоксилатов подтверждают это положение.

Таблица 6. Структурные и спектральные параметры карбонил-, карбонилнитрит- и карбонилнитрозилкарбоксилатов палладия.

| Параметры  | 2с          | 3с          | 3е          | 4с          |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Pd( $\mu$ -CO) <sub>2</sub> Pd, Å                  | 2.649-2.666 | 2.651-2.668 | 2.665       | 2.668-2.672 |
| Среднее, Å   | 2.658       | 2.660       | 2.665       | 2.670       |
| Pd( $\mu$ -RCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd, Å   | 2.877-2.949 | 2.819-2.883 | 2.872-2.904 | 2.881-2.912 |
| Среднее, Å   | 2.913       | 2.854       | 2.888       | 2.899       |
| Pd <sub>t</sub> – Pd <sub>t</sub> <sup>a</sup> , Å | 5.497-5.646 | 3.275-3.281 | 3.244       | 5.315-5.386 |
| Среднее, Å   | 5.561       | 3.278       | 3.244       | 5.351       |
| $\nu$ (CO), см <sup>-1</sup>                       | 1968, 1944  | –           | 1984, 1928  | 1944        |
| $\nu$ (COO), см <sup>-1</sup>                      | 1548, 1408  | –           | 1556, 1404  | 1548, 1412  |

<sup>a</sup>Расстояние между терминальными атомами металлоцепей в нитритных кластерах и соответствующие расстояния в карбонилкарбоксилатах

Рассмотрение представленных в таблице данных показывает, что расстояния металл-металл в 4-ядерном фрагменте Pd( $\mu$ -RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>Pd( $\mu$ -RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd довольно близки для всех комплексов с различными заместителями R и металлоостовом. Высокая стабильность 4-ядерной карбонилкарбоксилатной частицы может указывать на существенные взаимодействия между атомами металла. В то же время металлоцепь является достаточно гибкой: расстояние между концевыми атомами палладия меняется от ~5.5 Å (в исходном карбонилкарбоксилате и в карбонилнитрите – см. рис. 7) до ~3.2-3.3 Å в нитрозильных комплексах (аналогичное расстояние в карбонилацетате, например, вообще составляет ~2.9 Å).

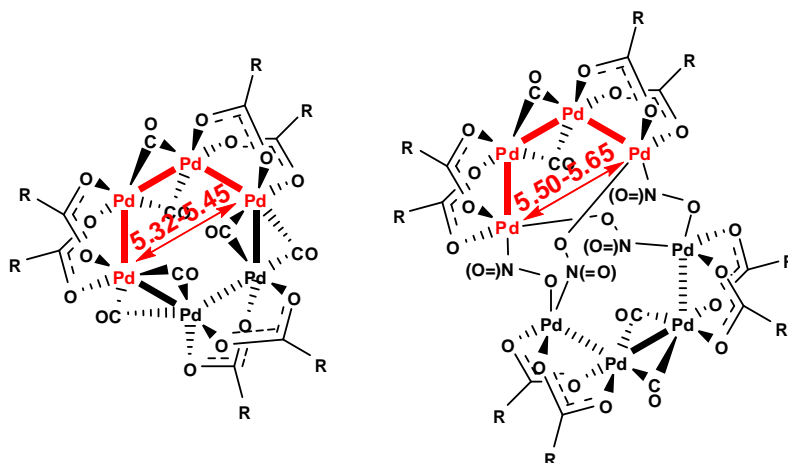


Рис. 7. Расстояние между концевыми атомами металлоцепей в карбонилкарбоксилатах и карбонилнитриткарбоксилатах

**Взаимодействие карбонилнитриткарбоксилатов с NO. Кластеры Pd<sub>8</sub>( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>( $\mu$ -NO)<sub>2</sub>( $\mu$ -RCO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>( $\mu$ -NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> и Pd<sub>8</sub>( $\mu$ -NO)<sub>4</sub>( $\mu$ -RCO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>( $\mu$ -NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.**

При выдерживании растворов **2** в атмосфере NO до 120 часов помимо 8-ядерных кластеров **4** были выделены соединения, содержащие, по данным ИК-спектроскопии, мостиковые нитрозильные группы. Полученные нитритные комплексы можно разделить на два типа: содержащие и нитрозильные, и кар-

бонильные лиганды (5) и содержащие только нитрозильные лиганды (6) (таблица 7), т.е. осуществляется ступенчатое замещение карбонильных лигандов на нитрозильные.

Таблица 7. Карбонилнитрозилнитрит- и нитрозилнитриткарбоксилаты палладия.

| №  | Соединение/брутто-формула  | Данные ЭА (по-луч./рассч.) |       |       | ИКС, см <sup>-1</sup> |                    |                  |                    |
|----|--|----------------------------|-------|-------|-----------------------|--------------------|------------------|--------------------|
|    |  | С                          | Н     | Н     | $\nu(\text{CO})$      | $\nu(\text{CO}_2)$ | $\nu(\text{NO})$ | $\nu(\text{NO}_2)$ |
| 5b | Pd <sub>8</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> (PrCO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub><br>C <sub>34</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> O <sub>28</sub> Pd <sub>8</sub>                  | 21.04/                     | 2.53/ | 4.34/ | 1992,                 | 1544,              | 1620             | 1554,              |
|    |  | 22.09                      | 3.03  | 4.55  | 1948,                 | 1408               |                  | 1312               |
| 5f | Pd <sub>8</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> ( <sup>tert</sup> BuCO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub><br>C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> N <sub>6</sub> O <sub>28</sub> Pd <sub>8</sub> | 25.06/                     | 3.02/ | 4.10/ | 1936                  | 1540,              | 1624             | 1556,              |
|    |  | 25.72                      | 3.67  | 4.29  |                       | 1404               |                  | 1328               |
| 6e | Pd <sub>8</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NO) <sub>4</sub> ( <sup>t</sup> BuCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub><br>C <sub>40</sub> H <sub>72</sub> N <sub>8</sub> O <sub>28</sub> Pd <sub>8</sub>                      | 23.74/                     | 2.25/ | 5.65/ | –                     | 1548,              | 1616             | 1556,              |
|    |  | 24.45                      | 3.67  | 5.70  |                       | 1408               |                  | 1328               |

Движущей силой замещения, вероятно, является наличие в карбонилнитритах акцепторных нитритных лигандов, подобно тому, как присутствие акцепторных заместителей в карбоксилатах в Pd<sub>4</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (R = CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl) приводит к образованию соответствующих нитрозильных производных в реакциях этих соединений с NO. Большая разница расстояний металл-металл во фрагментах Pd(μ-CO)<sub>2</sub>Pd (~2.7 Å) и Pd(μ-NO)<sub>2</sub>Pd (~3.2 Å) приводит к появлению своего рода «правила четности»: карбонильные лиганды во всех рассматриваемых комплексах замещаются нитрозильными или нитритными группами парами, т.е. взаимодействие происходит согласно схеме, представленной на рис. 8:

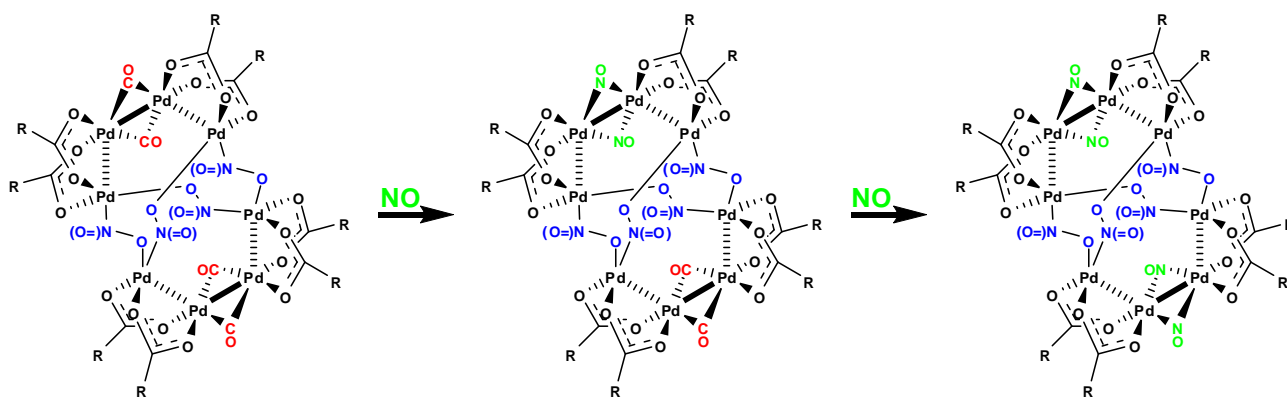


Рис. 8. Замещение CO-лигандов нитрозильными в карбонилнитриткарбоксилатах.

Присутствие в кластерах 4-6 нитритных лигандов однозначно указывает на диспропорционирование NO. Если нитрит-анион представляет собой продукт автоокисления, то в качестве продукта восстановления могут выступать как N<sub>2</sub>, так и N<sub>2</sub>O. Для установления особенностей протекания окислительно-восстановительных процессов в координационной сфере палладия определение

состава газовой фазы было выполнено методом газовой-жидкостной хроматографии. Был изучен состав газовой фазы в реакции кластеров **2c** и **2f** с NO.

В газовой фазе были обнаружены следующие газы (кроме NO): CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и следовые количества N<sub>2</sub>O. Свободный монооксид углерода обнаружен не был. Общее количество газов в реакционной смеси после 72 часов составляет (для кластеров **2c** и **2f**, соответственно): 0.16-0.18 и 0.15-0.16 моль CO<sub>2</sub>/1 г-ат Pd, 0.03-0.04 и 0.03-0.035 моль N<sub>2</sub>O/1 г-ат Pd, 1.2-1.3 и 1.1-1.3 моль N<sub>2</sub>/1 г-ат Pd. Возможные окислительно-восстановительные реакции в системе представлены следующими уравнениями:



Тот факт, что N<sub>2</sub>O был обнаружен в следовых количествах, позволяет пренебречь реакциями (1) и (3). Избыток N<sub>2</sub> может образовываться в результате каталитического диспропорционирования NO по реакции (2), промотируемой кластерами палладия, в то время как CO<sub>2</sub> образуется по реакции (4). На рис. 9 представлена зависимость объемной концентрации CO<sub>2</sub> от времени реакции.

Детектирование NO<sub>2</sub> в газовой фазе сильно затруднено. Замещение CO в изучаемых системах обычно сопровождается его окислением до CO<sub>2</sub> и восстановлением NO, главным образом, до молекулярного азота.

Дополнительная информация о ходе реакций была получена при исследовании растворов методами УФ-Вид-спектроскопии и ИК-спектроскопии.

В ходе реакции в ЭСП появляется новая полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм, отвечающей нитритным комплексам, интенсивность которой достигает максимума через 48-50 часов, после чего ее максимум немного сдвигается в длинноволновую область (сдвиг составляет около 15 нм). Сопоставляя данные УФ-Вид-спектроскопии и ГЖХ можно заметить, что мак-

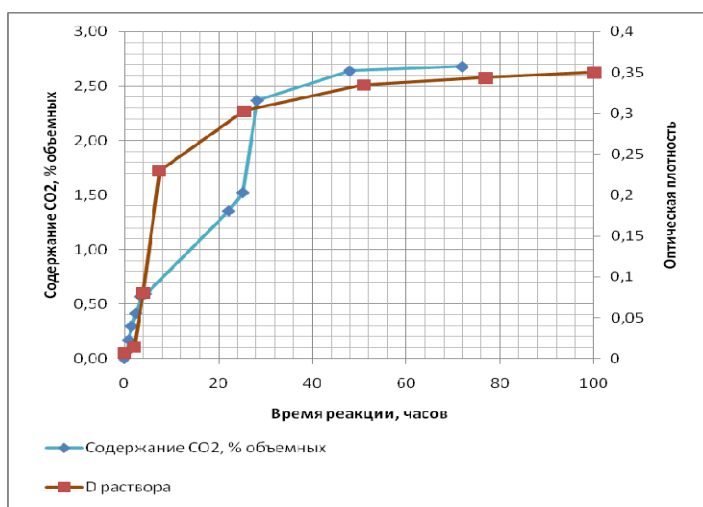
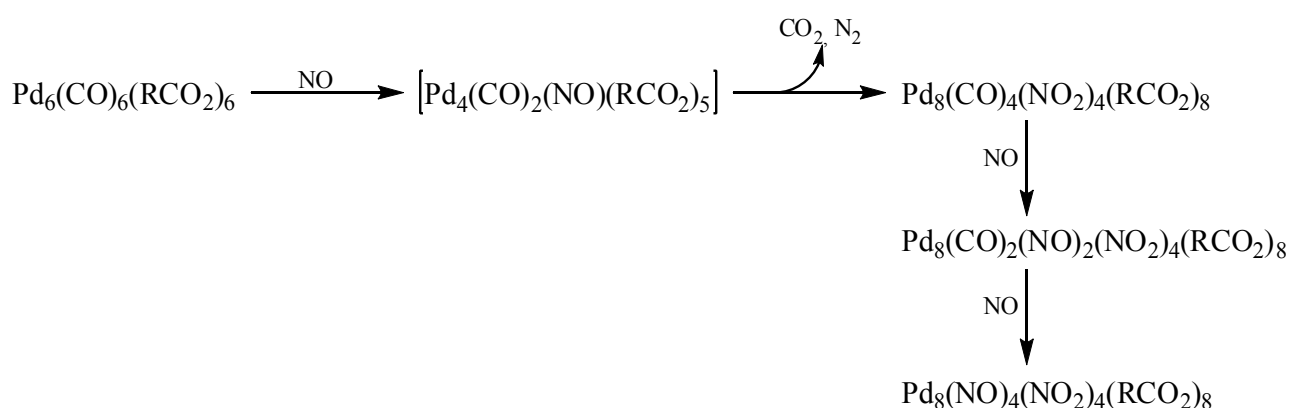


Рис. 9. Зависимости объемной концентрации CO<sub>2</sub> и оптической плотности раствора при  $\lambda=520$  нм от времени реакции кластера **2c** с NO.

симум интенсивности новой полосы в электронном спектре поглощения и максимум концентрации CO<sub>2</sub> достигаются одновременно (рис. 9). Кроме того, в ИК-спектрах выделенных твердых образцов появляются две полосы низкой интенсивности при 1992 и 1616 см<sup>-1</sup>, что указывает на появление нитрозилкарбонильных комплексов. В то же время, появление новой полосы средней интенсивности при 1560 см<sup>-1</sup>, которая была идентифицирована как полоса валентных колебаний N=O-связи NO<sub>2</sub>-группы, означает, что нитрозилкарбонильный кластер довольно быстро превращается в нитритный комплекс.

Таким образом, внутрисферные окислительно-восстановительные процессы в кластерах палладия с координированными молекулами CO и NO суммарно можно описать следующей схемой (рис. 10):



**Рис. 10.** Взаимодействие 6-ядерных карбонилкарбоксилатов с донорными заместителями в карбоксилатными лигандами с NO.

### **Выводы:**

1. Впервые в химии карбонилкарбоксилатов палладия установлено влияние *донорного* заместителя в карбоновой кислоте на *ядерность* формирующегося кластера при её взаимодействии с 4-ядерным карбониллацетатом палладия Pd<sub>4</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ-OAc)<sub>4</sub> (**1**). Реакция замещения ацетатного лиганда в исходном комплексе осуществляется одновременно с процессом наращивания циклического металлоостова кластера до шестиядерного со связями металл-металл. Доказательной базой строения 6-ядерных кластеров Pd<sub>6</sub>(μ-CO)<sub>6</sub>(μ-OCOR)<sub>6</sub> (**2**) являются данные рентгеноструктурного анализа для комплексов с R = <sup>i</sup>Pr, <sup>tert</sup>Bu, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.
2. В результате *внутрисферной окислительно-восстановительной реакции* при взаимодействии Pd<sub>6</sub>(μ-CO)<sub>6</sub>(μ-OCOR)<sub>6</sub> (**2**) с монооксидом азота выделен новый тип кластеров – *8-ядерные карбонилнитриткарбоксилаты* палладия Pd<sub>8</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ-NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (**4**), где R = Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>tert</sup>Bu, содержащие одновременно лиганды-окислители NO<sub>2</sub> и лиганды-

восстановители CO. Нарастание металлоостова кластера до 8-ядерного происходит в результате координации образующегося NO<sub>2</sub> терминальными атомами палладия двух четырехъядерных металлоцепей. Доказательной базой строения 8-ядерных кластеров Pd<sub>8</sub>(μ-CO)<sub>4</sub>(μ-NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (4) являются данные рентгеноструктурного анализа для комплексов с R = Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>tert</sup>Bu.

3. Предложена схема образования 8-ядерных комплексов (4), включающая в себя: (а) **фрагментацию** 6-ядерного кластера (2) под действием NO с образованием металлоцепей Pd(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd(μ-CO)<sub>2</sub>Pd(μ-RCO)<sub>2</sub>Pd, которые были зафиксированы в виде нитрозильных комплексов Pd<sub>4</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>(μ-NO)(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (3), где R = <sup>i</sup>Pr, <sup>i</sup>Bu; (б) **окисление координированного CO** до CO<sub>2</sub> и **каталитическое диспропорционирование NO** до N<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> – содержание образующихся газов N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> определено методом газожидкостной хроматографии; (с) **димеризацию** 4-ядерных металлоцепей в 8-ядерные карбонилнитриткарбоксилаты (4) за счет координации нитритного лиганда NO<sub>2</sub>.
4. Показано, что при взаимодействии 8-ядерных карбонилнитриткарбоксилатов палладия 4 с NO на первой стадии происходит замещение CO молекулой NO с образованием карбонилнитрозилнитриткарбоксилатов Pd<sub>8</sub>(μ-NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>(μ-NO)<sub>2</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (5), а после полного вытеснения из координационной сферы палладия карбонильного лиганда нитрозильным образуются нитрозилнитриткарбоксилаты палладия Pd<sub>8</sub>(μ-NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ-NO)<sub>4</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (6).

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Т.А. Стромнова, Л.И. Боганова, О.Н. Шишилов, Н.А. Минаева, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, Ж.А.К. Ховард, «Влияние стерических факторов на строение карбонилкарбоксилатных кластеров палладия. Синтез и кристаллическая структура шестиядерного кластера состава Pd<sub>6</sub>(μ-CO)<sub>6</sub>[μ-OCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>», Журнал Неорганической Химии, 2005, Т. 50, №2, С. 219-226.
2. Т.А. Stromnova, O.N. Shishilov, M.V. Dayneko, K.Yu. Monakhov, A.V. Churakov, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, «Palladium(I) Carbonyl Carboxylate Clusters *cyclo*-[Pd<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>(μ-OCOR)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (n = 2 or 3): Structure and Reactivity», Journal of Organometallic Chemistry, 2006, V. 691, P. 3730-3736.

3. T.A. Stromnova, O.N. Shishilov, A.V. Churakov, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, «NO-disproportionation, promoted by Pd-cluster: formation and X-ray structure of  $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OOCMe}_3)_8[\mu\text{-N(=O)O-}]_4$ », *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 2007, V. 45, P. 4800-4802.
4. О.Н. Шишилов, С.Г. Сахаров, Т.А. Стромнова, «Строение карбонилкарбоксилатных кластеров палладия (I)  $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{OCOR})_2]_n$  в растворе по данным ЯМР и ИК-спектроскопии», *Координационная Химия*, 2007, Т. 33, №11, С. 809-813.
5. О.Н. Шишилов, Т.А. Стромнова, «Монооксид азота в роли окислителя в реакциях, промотируемых карбонилкарбоксилатами палладия (I)», *Известия Академии Наук, серия «Химическая»*, 2008, №11, 2232-2237.
6. O.N. Shishilov, T.A. Stromnova, A.V. Churakov, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, «Interaction of polynuclear palladium (I) carbonyl carboxylates with gaseous NO: X-ray structure of eight-nuclear clusters  $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OOCR})_4[\mu\text{-N(=O)O-}]_4$ », *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, V. 694, P. 1453-1458.
7. T.A. Stromnova, M.V. Dayneko, O.N. Shishilov, A.V. Churakov, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, «Interaction of Nitrogen Monoxide with Coordinated CO-group: Palladium Nitrosyl, Carbonyl and Nitrito Complexes», XVI FEChem Conference on Organometallic Chemistry, Budapest, 2005, Theses of Conference, P. 96.
8. Т.А. Стромнова, М.В. Дайнеко, О.Н. Шишилов, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, «Превращения NO-групп в координационной сфере карбоксилатных кластеров палладия», XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Молдова, Кишинев, 2005 г., Сборник тезисов, С. 196-197.
9. Т.А. Стромнова, О.Н. Шишилов, М.В. Дайнеко, К.Ю. Монахов, Р.Е. Подобедов, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, «Взаимодействие монооксида азота с координированными СО-группами: нитрозильные, карбонильные и нитрито-комплексы палладия», XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 2006, Сборник тезисов, Т. 1, С. 60-62.
10. Т.А. Стромнова, О.Н. Шишилов, Н.А. Минаева, «Взаимные превращения СО и NO в координационной сфере карбонилкарбоксилатных кластеров палладия», XVII Украинская конференция по неорганической химии с



- международным участием, Украина, Львов, 2008 г., Сборник тезисов, С. 64.
11. О.Н. Шишилов, Т.А. Стромнова, М.В. Дайнеко, А.В. Чураков, С.Г. Сахаров, «Карбонилкарбоксилатные кластеры палладия (I): синтез, строение и поведение в растворе», Международная научная конференция молодых ученых «Ломоносов-2006» Химия, Москва, 2006, Сборник тезисов, С. 149.
  12. O.N. Shishilov, T.A. Stromnova, M.V. Dayneko, A.V. Churakov, L.G. Kuz'mina, «Palladium (I) carbonyl carboxylate clusters: syntheses, structure and behavior in solution», V-th Conference on Cluster's Chemistry and Polynuclear Compounds, Astrakhan, 2006, Theses of Conference, P. P89.
  13. О.Н. Шишилов, Т.А. Стромнова, «Взаимодействие карбонилкарбоксилатных кластеров палладия с газообразным монооксидом азота», Международная научная конференция молодых ученых «Ломоносов-2007» Химия, Москва, 2007, Сборник тезисов, С. 271.
  14. О.Н. Шишилов, Т.А. Стромнова, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, «Карбонилкарбоксилатные кластеры палладия: реакция с NO», XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Украина, Одесса, 2007 г., Сборник тезисов, С. 753.
  15. O.N. Shishilov, T.A. Stromnova, A.V. Churakov, «Palladium carbonyl carboxylates: reaction with NO», 38<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Israel, Jerusalem, 2008, Abstract Book, P. 397.
  16. O.N. Shishilov, T.A. Stromnova, «Palladium carbonyl carboxylate cluster: synthesis, structure and reaction with NO», 6<sup>th</sup> International Congress of Young Chemists, Poland, Krakow, 2008, Abstract Book, P. 62.