

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА [(асас)Pd(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>© 2011 Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup>, В.С. Ткач<sup>3</sup>, Д.С. Суслов<sup>3</sup>, М.В. Быков<sup>3</sup>,  
С.А. Громилов<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<sup>3</sup>Иркутский государственный университет

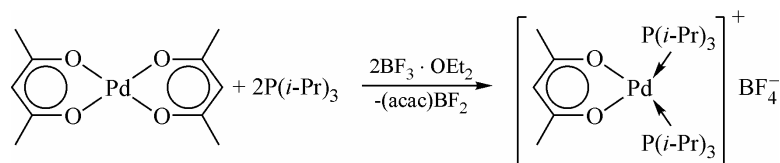
Статья поступила 11 августа 2010 г.

Проведен рентгеноструктурный анализ [(асас)Pd(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> *T* = 150(2) К. Кристаллографические характеристики: *a* = 10,2935(4), *b* = 11,3591(5), *c* = 13,8728(6) Å, α = 89,154(2), β = 68,448(1), γ = 85,032(1)°, пр. гр. *P*-1, *V* = 1502,75(11) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d*<sub>выч</sub> = 1,354 г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** палладий, ацетилацетонат, три-*изо*-пропилфосфин, рентгеноструктурный анализ.

Катализаторы на основе бис(ацетилацетоната) палладия и эфирата трифторида бора обладают большим потенциалом в превращении ненасыщенных углеводородов. Высокую эффективность, характеризующую высокой селективностью и конверсией исходных субстратов в целевые продукты, они проявили, в частности, в процессах позиционной изомеризации α-алкенов [1, 2], димеризации винилароматических углеводородов [3, 4], теломеризации диенов со вторичными аминами [5–7], полимеризации норборнена и его производных [8, 9].

Синтез комплекса проводили в трехгорлой колбе в атмосфере аргона при комнатной температуре (25 °С). В 60 мл толуола растворяли 0,5 г (1,64 ммоль) Pd(асас)<sub>2</sub>. В полученный раствор при интенсивном перемешивании по каплям вводили три-*изо*-пропилфосфин (0,526 г; 3,28 ммоль; 0,63 мл). К полученному красному раствору медленно прикапывали 0,4 мл (3,28 ммоль) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Через 2 ч начал формироваться желтый осадок.



Толуол отогнали в вакууме, оставив над осадком небольшой слой растворителя. Полученный желтый порошок отфильтровали и трижды промыли диэтиловым эфиром. Получили 0,58 г комплекса. Выход комплекса от теоретического составляет 58 %. Элементный анализ, получено, %: С 44,36, Н 7,87, Р 9,35; рассчитано, %: С 45,08, Н 8,06, Р 10,11. ЯМР <sup>1</sup>H (δ) 5,5 (CH— от асас), 2,5 (CH<sub>3</sub>— от асас), 2,0 (CH— от P(*i*-Pr)<sub>3</sub>), 1,4 (CH<sub>3</sub>— от P(*i*-Pr)<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P (δ) 55,5.

Исследование монокристалла размером 0,35×0,16×0,14 мм проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX [10] (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области углов θ от 2,37 до 35,12° при 150 К. Измерено 22714 рефлексов. Кристал-

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

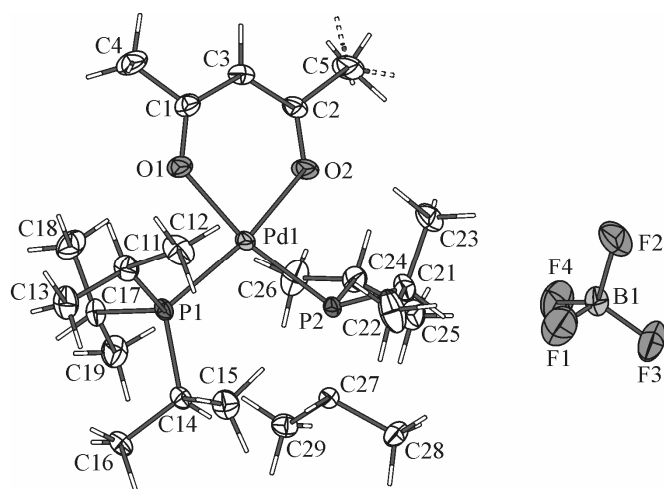


Рис. 1. Строение фрагмента структуры с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний

дородных атомов по 12674 независимым отражениям,  $R1 = 0,0376$  ( $wR2 = 0,0735$ ). Для 10883 отражений с  $I > 2\sigma(I)$   $R1 = 0,0286$  ( $wR2 = 0,0706$ ).  $S$ -фактор по  $F^2$  составляет 1,053. Все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELXTL [11]. Атомы водорода локализованы из карты разностного электронного синтеза и уточнены в приближении жесткого тела. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [12] под номером 787179. Строение независимой части кристаллической структуры с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний приведено на рис. 1.

Структура комплексного соединения — ионная островная. Строение координационного узла искаженное плоскоквадратное. Атом палладия координирован четырьмя атомами, двумя атомами фосфора три-*изо*-пропилфосфинов ( $d(\text{Pd}-\text{P})_{\text{средн}} = 2,306[1] \text{ \AA}$ ) и двумя атомами кислорода ацетилацетонатного лиганда ( $d(\text{Pd}-\text{O})_{\text{средн}} = 2,058[6] \text{ \AA}$ ). Стерическое затруднение при расположении объемных три-*изо*-пропилфосфиновых лигандов искажает координационный квадрат, так что угол  $\text{P}-\text{Pd}-\text{P}$  увеличивается до  $105,90(1)^\circ$ . Угол  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$  равен  $88,51(4)^\circ$ , перегиб металлоцикла по линии  $\text{O}\dots\text{O}$  незначителен и составляет  $1,6^\circ$ . В анионах расстояния  $\text{B}-\text{F}$  лежат в узком интервале  $1,376(2)$ — $1,394(2) \text{ \AA}$ , валентные углы  $\text{F}-\text{B}-\text{F}$  отклоняются от тетраэдрических ( $109,5^\circ$ ) не более чем на  $1,7^\circ$ .

Упаковка комплексных катионов изучена по методике [13], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть рав-

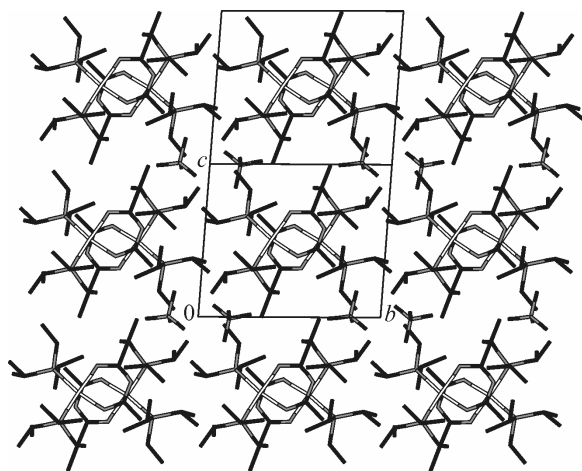


Рис. 2. Взаимное расположение фрагментов структуры в направлении  $[-1\ 0\ 1]$

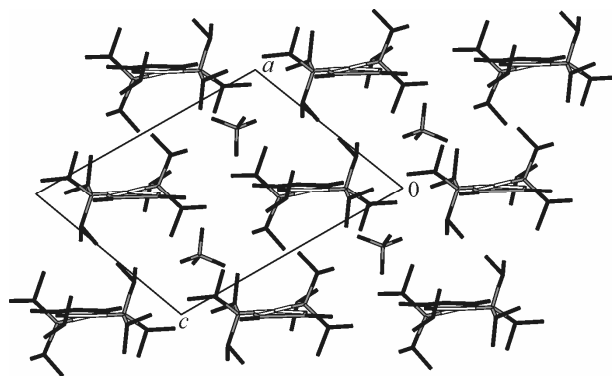


Рис. 3. Вид структуры в направлении оси  $b$ . Анионы  $\text{BF}_4^-$  располагаются между слоями, образованными комплексными катионами

ным числу тяжелых фрагментов ( $N_{\text{ТФ}}$ ) в ячейке. Исходя из того, что комплексные катионы гораздо больше по размерам анионов  $\text{BF}_4^-$ , при расчете трансляционной подрешетки мы ориентировались на  $N_{\text{ТФ}} = 2$ . Анализ теоретической дифрактограммы показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей (0 -1 1), (-1 0 1) и (1 1 0). Векторы трансляционной подрешетки, узлам которой должны следовать атомы палладия:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_T = -\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$ . Значения параметров подъячейки:  $a_T = 11,26$ ,  $b_T = 8,76$ ,  $c_T = 11,80$  Å,  $\alpha_T = 57,83$ ,  $\beta_T = 58,7$ ,  $\gamma_T = 93,24^\circ$ . Взаимное расположение фрагментов структуры в двух соседних плоскостях (-1 0 1) показано на рис. 2, между ними располагаются анионы  $\text{BF}_4^-$  (рис. 3).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 г., гос. контракт № П1488.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myagmarsuren G., Tkach V.S., Shmidt F.K. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2004. – **83**, N 2. – P. 337.
2. Ткач В.С., Суслов Д.С., Мягмарсүрэн Г. и др. // *Журн. прикл. химии.* – 2006. – **79**, вып. 1. – С. 88.
3. Tkach V.S., Myagmarsuren G., Mesyef M. et al // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1999. – **66**, N 2. – P. 281.
4. Myagmarsuren G., Tkach V.S., Shmidt F.K. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – **235**. – P. 154.
5. Chernyshev M.L., Tkach V.S., Dmitrieva T.V. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1992. – **66**, N 2. – P. 291.
6. Чернышев М.Л., Ткач В.С., Дмитриева Т.В. и др. // *Кинетика и катализ.* – 1997. – **38**, № 4. – С. 575.
7. Keim W., Röper M., Scheren A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1983. – **20**. – P. 139.
8. Myagmarsuren G., Ki-Soo Lee, O-Yong Jeong et al. // *Catal. Commun.* – 2003. – **4**. – P. 615.
9. Myagmarsuren G., O-Yong Jeong, Son-Ki Ihm // *Applied Catal. A: General.* – 2005. – N 296. – P. 21.
10. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N1. – P. 112.
12. Allen F., Kennard O. // *Chemical Design Automatic News.* – 1993. – **8**, N 1. – P. 31.
13. Борисов С.В. // *Журн. структур. химии.* – 1986. – **27**, № 3. – С. 164.