

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49; 541.63

КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ  
2,5-ДИАМИДОТИОФЕНА И БИПИРРОЛА

© 2007 Е.А. Катаев\*, Г.В. Лавров, В.В. Рознятовский, В.Н. Хрусталеv

Институт элементоорганической химии А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 4 июня 2007 г.

Изучено взаимодействие макроциклического лиганда **1**, содержащего 2,5-диамидотиофеновый и бипиррольный фрагменты с солью Pd(II). Показано, что при реакции  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  с лигандом **1** образуется только монопалладиевый комплекс **2**. Комплекс **2** был выделен в составе кристаллического соединения **2b**, содержащего также ацетат триэтиламмония и молекулы растворителя. По данным РСА кристаллы комплекса **2b** имеют состав  $[\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_4\text{PdS}][\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]^+ \cdot 1/4(\text{C}_5\text{H}_{12}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , триклинные, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 14,9608(5)$ ,  $b = 17,5574(6)$ ,  $c = 22,5893(8)$  Å,  $\alpha = 75,218(5)$ ,  $\beta = 74,086(5)$ ,  $\gamma = 81,244(5)^\circ$ ,  $V = 5495,7(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (две независимые формульные единицы),  $d_{\text{выч}} = 1,375$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0,526$  мм<sup>-1</sup>. Центральный атом палладия(II) координирован амидным, иминным и пиррольным атомами азота и атомом кислорода ацетата триэтиламмония.

**Ключевые слова:** расширенные порфирины, макроциклический лиганд, бипиррол, связывание анионов, комплекс с палладием.

Основания Шиффа на основе производных пиррола в последние годы привлекают все больший интерес ученых как с точки зрения координационной химии анионов, так и катионов [1]. Они представляют собой отдельный класс расширенных порфиринов, а их комплексы с металлами находят применение в биомедицине и катализе [2]. Особенно интересны макроциклические лиганды с разными типами координационных узлов, поскольку они могут образовывать гомо- или гетероядерные комплексы с металлами. Комплексы Pd(II) с подобными лигандами способны выступать в качестве катализаторов окисления органических соединений, а также в реакциях активации молекулярного кислорода [3]. В литературе известны примеры комплексов переходных металлов с лигандами на основе имино-бипирролов [4], однако комплексы с Pd(II) пока не были изучены. Одним из таких лигандов, содержащих иминобипиррольный фрагмент, является макроцикл **1**, полученный ранее в нашей лаборатории и изученный как рецептор на анионы [5]. Лиганд содержит четыре типа координационных узлов: тио-, амидо-, имино- и пиррольные фрагменты, и размер внутренней полости потенциально позволяет получить биядерный комплекс. Данная работа посвящена изучению взаимодействия лиганда **1** с солью Pd(II) и характеристике полученных соединений.

**Рентгеноструктурное исследование.** Кристалл **2b** (CCDC 652746) красного цвета и призматического габитуса размерами 0,30×0,25×0,10 мм ( $[\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_4\text{PdS}][\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}] \cdot 1/4(\text{C}_5\text{H}_{12}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = 1137,54$ ) триклинный, пространственная группа  $P\bar{1}$ , при  $T = 100$  К:  $a = 14,9608(5)$ ,  $b = 17,5574(6)$ ,  $c = 22,5893(8)$  Å,  $\alpha = 75,218(5)$ ,  $\beta = 74,086(5)$ ,  $\gamma = 81,244(5)^\circ$ ,  $V = 5495,7(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (две независимые формульные единицы),  $d_{\text{выч}} = 1,375$  г/см<sup>3</sup>,  $F(000) = 2370$ ,  $\mu = 0,526$  мм<sup>-1</sup>.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 72384 отражений ( $R_{\text{int}} = 0,059$ ) измерены на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ( $T = 100$  К,

\* E-mail: katayev@ineos.ac.ru

MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование,  $\theta_{\max} = 30^\circ$ ). Поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирически с помощью программы SADABS [6]. Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристалле выявлены две сольватные молекулы дихлорметана, одна из которых разупорядочена по трем положениям с заселенностями 0,5, 0,3 и 0,2, и одна сольватная молекула пентана с частичной заселенностью позиции, равной 0,5. Положения всех атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель "наездника") и тепловыми ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{эkv}}(\text{C})$  для групп  $\text{CH}_3$  и  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{C})$  для всех остальных групп) параметрами. Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0,0667$  и  $wR_2 = 0,1607$  для 20333 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0,1157$  и  $wR_2 = 0,1781$  для всех 31917 независимых отражений, 1150 уточняемых параметров, GOOF = 1,033. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (версия 6,12) [7].

**Комплекс 2.** Макроцикл **1** (150 мг, 0,196 ммоль), синтезированный по методике [5], растворили в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , добавили  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (50,6 мг, 0,196 ммоль) и  $\text{NaOAc}$  (160 мг, 1,96 ммоль). Раствор перемешивали под аргоном в течение 5 ч. Затем упарили растворитель, сухой остаток растворили в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2,5 мл) и налили сверху 10 мл пентана. Образовавшийся осадок отфильтровали и промыли пентаном. Получено 102 мг комплекса **2a** с выходом 60%.  $T_{\text{пл}} = 248^\circ\text{C}$ . Найдено (%): С 63,43, Н 5,77, N 9,15. Вычислено для  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_2\text{PdS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): С 63,39, Н 5,60, N 9,24.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,56 (м, 6H), 2,01 (м, 4H), 2,16 (м, 4H), 2,35 (с, 6H), 6,88 (т, 1H), 7,01 (т, 1H), 7,10 (д, 1H), 7,21—7,36 (м, 10H), 7,45 (с, 2H), 7,55 (с, 1H), 8,27 (д, 1H), 8,30 (с, 1H), 8,42 (д, 1H), 9,22 (с, 1H), 9,51 (с, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 177,7, 169,5, 160,6, 150,3, 147,2, 142,7, 142,6, 142,5, 142,3, 142,0, 141,6, 138,9, 138,7, 136,5, 136,2, 134,4, 132,8, 132,1, 130,9, 130,2, 129,8, 127,8, 127,6, 126,4, 126,4, 126,2, 125,7, 125,5, 125,1, 123,0, 123,5, 121,3, 120,4, 118,9, 118,1, 116,1, 111,9, 30,4, 27,5, 25,8, 24,7, 13,7, 13,5, 10,3. Масс-спектр (ESI-MS): 874,37  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

Комплекс **2b** был получен по аналогичной методике с выходом 60%, только в смесь с  $\text{NaOAc}$  добавляли эквимолярное количество триэтиламина. После выделения полученное вещество перекристаллизовывали медленной диффузией пентана в раствор вещества в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Для десольватированного продукта найдено (%): С 65,00, Н 5,54, N 9,40. Вычислено для  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_2\text{PdS} \cdot \text{Et}_3\text{NHOAc}$  (%): С 65,01, Н 5,94, N 9,48.

**Результаты и обсуждение.** Макроциклический лиганд **1**, синтезированный ранее по методике [5], легко реагирует с  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  только в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре в присутствии основания с выходом 60% (рис. 1). Попытки получить биядерный комплекс палладия

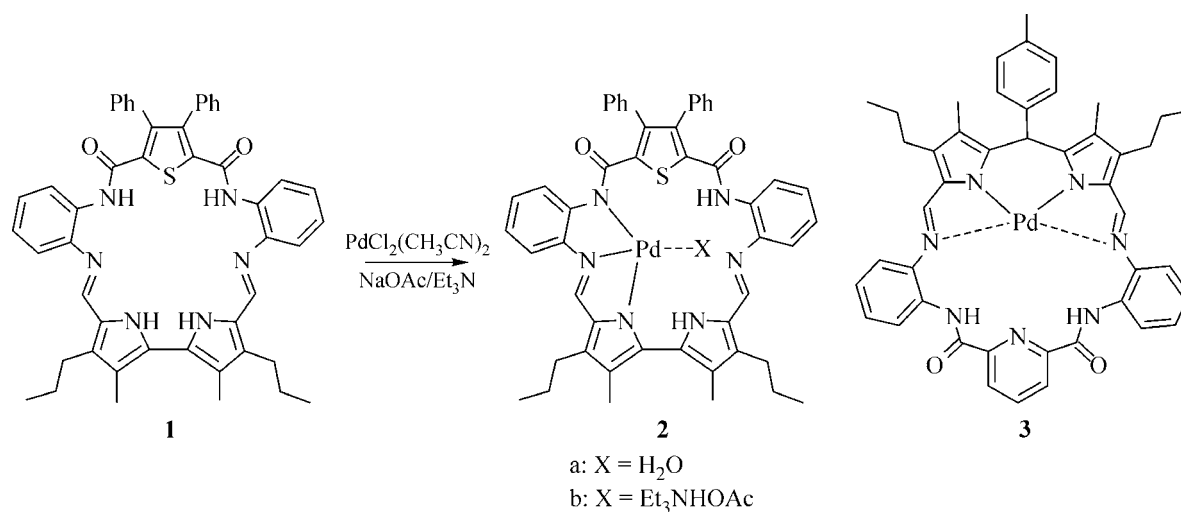
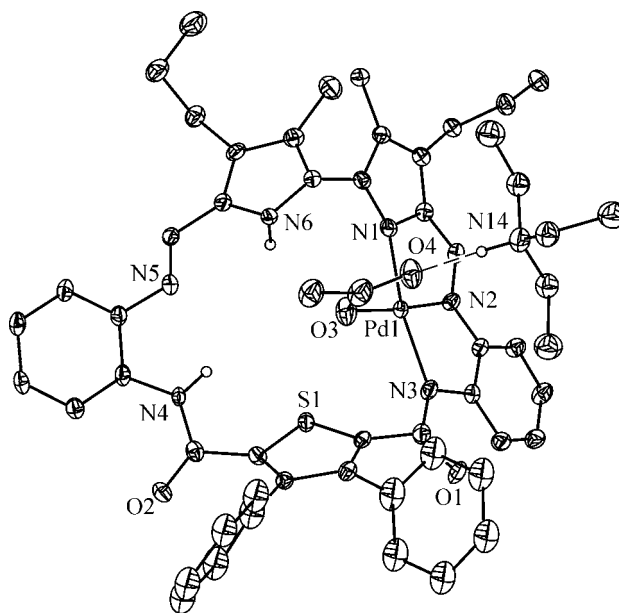


Рис. 1. Схема синтеза комплекса **2**

Рис. 2. Структура комплекса **2b** по данным РСА.

Показана одна из двух кристаллографически независимых единиц. Эллипсоиды анизотропных смещений неводородных атомов показаны для 50%-го уровня вероятности



добавлением избытка соли палладия и нагреванием реакционной смеси не привели к желаемому результату. Во всех случаях наблюдалось уменьшение выхода моноядерного комплекса за счет увеличения количества продуктов разложения лиганда. В качестве основания были использованы триэтиламин или ацетат натрия, причем последний оказался наиболее удобен для выделения продукта. Интересно, что вещества, полученные в опытах, при использовании ацетата натрия или смеси ацетата натрия и триэтиламина дали разные результаты элементного анализа, отвечающие составу моноядерных комплексов  $[(1-2H)Pd(H_2O)] \cdot H_2O$  (**2a**) и  $[(1-2H) \cdot Pd(Et_3NHOAc)]$  (**2b**) соответственно (см. рис. 1).

По данным РСА для **2b** оказалось, что катион палладия находится в слегка искаженном плоско-квадратном окружении, в котором три из четырех донорных атомов являются пиррольным, иминным и амидным атомами азота (средние расстояния Pd—N для двух независимых комплексов равны 2,038, 1,950 и 2,061 Å соответственно), а четвертое место занимает атом кислорода ацетат-аниона (среднее расстояние Pd—O для двух независимых комплексов равно 2,031 Å). Следовательно, нейтральный комплекс палладия проявляет свойство координировать донорные молекулы, такие как вода, с образованием комплекса **2a** и даже анион с образованием комплекса **2b** (см. рис. 1). Расстояния C—O в ацетат-ионах не сильно различаются и составляют 1,247(6), 1,257(6) и 1,269(5), 1,228(5) Å для двух кристаллографически независимых единиц соответственно. При этом параметры водородных связей (расстояния O...N и H...N и угол O...H—N) имеют значения 2,687(5), 1,79 Å, 161° и 2,700(5), 1,77 Å, 176° для двух кристаллографически независимых единиц соответственно.

Наблюдаемую координацию катиона металла в **2b** можно сравнить с таковой в комплексах  $Cu^{2+}[4b]$  и  $VO_2^+[4a]$ , полученных для имино-бипиррольных лигандов, в которых вместо амидного фрагмента, как в комплексах **2**, связь с Pd образует пиррольный фрагмент. Если сравнить координацию катиона палладия в **2** и в **3** на основе имино-дипиррометана, полученного нами ранее [8], то выявляется интересная закономерность: лиганды для этих комплексов схожи по строению, типу и количеству координационных узлов, в то время как палладий координируется по-разному. Это может быть связано с большой конформационной жесткостью бипиррольного фрагмента по сравнению с дипиррометановым. Также тиофен превосходит по размеру пиридин, что делает полость лиганда вытянутой вдоль оси, проходящей между фенилендиаминовыми фрагментами, поэтому иминным атомам азота трудно сблизиться друг с другом для координации палладия, как в структуре **3**. Таким образом, можно предположить, что для получения биядерного комплекса в структуру молекулы лиганда надо ввести более конформационно лабильные фрагменты. В настоящее время эти исследования продолжаются.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 05-03-32684 и 05-03-08017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. (a) *Sessler J.L., Gale P.A., Cho W.-S.* Monographs in Supramolecular Chemistry / Ed. J.F. Stoddart. – Royal Society of Chemistry, 2006. (b) *Shimizu S., Osuka A.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P. 1319 – 1335. (c) *Sessler J., Tomat E.* // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – **40**. – P. 371 – 379.
2. (a) *Kryatov S.V., Rybak-Akimova E.V., Schindler S.* // *Chem. Rev.* 2005. – **105**. – P. 2175 – 2226. (b) *Decker A., Solomon E.I.* // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2005. – **9**. – P. 152 – 163. (c) *Costas M., Mehn M.P., Jensen M.P., Que Jr.L.* // *Chem. Rev.* – 2004. – **104**. – P. 939 – 986.
3. (a) *Sigman M.S., Jensen D.R.* // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – **39**. – P. 221 – 229. (b) *Stahl S.S.* // *Science.* – 2005. – **309**. – P. 1824 – 1826. (c) *Stahl S.S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – **43**. – P. 3400 – 3420. (d) *Givaja G., Volpe M., Edwards M.A. et al.* // *Ibid.* – 2007. – **46**. – P. 584 – 586.
4. (a) *Sessler J.L., Tomat E., Lynch V.M.* // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4486 – 4488. (b) *Sessler J.L., Tomat E., Mody T.D. et al.* // *Inorg. Chem.* – 2005. – **44**. – P. 2125 – 2127.
5. *Sessler J.L., Roznyatovskiy V., Pantos G.D. et al.* // *Org. Lett.* – 2005. – **7**. – P. 5277 – 5280.
6. *Sheldrick G.M.* SADABS, v. 2.03, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2003.
7. *Sheldrick G.M.* SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
8. *Katayev E.A., Ustyynyuk Y.A., Lynch V.M., Sessler J.L.* // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4682 – 4684.