

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$

В.В. Татарчук¹, А.П. Сергиевская¹, Н.В. Куратьева^{1,2},
И.В. Корольков¹, Л.А. Шелудякова¹, С.А. Громилов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 25 января 2013 г.

Получены кристаллы комплекса $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$, которые охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК спектроскопии. Кристаллическая структура ($a = 15,6942(6)$, $b = 11,7190(3)$, $c = 9,7871(3)$ Å, $V = 1800,05(10)$ Å³, пространственная группа $Pna2_1$, $Z = 4$) построена из нейтральных трехъядерных циклических молекул $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$, в которых группа OH^- наряду с пятью анионами CH_3COO^- является мостиковым лигандом.

Ключевые слова: палладий, комплекс, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Карбоксилатные соединения имеют большое значение для химии Pd(II) в связи с их широким использованием в химическом синтезе и катализе. Наиболее известен и хорошо изучен ацетат $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ [1–6]. Методом ЯМР зафиксировано, что в растворах $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ за счет гидролиза может образовываться гидроксоацетатная форма $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ [7], однако в индивидуальном виде она выделена не была. В настоящей работе нам удалось получить кристаллы $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ в качестве побочного продукта при синтезе $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ за счет разложения суспензии *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ в ледяной уксусной кислоте в закрытой системе по реакции



Нагревание реакционной смеси в течение 8 ч при 110 °С в тefлоновом автоклаве привело к образованию прозрачного коричневого раствора, из которого при охлаждении до комнатной температуры выделились коричневые игольчатые кристаллы $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$. В результате упаривания отделенного маточного раствора на водяной бане была получена дополнительная порция кристаллов, в которой наряду с $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ была обнаружена неизвестная кристаллическая фаза, в дальнейшем идентифицированная как $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$. Фаза состояла из коричневых игольчатых кристаллов, более мелких, чем кристаллы $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$. Для дальнейших исследований масса этих кристаллов была отобрана вручную под микроскопом.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов проведено на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный точечный детектор с амплитудной дискриминацией, комнатная температура, диапазон углов 2θ 5–60°, шагом 0,03°, время накопления импульсов 1 с). Образец готовили растиранием кри-

сталлов в агатовой ступке с гептаном и последующим нанесением полученной суспензии на полированную сторону стандартной кюветы.

ИК спектр $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ (см. рис. 2) записан на Фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000 (таблетке KBr, диапазон $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, комнатная температура).

Рентгеноструктурное исследование монокристалла $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, комнатная температура). Монокристалл представлял собой коричневую призму с размерами $0,16 \times 0,12 \times 0,08$ мм. Для измерения интенсивностей применяли технику ϕ -сканирования. Корректировку поглощения проводили с использованием программы SADABS [8]. Кристаллическая структура была решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по комплексу программ SHELXTL [9]. Тепловые параметры тяжелых атомов уточнены в анизотропном приближении. Положения атомов водорода групп CH_3 заданы геометрически и уточнены с использованием модели жесткого тела. Атомы водорода, принадлежащие группам OH^- , локализованы из разностных синтезов Фурье и уточнены в изотропном приближении. Кристаллографические параметры, условия эксперимента и характеристики проведенных расшифровок даны в таблице. Структурные данные $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ (координаты и тепловые параметры атомов) депонированы в CCDC (Кембриджский банк структурных данных) [10] под номером 921371 и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллоструктурные данные

| | |
|--|--|
| Брутто-формула | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{Pd}_3$ |
| Молекулярная масса | 631,43 |
| Длина волны, Å | 0,71073 |
| a, b, c , Å | 15,6942(6), 11,7190(3), 9,7871(3) |
| Пространственная группа | $Pna2_1$ |
| V , Å ³ | 1800,05(10) |
| Z | 4 |
| $d_{\text{выч}}$, г/см ³ | 2,330 |
| $K_{\text{погл.}}$, мм ⁻¹ | 3,014 |
| $F(000)$ | 1208 |
| Размеры монокристалла, мм | 0,16×0,12×0,08 |
| Диапазон сбора данных по θ , град. | 2,17—25,67 |
| Число измер. / независ. рефлексов | 11928 / 3394 |
| $R_{\text{интегр.}}$ | 0,0275 |
| Полнота сбора данных ($\theta = 25^\circ$), % | 99,9 |
| Коррекция поглощения | Полуэмпирическая |
| Поглощение, мм ⁻¹ | 0,64—0,79 |
| Число уточняемых параметров | 225 |
| S -фактор по F^2 | 1,021 |
| $R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$ | 0,0195 / 0,0366 |
| R_1 / wR_2 | 0,0237 / 0,0379 |
| Остаточная электронная плотность, е/Å ³ | 0,371; -0,257 |
| Pd(1)—O, Å | 2,007—2,062 |
| Pd(2)—O, Å | 2,004—2,013 |
| Pd(3)—O, Å | 2,018—2,046 |
| $\angle\text{O—Pd(1)—O}$, град. | 90,40; 91,71 |
| $\angle\text{O—Pd(2)—O}$, град. | 90,56; 92,65 |
| $\angle\text{O—Pd(3)—O}$, град. | 91,14; 93,64 |

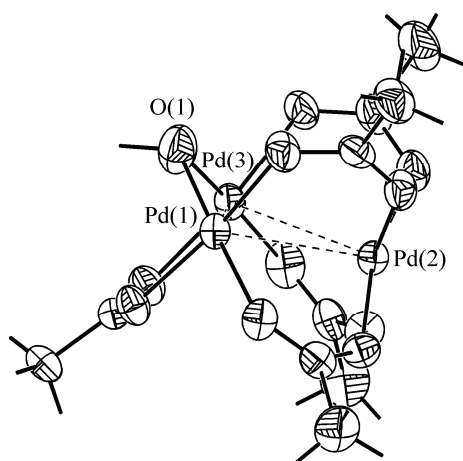
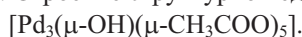


Рис. 1. Строение структурной единицы



Расстояния, Å: Pd(1)—O(1) 2,007, Pd(3)—O(1) 2,018, Pd(1)...Pd(2) 3,072, Pd(2)...Pd(3) 3,021, Pd(3)...Pd(1) 2,899

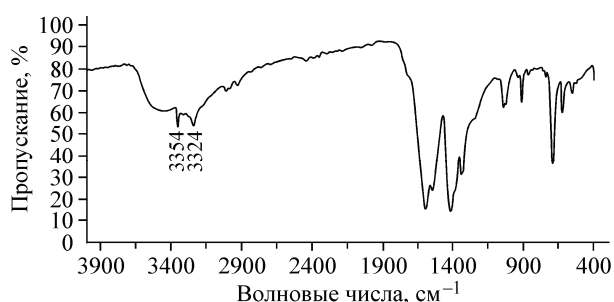


Рис. 2. ИК спектр $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$. На наличие мостиковой группы OH^- указывают две обозначенные полосы

Кристаллическая структура соединения образована из молекул трехъядерных комплексов $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$, имеющих циклическое строение (рис. 1). Такое строение подтверждается данными ИК спектроскопии (рис. 2). В спектре присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний C—O карбоксильных групп. Из-за неэквивалентности мостиковых CH_3COO^- у $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ наблюдаются две полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C—O})$ с максимумами при 1597 и 1550 cm^{-1} вместо одной 1600 cm^{-1} , как у $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ [11], а также полоса $\nu_{\text{s}}(\text{C—O})$ с максимумом при 1419 cm^{-1} [11, 12]. Уширение полос $\nu_{\text{as}}(\text{C—O})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C—O})$ также указывает на неэквивалентность лигандов CH_3COO^- , а величина разности частот $\Delta = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 1597 - 1419 = 178 \text{ cm}^{-1}$ — на их мостиковую природу [13]. Кроме того, спектр содержит полосы колебаний метильных фрагментов в CH_3COO^- при 1344 cm^{-1} [14, 15] и связей Pd—O при 692 cm^{-1} [13]. На наличие мостиковой группы OH^- указывают две полосы с максимумами около 3354 и 3324 cm^{-1} .

Координационные полиэдры атомов Pd — обычные слегка искаженные квадраты, образованные четырьмя атомами кислорода, принадлежащими в случае Pd(2) четырем анионам CH_3COO^- или трем ацетатам и OH^- в случае Pd(1) и Pd(3). В целом, можно отметить угловые искажения и нарушения геометрии координационных квадратов в сравнении с полностью симметричным $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ [16, 17]. При этом в нашем случае среднее расстояние Pd—O больше всего на 0,03 Å. Интервалы расстояний Pd—O даны в таблице и на рис. 1. Атомы Pd сдвинуты из плоскостей координационных квадратов к центру трехъядерного цикла: Pd(1) 0,041, Pd(2) 0,212 и Pd(3) 0,039 Å. Расстояния между атомами Pd (см. рис. 1) несколько короче, чем в случае $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ 3,105—3,203 Å.

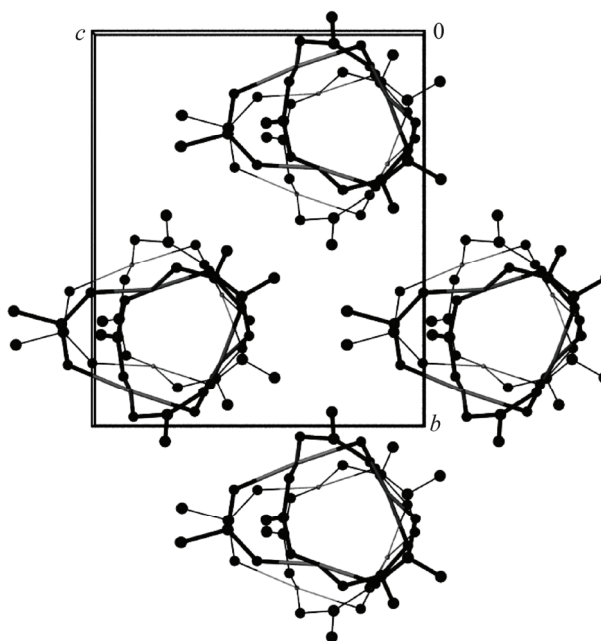


Рис. 3. Вид кристаллической структуры $[\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_5]$ в направлении оси x

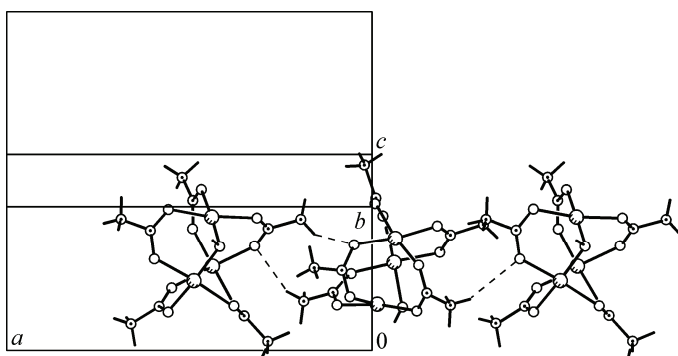


Рис. 4. Образование колонок трехъядерных комплексов в направлении оси x . Штриховыми линиями показаны наиболее короткие контакты $O \dots H \dots C$

Поиск общего мотива построения структуры проведен по методике [18], основанной на анализе индексов наиболее интенсивных дифракционных отражений. Удобнее всего проводить такой анализ по теоретической дифрактограмме (в нашем случае она достаточно хорошо соответствует экспериментальной дифрактограмме). Наиболее симметричная подрешетка была выбрана с помощью программы [19]. Она образована пересечением семейств плоскостей $\{2\ 0\ 0\}$, $\{0\ 1\ 1\}$, $\{0\ -1\ 1\}$ и построена на векторах: $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$. Узлам такой подрешетки должны соответствовать центры тяжести трехъядерных комплексов. Метрики подъячейки ($a_T = 7,85$, $b_T = c_T = 7,63$ Å, $\alpha_T = 100,3$, $\beta_T = \gamma_T = 90^\circ$) позволяют характеризовать мотив упаковки структуры как псевдогексагональный в направлении оси x . Проекция элементарной ячейки в этом направлении показана на рис. 3. Молекулы в соседних слоях ориентированы зеркально и связаны с операцией симметрии $(x, 1/4 - y, z)$. Хотя ориентация молекул в смежных слоях разная, комплексы располагаются друг над другом без сдвигов и образуют колонки (рис. 4). Наиболее короткие контакты между комплексами внутри колонок и между ними на уровне 2,7 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efimenko I.A., Podobedov R.E., Shishilov O.N., Rezinkova Y.N., Churakov A.V., Kuzmina L.G., Garbuzova I.A., Lokshin B.V. // *Inorg. Chem. Comm.* – 2011. – **14**, N 2. – P. 426 – 428.
2. Stromnova T.A., Monakhov K.Y., Cámpora J., Palma P., Carmona E., Aivarez E. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – **360**, N 15. – P. 4111 – 4116.
3. Подобедов Р.Е., Стромнова Т.А. // *Координац. химия.* – 2008. – **34**, № 10. – С. 780 – 782.
4. Lyons T.W., Sanford M.S. // *Chem. Rev.* – 2010. – **110**. – P. 1147 – 1169.
5. Shishilov O.N., Stromnova T.A., Cámpora J., Palma P., Cartes M.Á., Martínez-Prieto L.M. // *Dalton. Trans.* – 2009. – **38**, N 33. – P. 6626 – 6633.
6. Tobisu M., Ano Y., Chatani N. // *Org. Lett.* – 2009. – **11**, N 15. – P. 3250 – 3252.
7. Nosova V.M., Ustynyuk Y.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Kisin A.V., Storozhenko P.A. // *Inorg. Chem.* – 2011. – **50**, N 19. – P. 9300 – 9310.
8. 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.
9. Sheldrick M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
10. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
11. Stephenson T.A., Morehous S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Wilkinson G. // *J. Chem. Soc.* – 1965. – N 6. – P. 3632 – 3640.
12. Стоянов Е.С. // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**, № 3. – С. 440 – 446.
13. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1986.
14. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Перепелкова Т.И., Кравцова С.В., Буслаева Т.М. // *Журн. общей химии.* – 1998. – **68**, № 5. – С. 681 – 685.
15. Soptrajanova L., Soptrajanov B. // *Spectr. Lett.* – 1992. – **25**, N 7. – P. 1131 – 1139.
16. Skapski A.C., Smar M.L. // *J. Chem. Soc. D.* – 1970. – N 11. – P. 658 – 659.
17. Лялина Н.Н., Даргина С.В., Соболев А.Н., Буслаева Т.М., Ромм И.П. // *Координац. химия.* – 1993. – **19**, № 1. – С. 57 – 63.
18. Борисов С.В. // *Журн. структур. химии.* – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
19. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // *Кристаллография.* – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.