

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2 [\text{Pd}_2\text{Br}_6]$,
 $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3 [\text{PdBr}_4] [\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В.В. Шарутин[✉], В.С. Сенчурин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Из галогенида тетраорганилфосфония и дигалогенида палладия в присутствии соляной или бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с моно- и биядерными анионами: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2 [\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ (**2**) и сольват $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3 [\text{PdBr}_4] [\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проводили при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики кристалла **1** $[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NOPSCl}_3\text{Pd}]$, M 669,29; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1$; параметры ячейки: $a = 11,297(9)$, $b = 34,39(2)$, $c = 12,303(9)$ Å; $\beta = 91,18(3)$ град.; $V = 4779(6)$ Å³; размер кристалла $0,52 \times 0,31 \times 0,16$ мм; интервалы индексов отражений $-12 \leq h \leq 12$, $-36 \leq k \leq 36$, $-13 \leq l \leq 13$; всего отражений 82462; независимых отражений 12017; R_{int} 0,0293; $GOOF$ 1,085; $R_1 = 0,0520$, $wR_2 = 0,1473$; остаточная электронная плотность $2,32/-0,61$ е/Å³, **2** $[\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2]$, M 1435,04; сингония триклинная, группа симметрии $P-1$; параметры ячейки: $a = 8,952(19)$, $b = 16,34(4)$, $c = 16,63(4)$ Å; $\alpha = 89,45(10)^\circ$, $\beta = 89,70(8)^\circ$, $\gamma = 83,56(16)^\circ$; $V = 2417(9)$ Å³; размер кристалла $0,32 \times 0,32 \times 0,23$ мм; интервалы индексов отражений $-11 \leq h \leq 11$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 59198; независимых отражений 10998; R_{int} 0,1009; $GOOF$ 1,124; $R_1 = 0,1378$, $wR_2 = 0,3138$; остаточная электронная плотность $1,56/-1,94$ е/Å³, **3** $[\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{Br}_5\text{O}_2\text{P}_3\text{Pd}]$, M 1415,97; сингония ромбическая, группа симметрии $Pna2_1$; параметры ячейки: $a = 26,86(5)$, $b = 17,39(3)$, $c = 12,87(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$; $V = 6012(21)$ Å³; размер кристалла $0,58 \times 0,16 \times 0,14$ мм; интервалы индексов отражений $-35 \leq h \leq 36$, $-23 \leq k \leq 23$, $-17 \leq l \leq 17$; всего отражений 132816; независимых отражений 14848; R_{int} 0,1346; $GOOF$ 1,189; $R_1 = 0,1154$, $wR_2 = 0,2952$; остаточная электронная плотность $6,84/-3,24$ е/Å³. Атомы фосфора в трех кристаллографически независимых катионах **1** имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС $106,6(8)$ – $112,1(5)^\circ$, которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими длинами связей Р–С $[1,773(9)$ – $1,811(16)$ Å]. В трех кристаллографически независимых плоскоквадратных анионах $[\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ длины связей Pd–Cl изменяются в интервалах $2,292(3)$ – $2,318(3)$, а расстояния S–Pd $[2,229(6)$ – $2,261(2)$ Å] меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å). Цис-углы ClPdCl $[89,27(3)$ – $90,38(3)^\circ]$ практически не отличаются от теоретического значения; величины транс-углов ClPdCl $[177,49(4)$ – $178,39(4)^\circ]$ и SPdCl $[174,37(4)^\circ$ – $177,71(4)^\circ]$ сравнимы между собой. Отклонения атомов палладия от плоскостей Cl₃S незначительно и составляет $0,064$ – $0,066$ Å. Структурная организация в кристалле комплекса **1** сформирована межкатионными контактами Pd–Cl $\cdots$ H–C ($2,62$ – $2,95$ Å) и CN $\cdots$ H–C ($2,54$ – $2,75$ Å). Геометрические параметры катионов в комплексах **2** и **3** сравнимы с наблюдаемыми в комплексе **1**. В кристалле **2** присутствуют два типа кристаллографически независимых центросимметричных биядерных анионов $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, в которых атомы палладия связаны друг с другом посредством двух μ_2 -мостиковых атомов брома, причем расстояния Pd–Br_{мост} $[2,433(6)$ – $2,460(6)$ Å] несколько короче терминальных связей Pd–Br_{терм} $[2,379(6)$ – $2,399(6)$ Å]. Значения валентных углов PdBr_{мост}–Pd и Br_{терм}–PdBr_{мост} в анионе **2** составляют $85,93(13)$ – $94,12(13)^\circ$ и $90,44(18)$, $90,86(16)^\circ$ соответственно. Кристалл **3** состоит из трех типов кристаллографически независимых катионов этилтрифенилфосфония, квадратных тетрабромпалладат-анионов и бром-анионов с гидратными молекулами воды, которые посредством водородных связей Br $\cdots$ H ($2,78$ – $3,04$ Å) и Br $\cdots$ O ($3,264$ Å) структурируют кристалл в единое целое. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1898994 (**1**), 2115220 (**2**), 2177801 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: комплекс палладия(II), алкилтрифенилфосфониевый катион, диметилсульфоксидотрихлорпалладат-, гексабромдипалладат-, тетрабромпалладат-анион, бром-анион, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

Для цитирования: Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2 [\text{Pd}_2\text{Br}_6]$, $[\text{Ph}_3\text{PET}]_3 [\text{PdBr}_4] [\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 71–79. DOI: 10.14529/chem250306

Original article
DOI: 10.14529/chem250306

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF PALLADIUM COMPLEXES $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2 [\text{Pd}_2\text{Br}_6]$, AND $[\text{Ph}_3\text{PET}]_3 [\text{PdBr}_4] [\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

V.V. Sharutin[✉], V.S. Senchurin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. Ionic palladium complexes with mono- and binuclear anions $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2 [\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ (**2**), and $[\text{Ph}_3\text{PET}]_3 [\text{PdBr}_4][\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) were obtained from tetraorganylphosphonium halide and palladium dihalide in the presence of hydrochloric or hydrobromic acid. The structure of these complexes was established by X-ray diffraction analysis (XRD). XRD was performed at 293 K_a on a D8 Quest Bruker automatic four-circle diffractometer (two-coordinate CCD detector, Mo K_a radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator). Crystallographic characteristics of crystal **1** $[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NOPSCl}_3\text{Pd}]$, *M* 669.29; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁; cell parameters: *a* = 11.297(9), *b* = 34.39(2), *c* = 12.303(9) Å; β = 91.18(3)°; *V* = 4779(6) Å³; crystal size 0.52×0.31×0.16 mm; reflection index ranges $-12 \leq h \leq 12$, $-36 \leq k \leq 36$, $-13 \leq l \leq 13$; total reflections 82462; independent reflections 12017; *R*_{int} 0.0293; GOOF 1.085; *R*₁ = 0.0520, *wR*₂ = 0.1473; residual electron density 2.32/−0.61 e/Å³, **2** $[\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2]$, *M* 1435.04; triclinic syngony, symmetry group *P*−1; cell parameters: *a* = 8.952(19), *b* = 16.34(4), *c* = 16.63(4) Å; α = 89.45(10)°, β = 89.70(8)°, γ = 83.56(16)°; *V* = 2417(9) Å³; crystal size 0.32×0.32×0.23 mm; reflection index ranges $-11 \leq h \leq 11$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 21$; total reflections 59198; independent reflections 10998; *R*_{int} 0.1009; GOOF 1.124; *R*₁ = 0.1378, *wR*₂ = 0.3138; residual electron density 1.56/−1.94 e/Å³, **3** $[\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{Br}_5\text{O}_2\text{P}_3\text{Pd}]$, *M* 1415.97; orthorhombic syngony, symmetry group *Pna*21; cell parameters: *a* = 26.86(5), *b* = 17.39(3), *c* = 12.87(3) Å; α = β = γ = 90.00°; *V* = 6012(21) Å³; crystal size 0.58×0.16×0.14 mm; reflection index ranges $-35 \leq h \leq 36$, $-23 \leq k \leq 23$, $-17 \leq l \leq 17$; total reflections 132816; independent reflections 14848; *R*_{int} 0.1346; GOOF 1.189; *R*₁ = 0.1154, *wR*₂ = 0.2952; residual electron density 6.84/−3.24 e/Å³. The phosphorus atoms in three crystallographically independent cations **1** have a slightly distorted tetrahedral coordination with the CPC bond angles of 106.6(8)–112.1(5)°, which are little different from the theoretical value, and the close P–C bond lengths [1.773(9)–1.811(16) Å]. In three crystallographically independent square-planar anions $[\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$, the Pd–Cl bond lengths vary in the ranges 2.292(3)–2.318(3), while the S–Pd distances [2.229(6)–2.261(2) Å] are less than the sum of the covalent radii of the palladium and sulfur atoms (2.44 Å). The ClPdCl *cis*-angles [89.27(3)–90.38(3)°] are practically the same as the theoretical value; the ClPdCl *trans*-angles [177.49(4)°–178.39(4)°] and the SPdCl angles [174.37(4)°–177.71(4)°] are comparable. The deviations of the palladium atoms from the Cl₃S planes are insignificant and amount to 0.064–0.066 Å. The structural organization in the crystal **1** is formed by the Pd–Cl⋯H–C and CN⋯H–C interionic contacts (2.62–2.95 Å and 2.54–2.75 Å). The geometric parameters of the cations in complexes **2** and **3** are comparable with those observed in complex **1**. Crystal **2** contains two types of crystallographically independent centrosymmetric binuclear anions $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, in which the palladium atoms are linked to each other via two μ_2 -bridging bromine atoms, with the Pd–Br_{bridge} distances [2.433(6)–2.460(6) Å] being somewhat shorter than the terminal Pd–Br_{term} bonds [2.379(6)–2.399(6) Å]. The values of the PdBr_{brid}Pd and Br_{term}PdBr_{bridge} bond angles in anion **2** are 85.93(13)–94.12(13)° and 90.44(18), 90.86(16)°, respectively. Crystal **3** consists of three types of crystallographically independent ethyltriphenylphosphonium cations, square tetrabromopalladate anions and bromine anions with hydrated water molecules, which structure the crystal into a whole via the

Br...H (2.78–3.04 Å) and Br...O (3.264 Å) hydrogen bonds. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 1898994 (1), No. 2115220 (2), No. 2177801 (3); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: palladium(II) complex, alkyltriphenylphosphonium cation, dimethylsulfoxido-trichloropalladate, hexabromodipalladate, tetrabromopalladate anion, bromide anion, synthesis, structure, X-ray structural studies

For citation: Sharutin V.V., Senchurin V.S. Synthesis and structure of palladium complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$, and $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3[\text{PdBr}_4][\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 71–79. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250306

Введение

Известно, что комплексы палладия широко применяются в реакциях органического и элементорганического синтеза [1–15]. В настоящее время интенсивно изучаются структурные особенности координационных соединений палладия. Многочисленные структурно охарактеризованные ионные галогенсодержащие комплексы палладия в основном представлены моноядерными $[\text{PdHal}_4]^{2-}$ и, в меньшей степени, биядерными $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$ анионами [16]. Влияние растворителей на дизайн Pd-содержащих анионов, а также взаимных превращений анионов друг в друга в различных растворителях исследовалось в работе [17]. Ранее сообщалось о синтезе комплексов палладия с S-координированной молекулой диметилсульфоксида в моноядерных анионах $[\text{PdHal}_3(\text{dmsO-S})]^-$ [18–31].

В продолжение изучения реакций галогенидов палладия с галогенидами органилтрифенилфосфония в присутствии галоидоводородной кислоты мы получили три ионных комплекса палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ и $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3[\text{PdBr}_4][\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и исследовали их строение.

Экспериментальная часть

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

ИК-спектр комплексов записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов комплексов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker ($\text{Mo } K_\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [32]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [33], OLEX2 [34]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (No. 1898994 (1), No. 2115220 (2), No. 2177801 (3); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ (1). 0,100 г (0,36 ммоль) дихлорида палладия растворяли в избытке хлороводородной кислоты и при перемешивании прибавляли к горячему раствору 0,15 г (0,36 ммоль) хлорида 4-цианобензилтрифенилфосфония в 15 мл горячей воды. Выпавший осадок темно-коричневого цвета фильтровали и сушили, затем растворяли в 5 мл диметилсульфоксида и после испарения растворителя выделяли коричневые кристаллы комплекса 1 с т. разл. 168 °С, выход 75 %. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3055, 3019, 3003, 2918, 2882, 2230, 1605, 1585, 1506, 1483, 1437, 1416, 1315, 1113, 1024, 856, 845, 831, 752, 741, 721, 691, 561, 530, 501, 469, 446, 424. Найдено, %: С 50,26; Н 4,13. $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ONSPCl}_3\text{Pd}$. Вычислено, %: С 50,23; Н 4,04.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4]^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ (2). Получен по аналогичной методике взаимодействием бромида 4-фторбензилтрифенилфосфония с бромидом палладия (II), растворенным в избытке 48%-ной бромоводородной кислоты, с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 89 %, красно-коричневые кристаллы с т. разл. 218 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3053, 3022, 2949, 2906, 1599, 1585, 1508, 1483, 1437, 1398, 1225, 1161, 1109, 995, 843, 833, 770, 746, 689, 554, 515, 503, 480, 442. Найдено, %: С 41,80, Н 3,01. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2$. Вычислено, %: С 41,84, Н 2,93.

$[\text{Ph}_3\text{PEt}]^+[\text{PdBr}_4]^{2-}[\text{Br}]^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (3). Красно-коричневые кристаллы **3** получали аналогично (81 %, т. разл. 234 °С). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3503, 3404, 3092, 3075, 3053, 3036, 3007, 2982, 2928, 2899, 1585, 1483, 1437, 1115, 1030, 995, 754, 741, 726, 689, 532, 511, 478, 451. Найдено, %: С 50,80, Н 4,59. $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{P}_3\text{Br}_5\text{Pd}$. Вычислено, %: С 50,89, Н 4,52.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1–3

Параметр	1	2	3
Формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NOPSCl}_3\text{Pd}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2$	$\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{Br}_5\text{O}_2\text{P}_3\text{Pd}$
<i>M</i>	669,29	1435,04	1415,97
<i>T</i> , К	293	293	293
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Ромбическая
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	11,297(9)	8,952(19)	26,86(5)
<i>b</i> , Å	34,39(2)	16,34(4)	17,39(3)
<i>c</i> , Å	12,303(9)	16,63(4)	12,87(3)
α , град.	90,00	89,45(10)	90,00
β , град.	91,18(3)	89,70(8)	90,00
γ , град.	90,00	83,56(16)	90,00
<i>V</i> , Å ³	4779(6)	2417(9)	6012(21)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	0,930	1,972	1,565
μ , мм ⁻¹	0,647	5,812	3,752
<i>F</i> (000)	1352,0	1384,0	2824,0
Размер кристалла, мм	0,52 × 0,31 × 0,16	0,32 × 0,32 × 0,23	0,58 × 0,16 × 0,14
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,78–44,58	5,98–57,46	5,58–56,64
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-36 \leq k \leq 36$, $-13 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 12$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 21$	$-35 \leq h \leq 35$, $-23 \leq k \leq 23$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	82462	59198	132816
Независимых отражений	12017	10998	14848
<i>R</i> _{int}	0,0293	0,1009	0,1346
Переменных уточнения	979	559	654
<i>GOOF</i>	1,085	1,124	1,189
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0520, <i>wR</i> ₂ = 0,1489	<i>R</i> ₁ = 0,1378, <i>wR</i> ₂ = 0,3138	<i>R</i> ₁ = 0,1154, <i>wR</i> ₂ = 0,2952
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0532, <i>wR</i> ₂ = 0,1489	<i>R</i> ₁ = 0,1958, <i>wR</i> ₂ = 0,3377	<i>R</i> ₁ = 0,1704, <i>wR</i> ₂ = 0,3415
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	2,32/–0,61	1,56/–1,94	6,84/–3,24

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 1–3

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Pd(1)–S(1)	2,261(4)	S(1)Pd(1)Cl(2)	177,73(15)
Pd (1)–Cl(2)	2,306(4)	S(1)Pd(1)Cl(1)	91,51(13)
Pd (1)–Cl(1)	2,306(3)	S(1)Pd(1)Cl(3)	89,69(17)
Pd (1)–Cl(3)	2,310(5)	Cl(2)Pd(1)Cl(1)	89,62(13)

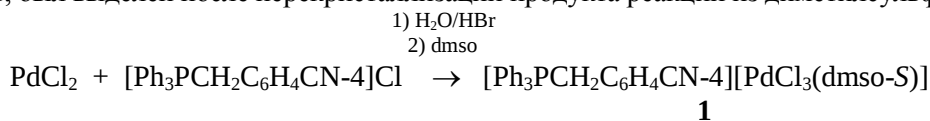
Окончание табл. 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
S(1)–O(1)	1,416(12)	Cl(2)Pd(1)Cl(3)	89,26(18)
S(1)–C(8)	1,79(2)	Cl(1)Pd(1)Cl(3)	177,48(17)
S(1)–C(7)	1,565(19)	C(11)P(1)C(21)	110,0(4)
P(1)–C(11)	1,789(9)	C(11)P(1)C(37)	110,4(4)
P(1)–C(1)	1,773(9)	C(1)P(1)C(11)	109,6(4)
P(1)–C(21)	1,810(9)	C(1)P(1)C(37)	110,9(4)
P(1)–C(37)	1,810(9)	C(37)P(1)C(21)	106,4(4)
2			
Pd (1)–Br(1)	2,439(6)	Br(1)Pd(1)Br(1 ¹)	85,88(13)
Pd (1)–Br(1 ¹)	2,460(6)	Br(2)Pd(1)Br(1)	92,80(16)
Pd(1)–Br(2)	2,408(6)	Br(2)Pd(1)Br(1 ¹)	178,56(15)
Pd(1)–Br(3)	2,379(6)	Br(3)Pd(1)Br(1)	176,47(15)
Br(1)–Pd(1 ¹)	2,460(6)	Br(3)Pd(1)Br(1 ¹)	90,86(16)
Pd(2)–Br(4)	2,433(6)	Br(3)Pd(1)Br(2)	90,44(18)
Pd(2)–Br(4 ²)	2,450(6)	Pd(1)Br(1)Pd(1 ¹)	94,12(13)
Pd(2)–Br(6)	2,381(6)	Br(4)Pd(2)Br(4 ²)	85,93(13)
Pd(2)–Br(5)	2,399(6)	Br(6)Pd(2)Br(4 ²)	90,76(16)
Br(4)–Pd(2 ²)	2,450(6)	Br(6)Pd(2)Br(4)	176,54(15)
P(1)–C(37)	1,767(18)	Br(6)Pd(2)Br(5)	90,78(17)
P(1)–C(21)	1,777(17)	Br(5)Pd(2)Br(4)	92,51(15)
P(1)–C(11)	1,769(16)	Br(5)Pd(2)Br(4 ²)	178,23(14)
P(1)–C(1)	1,801(17)	Pd(2)Br(4)Pd(2 ²)	94,07(13)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, –y, –z; ² –x, 1–y, 1–z;			
3			
Pd (1)–Br(4)	2,483(4)	Br(3)Pd(1)Br(4)	90,31(18)
Pd (1)–Br(3)	2,444(4)	Br(3)Pd(1)Br(1)	179,10(6)
Pd(1)–Br(1)	2,469(4)	Br(1)Pd(1)Br(4)	89,76(19)
Pd(1)–Br(2)	2,442(4)	Br(2)Pd(1)Br(4)	176,47(6)
P(1)–C(11)	1,795(11)	Br(2)Pd(1)Br(3)	89,38(19)
P(1)–C(7)	1,769(11)	Br(2)Pd(1)Br(1)	90,60(18)
P(1)–C(1)	1,795(11)	C(11)P(1)C(1)	112,1(5)
P(1)–C(21)	1,784(10)	C(7)P(1)C(11)	110,9(5)
P(2)–C(9)	1,823(11)	C(7)P(1)C(1)	104,1(5)
P(2)–C(51)	1,799(11)	C(7)P(1)C(21)	111,7(5)
P(2)–C(31)	1,794(10)	C(21)P(1)C(11)	107,9(5)
P(2)–C(41)	1,799(12)	C(21)P(1)C(1)	110,2(5)
P(3)–C(17)	1,792(11)	C(51)P(2)C(9)	106,9(5)
P(3)–C(71)	1,808(11)	C(51)P(2)C(41)	112,1(5)

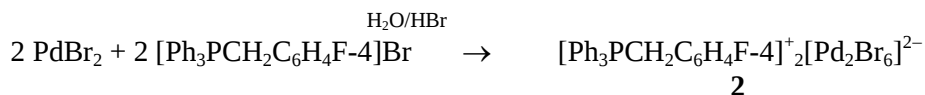
Обсуждение результатов

Известно, что взаимодействие дигалогенида палладия с галоидоводородной кислотой и галогенидом органилтрифенилфосфония в водном растворе приводило к образованию красно-коричневого мелкодисперсного осадка комплекса палладия, который после перекристаллизации из диметилсульфоксида содержал моноядерные анионы $[\text{Hal}_3\text{Pd}(\text{dmsO})]$; при перекристаллизации же остатка из ацетонитрила имело место образование комплексов палладия с анионом $[\text{PdHal}_4]^{2-}$ [17–23]. В растворе диметилформамида образуются также ионные комплексы, содержащие биядерные анионы [19]. В продолжение исследования реакций дигалогенида палладия с галогенидами органилтрифенилфосфония в присутствии галоидоводородной кислоты, мы синтезировали три ионных комплекса палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ и $[\text{Ph}_3\text{PEt}_3][\text{PdBr}_4][\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и исследовали их строение.

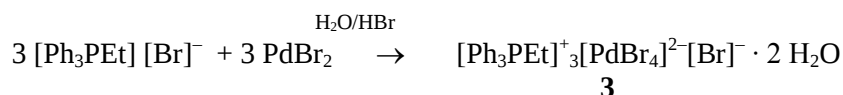
Комплексы **1–3** получали из эквимольных количеств исходных реагентов. Так, комплекс **1**, как и ожидалось, был выделен после перекристаллизации продукта реакции из диметилсульфоксида:



Комплекс **2** синтезировали из эквимольных количеств бромида 4-фторбензилтрифенилфосфония и бромида палладия (II), растворенным в избытке 48%-ной бромоводородной кислоты. Перекристаллизация осадка коричневого цвета из ацетонитрила привела к образованию комплекса **2** с выходом 89 %.



Однако реакция бромида этилтрифенилфосфония с дибромидом палладия, проведенная в аналогичных условиях, сопровождалась образованием гидрата комплекса, в состав которого вошли два типа анионов:



В ИК-спектре комплекса **1** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1440–1435 и 997–995 см^{-1} , которые характеризуют валентные колебания связи P-C_{Ph} [35]. Наблюдаемое смещение полос поглощения связи S=O (1117–1111 см^{-1}) в коротковолновую область по сравнению с несвязанным диметилсульфоксидом (1055 см^{-1}) характерно для подобных комплексов с *S*-координированным ДМСО [36].

По данным РСА, кристалл комплекса **1** состоит из трех типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов органилтрифенилфосфония и мооядерных квадратных анионов (рис. 1).

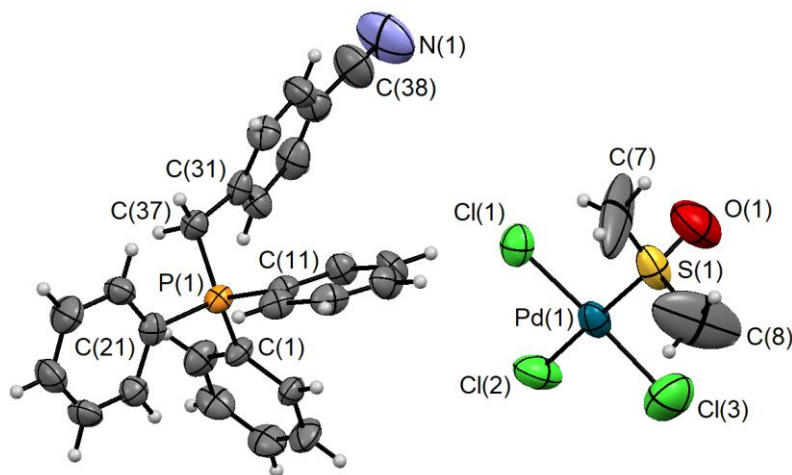


Рис. 1. Строение одной из трех ионных пар комплекса **1**

Атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами CPC 106,6(4)–111,5(4)°, которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими длинами связей P-C [1,773(9)–1,810(9) Å]. В плоскоквадратных анионах $[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^-$ длины связей Pd-Cl изменяются в интервалах 2,291(3)–2,318(3) Å, а расстояния S-Pd [2,229(3)–2,230(2) Å] меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,44 Å [37]). *цис*-Углы ClPdCl [89,26(18)°–89,66(11)°] практически не отличаются от теоретического значения (90°); значения *транс*-углов ClPdCl и SPdCl сравнимы между собой и составляют

177,48(11)°–178,37(11)° и 174,36(9)°–177,73(15)°. В анионах комплекса **1** отклонение атома палладия от плоскости Cl_3S незначительно (0,064–0,066 Å). Структурная организация в кристалле **1** сформирована межмолекулярными контактами $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$ 2,54–2,73 Å и $\text{Pd}-\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ 2,66–2,95 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и водорода (2,65 Å), а также хлора и водорода (2,85 Å) [38].

Кристалл комплекса **2** состоит из двух типов кристаллографически независимых катионов 4-фторбензилтрифенилфосфония и centrosymmetricheskikh бинарных анионов $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, в которых атомы палладия связаны друг с другом посредством двух μ_2 -мостиковых атомов брома (рис. 2).

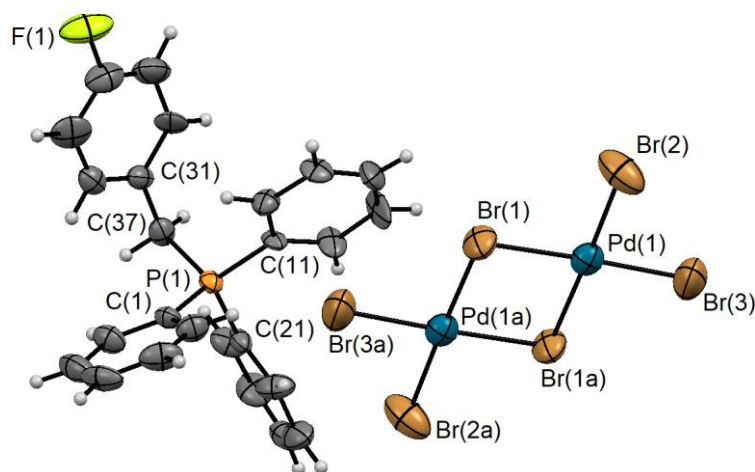


Рис. 2. Строение комплекса 2. Показан один из двух типов кристаллографически независимых катионов

Геометрия тетраэдрических катионов 4-фторбензилтрифенилфосфония обычная (табл. 2). В плоских анионах $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ комплекса **2** терминальные длины связей $\text{Pd}-\text{Br}_{\text{терм}}$ [2,379(6)–2,408(6) Å] более прочные, чем мостиковые связи $\text{Pd}-\text{Br}_{\text{мост}}$ [2,433(6)–2,460(6) Å], что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров (2,59 Å [37]). Цис-углы $\text{Br}_{\text{терм}}\text{PdBr}_{\text{терм}}$ [90,44(18)°, 90,86(16)°] практически не отличаются от теоретического значения (90°); значения транс-углов BrPdBr и SPdBr сравнимы между собой и составляют 176,49(15)°–178,55(15)°. Структурная организация в кристалле **2** сформирована межмолекулярными контактами $\text{Br}\cdots\text{H}-\text{C}$ 2,78–3,05 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов брома и водорода (3,48 Å) [38].

Кристалл **3** состоит из трех тетраэдрических кристаллографически независимых катионов этилтрифенилфосфония, одного аниона $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, бром-аниона и двух молекул сольватной воды (рис. 3).

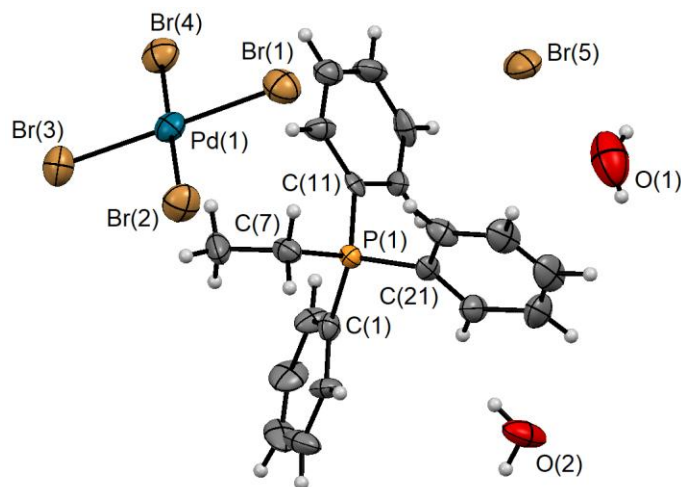


Рис. 3. Строение комплекса 3. Показан один из трех типов кристаллографически независимых катионов

Геометрия катионов этилтрифенилфосфония обычная, в centrosymmetric квадратном анионе выход атома палладия из плоскости Br_4 составляет 0,028 Å, а длины связей Pd–Br близки между собой [2,444(4)–2,483(4) Å] и несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров. *Цис*- и *транс*-углы BrPdBr [89,38(19)–90,60(18)° и 176,47(6), 179,10(6)° близки к идеальным значениям. В кристалле 3 наблюдаются опорные контакты между атомами водорода воды и органических заместителей с атомами брома (2,35–3,03 Å).

Выводы

Взаимодействие дигалогенида палладия с галоидоводородной кислотой и галогенидом этилтрифенилфосфония в водном растворе приводило к образованию красно-коричневого мелко-дисперсного осадка комплексов палладия, которые после перекристаллизации из диметилсульфоксида превращались в $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}][\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]$, при перекристаллизации же остатка из ацетонитрила имело место образование комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ и гидрата комплекса $[\text{Ph}_3\text{PEt}]^+{}_3[\text{PdBr}_4]^{2-}[\text{Br}]^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Строение комплексов доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Meyer D., Taige M.A., Zeller A. et al. // *Organometallics*. 2009. V. 28, № 7. P. 2142. DOI: 10.1021/om8009238
2. Gardiner M.G., Ho C.C., McGuinness D.S. et al. // *Austr. J. Chem.* 2020, V. 73. P. 1158. DOI: 10.1071/CH20194
3. Gacal E., Denizalti S., Kinal A. et al. // *Tetrahedron*. 2018. V. 74, No 47. P. 6829. DOI: 10.1016/j.tet.2018.10.003
4. Mansour W., Fettouhi M., El Ali B. // *ACS Omega*. 2020. V. 5, No 50. P. 32515. DOI: 10.1021/acsomega.0c04706
5. Mansour W., Suleiman R., Fettouhi M. et al. // *ACS Omega*. 2020. V. 5, No 50. P. 23687. DOI: 10.1021/acsomega.0c02413
6. Trofimov B.A., Vasilevsky S.F., Gusarova N.K. et al. // *Mendeleev Commun.* 2008. V. 18, No 6. P. 318. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.11.010
7. Bykov M.V., Abramov Z.D., Orlov T.S. et al. // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62, No 8. P. 1218. DOI: 10.1134/S0022476621080072
8. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K. et al. // *Tetrahedron*. 2016. V. 72, No 4. P. 443. DOI: 10.1016/j.tet.2015.11.009
9. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 86. P. 94. DOI: 10.1016/j.inoche.2017.09.008
10. Adamson A., Budiman Y.P., Mkhali I. et al. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 466. DOI: 10.1134/S0022476620030130
11. Wolfe M.M.W., Shanahan J.P., Kampf J.W. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142, No 43. P. 18698. DOI: 10.1021/jacs.0c09505
12. Mori M., Sunatsuki Y., Suzuki T. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59, No 24. P. 18225. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02706
13. Behnia A., Fard M.A., Blacquiere J.M. et al. // *Organometallics*. 2020. V. 39, No 22. P. 4037. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00615
14. Materne K., Braun-Cula B., Herwig C. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2017. V. 23. P. 11797. DOI: 10.1002/chem.201703489
15. Lin T.-P., Ke I.-Sh., Gabbai F.P. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 4985. DOI: 10.1002/anie.201200854
16. Cambridge Crystallographic Data Center. 2024. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87, № 1. С. 128. EDN: YIXRNJ
18. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 5. С. 616. EDN: PYSJFN

19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 7. С. 430. EDN: TUCJVX
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 2. С. 11. EDN: RRHZSI
21. Ярыгина Д.М., Баталов А.Е., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem180306
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 6. С. 712. DOI: 10.7868/S0044457X18060089
23. Денисов М.С., Дмитриев М.В., Ерошенко Д.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64, № 1. С. 38. DOI: 10.1134/S0044457X19010057
24. Gupta A., Deka R., Butcher R.J. et al. // Acta Cryst. 2020. V. E76. P. 1520. DOI: 10.1107/S2056989020011482
25. Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. P. 1751. DOI: 10.1039/A800602D
26. Geary W.J., Mason N.J., Nixon L.A. et al. // Chem. Commun. 1980. No 22. P. 1064. DOI: 10.1039/c39800001064
27. Schroeter F., Soellner J., Strassner T. // Chem.-Eur. J. 2019. V. 25. P. 2527. DOI: 10.1002/chem.201804431
28. Lang C., Pahnke K., Kiefer C. et al. // Polym. Chem. 2013. V. 4, Iss. 21. P. 5456. DOI: 10.1039/C3PY00648D
29. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2011. № 33 (250). С. 37. EDN: OJSELN
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 7. С. 1152. EDN: CSPUCR
31. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 52. DOI: 10.14529/chem220206
32. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
33. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009, V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
35. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
36. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений: учебное пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1985. С. 162.
37. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
38. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Сенчуринов Владислав Станиславович – доктор химических наук, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senchurinvs@susu.ru

Статья поступила в редакцию 31 марта 2025 г.

The article was submitted 31 March 2025.