

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Южно-Уральский государственный университет**  
**(национальный исследовательский университет)»**  
**Институт естественных и точных наук**  
**Факультет Химический**  
**Кафедра Теоретической и прикладной химии**

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

Рецензент, к.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ В.А. Сычёв

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ О.К. Шаругина

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Влияние природы растворителя на дизайн палладий-,галогенсодержащих**  
**анионов**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**ЮУрГУ – 04.04.01. 2017. 133-748. ВКР**

Руководитель, к.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ / В.С. Сенчурин/

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Автор студент группы ЕТ-241

\_\_\_\_\_ / И.А. Ильченко/

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Нормоконтролер, д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ / Д.Г. Ким/

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Челябинск 2017**

## РЕФЕРАТ

Ильченко И.А. Влияние природы растворителя на дизайн палладий-,галогенсодержащих анионов – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ - 241, 2017. – 61 с., 29 ил., 16 табл., библиогр. список – 43 наим., 2 прил.

Дибромид палладия, бромистоводородная кислота, тетрабромопалладат(II) трифенил(циклопропил)фосфония, тетрабромопалладат(II) триэтилен-*бис*-трифенилфосфония, гексабромодипалладат(II) трифенил(циклопропил)фосфония, сольват гексабромодипалладат(II) триэтилен-*бис*-трифенилфосфония, трибromo(диметилсульфоксидо)палладат(II) трифенил(циклопропил)фосфония, диметилсульфоксидотрибromoпалладат трифенил(циклогексил)фосфония, сольват трибromo(диметилсульфоксидо)палладат 1,2-винилен-*бис*-трифенилфосфония, синтез, рентгеноструктурный анализ, строение.

Объектами исследования являются комплексы с моноядерными анионами типа:  $[PdBr_4]^{2-}$  и  $[PdBr_3(R_2S=O-S)]^-$ , R=Me, Et и комплексы с биядерными анионами  $[Pd_2Br_6]^{2-}$ , полученные при взаимодействии тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидами трифенилорганилфосфония с последующей перекристаллизацией из различных растворителей.

Цель работы – синтез ионных бромосодержащих комплексов палладия(II) с фосфониевыми катионами, изучение влияния растворителя на структуру аниона, идентификация полученных соединений методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- проведен литературный обзор по проблеме исследования;
- проведён синтез бромосодержащих комплексов палладия(II) с фосфониевыми катионами;
- проведена перекристаллизация полученных соединений из различных растворителей;
- изучены особенности строения полученных комплексов;
- установлены структуры 9 соединений методом РСА.

Область применения – полученные данные могут применяться для дальнейшего изучения реакционной способности и практического применения синтезированных комплексов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Методы синтеза и особенности строения аммониевых, фосфониевых и стибониевых комплексов палладия с моно- и биядерными бромосодержащими анионами.....	9
1.1.1 Ионные комплексы палладия с моноядерными анионами $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ .....	9
1.1.2 Ионные комплексы палладия с моноядерными галогенсодержащими анионами типа $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$ , где L – нейтральная молекула.....	14
1.1.3. Ионные комплексы палладия с моноядерными хлорсодержащими анионами типа $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$ .....	16
1.1.4. Комплексы палладия с моноядерными галогенсодержащими анионами типа $[\text{PdHal}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$ .....	20
1.1.5. Ионные комплексы палладия с биядерными галогенсодержащими анионами типа $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$ .....	21
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	27
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	42
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	43
АВСТРАКТ.....	47
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Данные рентгеноструктурного анализа.....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ИК-спектры полученных комплексов.....	57

## ВВЕДЕНИЕ

Комплексы палладия находят применение в качестве катализаторов химических процессов. В то же время достаточно хорошо изученными являются ионные комплексы с разнообразными азотсодержащими катионами. Бромосодержащие комплексы палладия с фосфониевыми катионами практически не изучались. Поэтому основными целями дипломной работы были обозначены синтез новых ионных бромосодержащих комплексов палладия(II) и установление факторов влияющих на дизайн анионов.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1) проанализировать научные публикации, посвященные проблеме исследования;

2) провести реакции бромида трифенил(циклопропил)фосфония, дибромида триметилен-*бис*-трифенилфосфония, бромида трифенил(циклогексил)фосфония, дибромида 1,2-винилен-*бис*-трифенилфосфония с бромидом палладия(II) в избытке бромоводородной кислоты;

3) провести перекристаллизацию полученных комплексов из ацетонитрила, диметилформамида, диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида;

4) установить структуры синтезированных соединений методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

### ***Научная новизна и практическая значимость работы.***

1) Впервые получены комплексы палладия с фосфониевыми катионами и анионами различного строения:  $[PdBr_4]^{2-}$ ,  $[Pd_2Br_6]^{2-}$  и  $[PdBr_3(R_2S=O-S)]^-$ , R=Me, Et.

На примере фосфониевых бромосодержащих комплексов палладия изучено влияние растворителей (воды, ацетонитрила, диметилформамида, диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида) на структуру аниона. Установлено, что перекристаллизация из ацетонитрила не приводит к изменению структуры аниона. При перекристаллизация из диметилформамида в растворе устанавливается динамическое равновесие между моноядерной и биядерной формами палладиевых комплексов. Перекристаллизация из диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида сопровождается реакцией лигандного обмена аниона брома на молекулу растворителя.

**Объем и структура работы.** Дипломная работа изложена на 61 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, библиографического списка и приложений. Библиографический список включает 43 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Литературный обзор посвящен рассмотрению основных методов синтеза и особенностей строения ионных галогенсодержащих комплексов палладия(II) с аммониевыми, фосфониевыми и стибониевыми катионами.

В главе обсуждения результатов приведены реакции образования комплексов, проведён анализ данных рентгеноструктурных исследований полученных соединений.

В экспериментальной части описаны подробные методики реакций бромидов тетраорганилфосфония с бромидом палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты, а также физико-химические характеристики полученных соединений.

По результатам экспериментальной работы опубликованы три статьи:

«Синтез и строение комплексов палладия:  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ » в журнале «Координационная химия»; «Синтез и строение комплекса палладия  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$ » в журнале «Вестник ЮУрГУ. Серия Химия»; «Синтез и строение комплексов палладия  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Pd}_2\text{Br}_6]\cdot\text{DMF}$  и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]_2$  в журнале «Общей химии».

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены основные методы синтеза и особенности строения ионных галогенсодержащих комплексов палладия(II) с аммониевыми, фосфониевыми и стибониевыми катионами. Все рассматриваемые комплексы мы классифицировали в зависимости от строения аниона на моноядерные типа  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$ , где L – монодентантный лиганд или молекула растворителя и биядерные типа  $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$ .

Основными методами синтеза моно- и биядерных галогенсодержащих комплексов палладия с анионом  $[\text{PdHal}_4]^{2-}$  и  $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$  являются взаимодействие соответствующего галогенида палладия(II) с аммониевыми (амином), фосфониевыми или стибониевыми солями в растворителе с высокой растворяющей способностью, типа диметилсульфоксида, либо в присутствии кислоты. В свою очередь моноядерные анионы  $[\text{PdHal}_4]^{2-}$  способны вступать в реакцию лигандного обмена с разнообразными реагентами или молекулами растворителя сопровождающуюся замещением галогенид аниона нейтральной молекулой и образованием однозарядных анионов типа  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$ .

### 1.1 Методы синтеза и особенности строения аммониевых, фосфониевых и стибониевых комплексов палладия с моно- и биядерными бромосодержащими анионами

#### 1.1.1 Ионные комплексы палладия с моноядерными анионами $[\text{PdBr}_4]^{2-}$

В поисковых базах Science Finder [1] и The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [2] приводятся данные о 35 комплексах палладия с моноядерным анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ .

Взаимодействием бромида палладия(II) с теофиллином в присутствии бромистоводородной кислоты Salas впервые синтезировал моноядерный комплекс, показанный на рисунке 1, с анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  по схеме 1.1 [3].

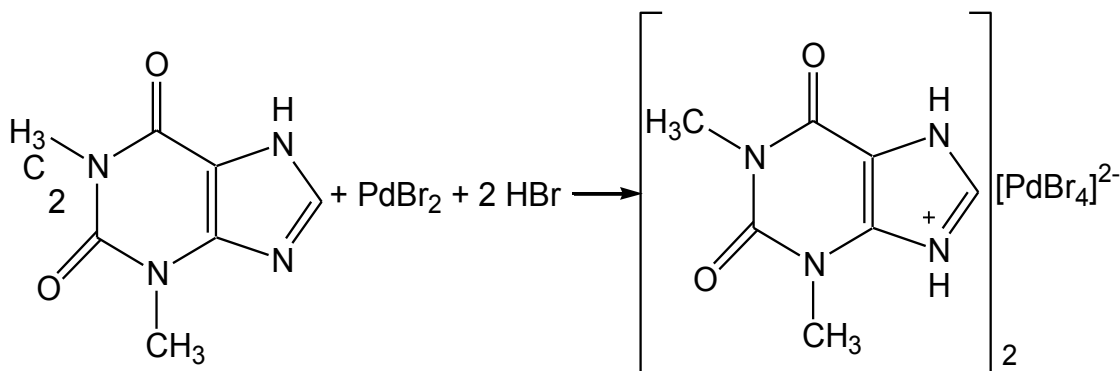


Схема 1.1

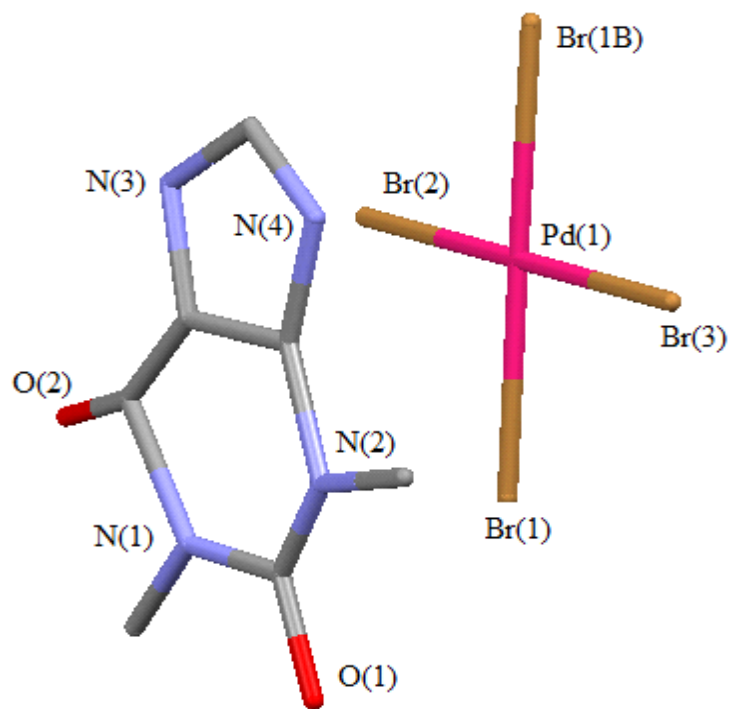


Рисунок 1.1 – Строение комплекса  $[RH]_2^+[PdBr_4]^{2-}$  (RH – протонированный теofilлин)

Ряд алкилпиридиниевых комплексов общей формулы  $[Py(CH_2)_nPy]_2[PdBr_4]$  (где  $n = 12, 14, 16, 18$ ) получены с высокими выходами *Neve* взаимодействием бромида палладия(II) с N-алкилпиридинийбромидами в ацетонитриле (схема 1.2)

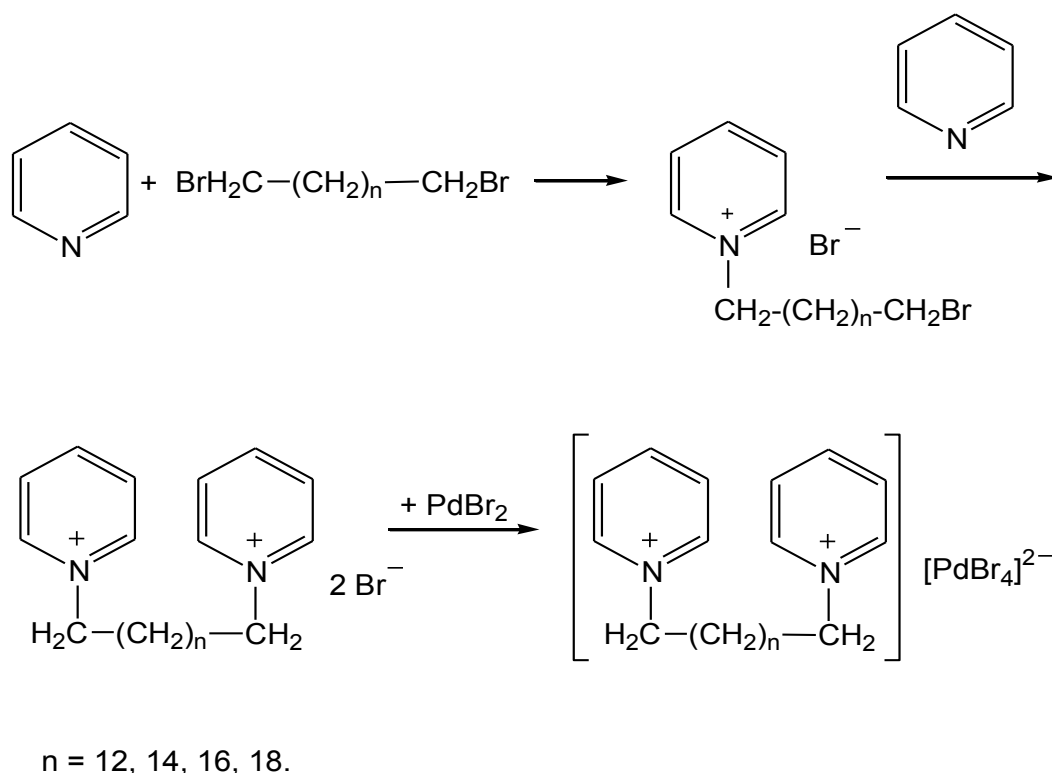


Схема 1.2

Структура двух комплексов установлена методом РСА [4].

Провели аналогичную реакцию (схема 1.3) с участием 6-бромгексановой кислоты:

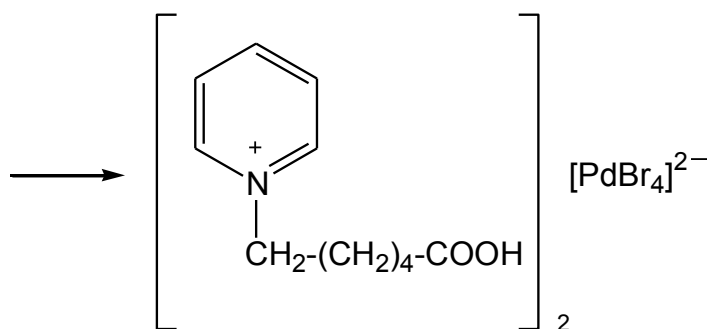
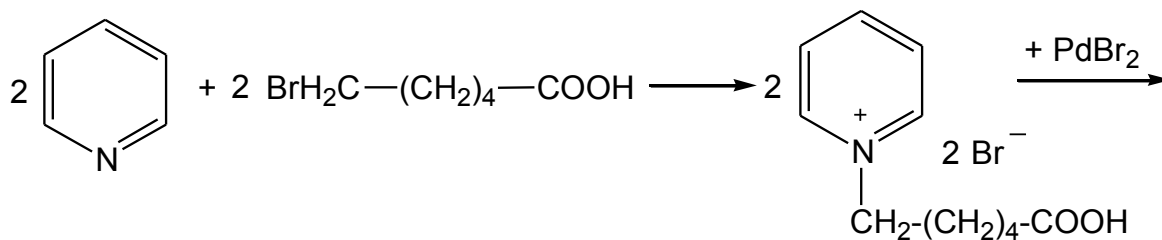


Схема 1.3

Выход палладиевого комплекса  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}]_2[\text{PdBr}_4]$ , также охарактеризованного методом РСА, составил 93 % [5].

В реакции бромида палладия с аминами (схема 1.4) в качестве донора протонов Гасановым была использована муравьиная кислота [6]:

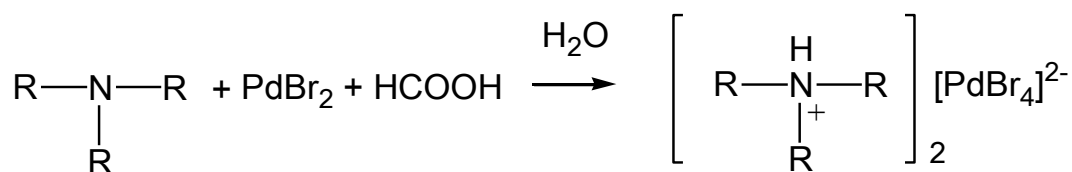


Схема 1.4

Взаимодействием водного раствора *цис, транс*-1,3,5-триаминоциклогексана·3HBr с бромидом палладия(II) был получен  $[\text{Pd}(\text{LH})\text{Br}_2]_2[\text{PdBr}_4]$  (где L – *цис, транс*-1,3,5-триаминоциклогексан). Выход продукта составил 40 %. Структура комплекса установлена на основе данных РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопии [7].

Chong-Min Zhong синтезировал тетрабромопалладат(II) *бис*-(1-н-бутил-3-метилимидазолия) реакцией бромида *бис*-(1-н-бутил-3-метилимидазола) с бромидом палладия в ацетонитриле (схема 1.5) [8].



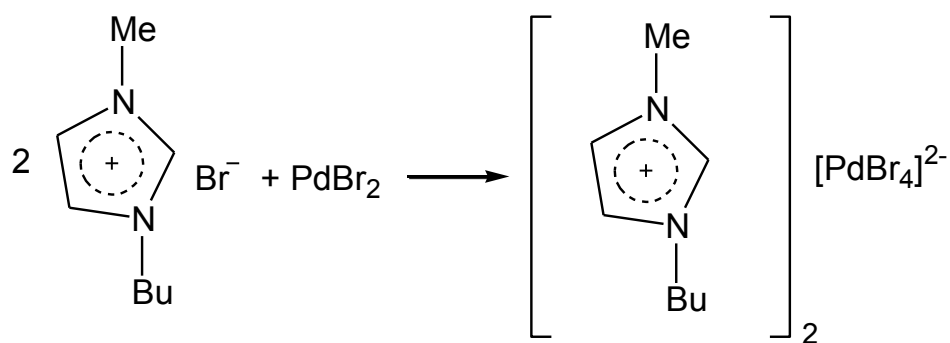


Схема 1.5

Tusek-Bozic осуществил реакцию моноэтил 8-хинолилметилфосфоната натрия с бромидом палладия(II) растворенном в бромоводородной кислоте (схема 1.6).

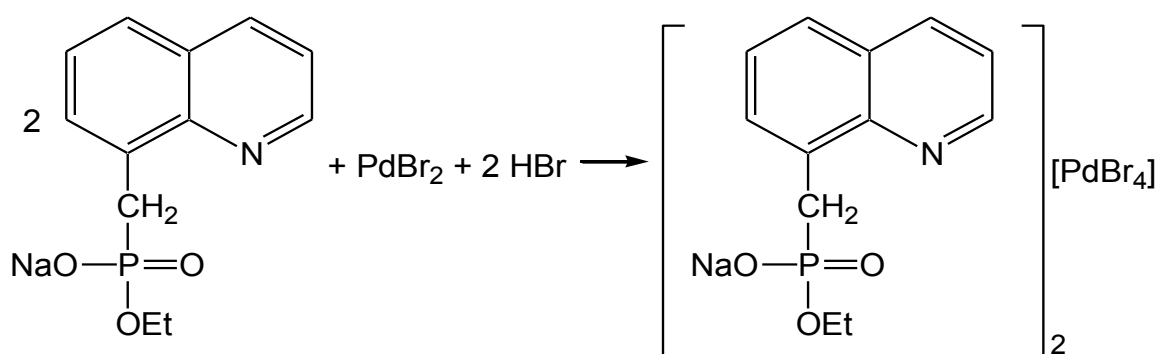


Схема 1.6

Выход продукта составил 80 %. Комплекс охарактеризован методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии [9].

Barrios-Landeros получил тетрабромопалладат(II) *трис-трет*-бутилфосфония (схема 1.7) взаимодействием бромид *трис-трет*-бутилфосфония с бромидом палладия(II) в смеси тетрагидрофуран/ацетонитрил при комнатной температуре:

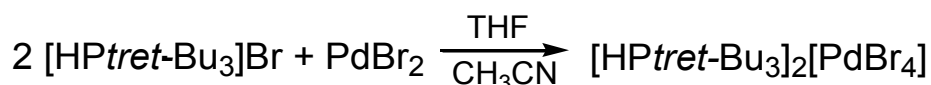


Схема 1.7

Выход продукта составил 87 %. Структура охарактеризована с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии [10].

Mantas-Oktem установил, что под действием морфолина биядерный комплекс палладия трансформируется в мооядерный по схеме 1.8.

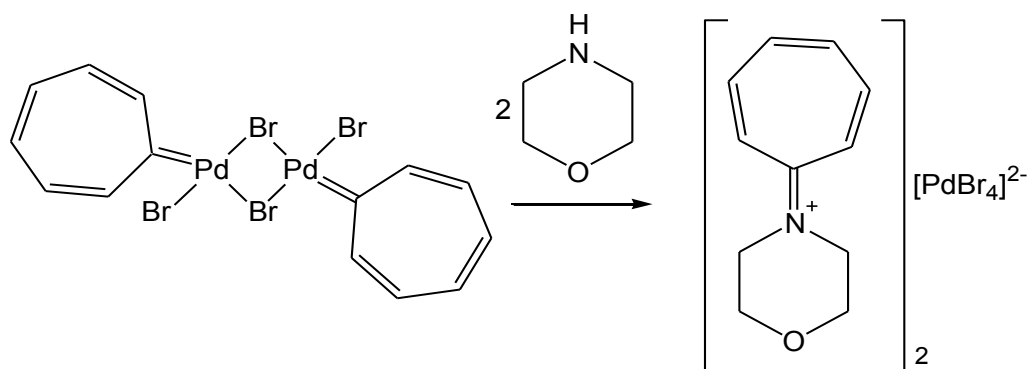


Схема 1.8

Выход продукта реакции составил 92 %, структура доказана методом РСА [11].

Используя в качестве исходного палладийсодержащего реагента бис-4-цианофенилдибромидпалладия  $[\text{PdBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$  взаимодействием с дибромидом 1,5-бис-(1-(4-метоксифенил)имидазол-1-ил)пентана Trivedi осуществил реакцию лигандного обмена двух цианофенильных лигандов в исходном палладиевом комплексе на бромид анионы (схема 1.9).

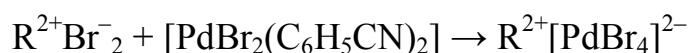


Схема 1.9

R = 1,5-бис-(1-(4-цианофенил)имидазол-1-ил)пентил (80 %);  
1,5-бис-(1-(4-метоксифенил)имидазол-1-ил)пентил (75 %) [12].

В структурно охарактеризованных моноядерных комплексах палладия атомы азота, фосфора и сурьмы имеют практически неискаженную тетраэдрическую конфигурацию с валентными углами СЭС ( $\Theta - \text{N}, \text{P}, \text{Sb}$ ) близкими к  $109^\circ$ . В плоскокватратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  длины связей Pd–Br изменяются в интервале 2,410 – 2,445 Å, что близко к сумме ковалентных радиусов атомов палладия и брома (2,5 Å) [13]. Основные геометрические параметры анионов  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Длины связей и валентные углы ионных бромсодержащих комплексов палладия с анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  идентифицированные методом РСА

Формула	Длины связей Pd–Br, Å	Валентные <i>цис</i> -углы Br–Pd–Br, °	Ссылки
$[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]_2[\text{PdBr}_4]$	2,412 – 2,441	89,66 – 90,34	[3]
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}]_2[\text{PdBr}_4]$	2,419 – 2,436	89,43 – 90,57	[4]
$[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2][\text{PdBr}_4]$	2,430 – 2,435	89,86 – 90,14	[4]
$[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_2][\text{PdBr}_4]$	2,437 – 2,449	89,50 – 90,50	[5]

Окончание таблицы 1.1

$[\text{Pd}(\text{LH})\text{Br}_2]_2[\text{PdBr}_4]$	2,435 – 2,441	89,02 – 90,98	[7]
$[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]_2[\text{PdBr}_4]$	2,248 – 2,441	89,50 – 90,67	[8]
$[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}]_2[\text{PdBr}_4]$	2,446 – 2,450	89,51 – 90,49	[11]
$[\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2][\text{PdBr}_4]$	2,410 – 2,445	88,63 – 91,39	[12]

### 1.1.2 Ионные комплексы палладия с моноядерными галогенсодержащими анионами типа $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$ , где L – нейтральная молекула

Структурное разнообразие комплексов палладия с анионом  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$  определяется природой лиганда L. В качестве такового выступают молекулы диметилсульфоксида, трифенилфосфина,  $\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , CO. В Science Finder и CCDC приведены данные о 17 комплексах палладия с анионом  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$  [1].

Vardi осуществил реакцию (схема 1.10), в которой происходит обмена хлора и трифенилфосфинового лиганда в результате нагревания *транс*-бис-трифенилфосфинпалладийдихлорида с 4-хлорбутаном-2 в абсолютном этаноле:

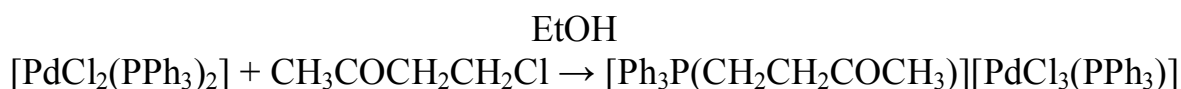


Схема 1.10

Комплекс аналогичного строения, показанный на рисунке 1.2, удалось получить путем расщепления димера  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$  под действием двух эквивалентов хлорида трифенилбутанон-2-илфосфония в этиловом спирте по схеме 1.11 [14].

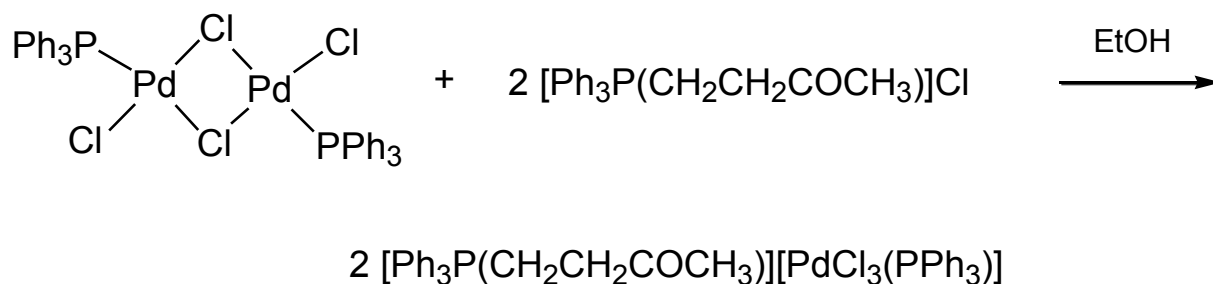


Схема 1.11

Аналогичную трансформацию биядерного аниона  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  в моноядерный  $[\text{PdBr}_3(\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN})]$  под действием  $\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  наблюдал Kelly. В моноядерном комплексе  $[\text{PPh}_4][\text{PdBr}_3(\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN})]$  нейтральный лиганд  $\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  координируется на атом палладия посредством иминного атома азота. Выход продукта составил 35 %. Строение комплекса установлено с помощью PCA [15].

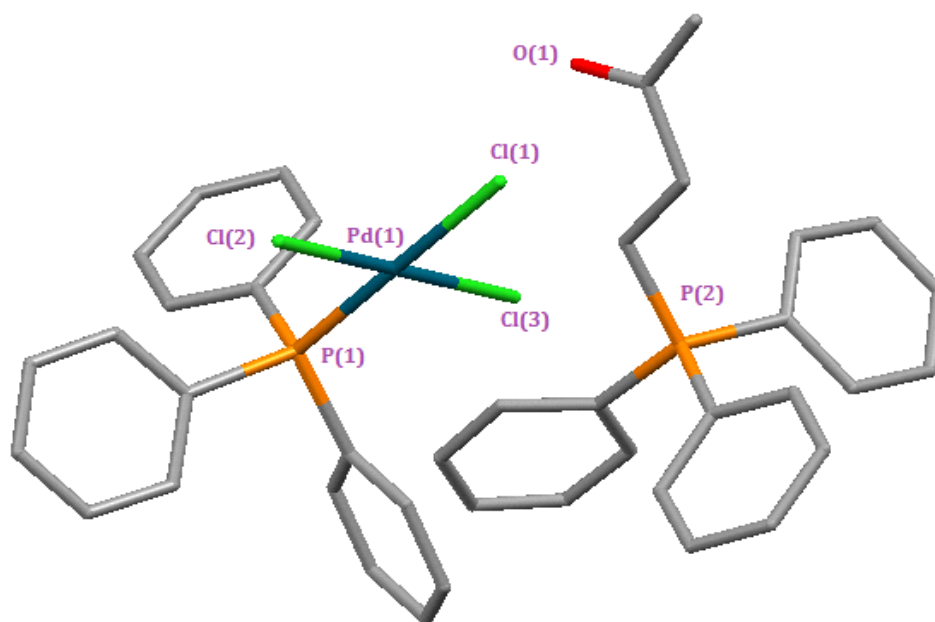


Рисунок 1.2 – Строение комплекса  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3)][\text{PdCl}_3(\text{PPh}_3)]$

Расщепление нейтрального биядерного бромосодержащего комплекса палладия в ионный мооядерный под действием соли – бромида 1,3-диизопропилбензимидазолия в хлороформе осуществил Han Vinh Huynh по схеме 1.12.

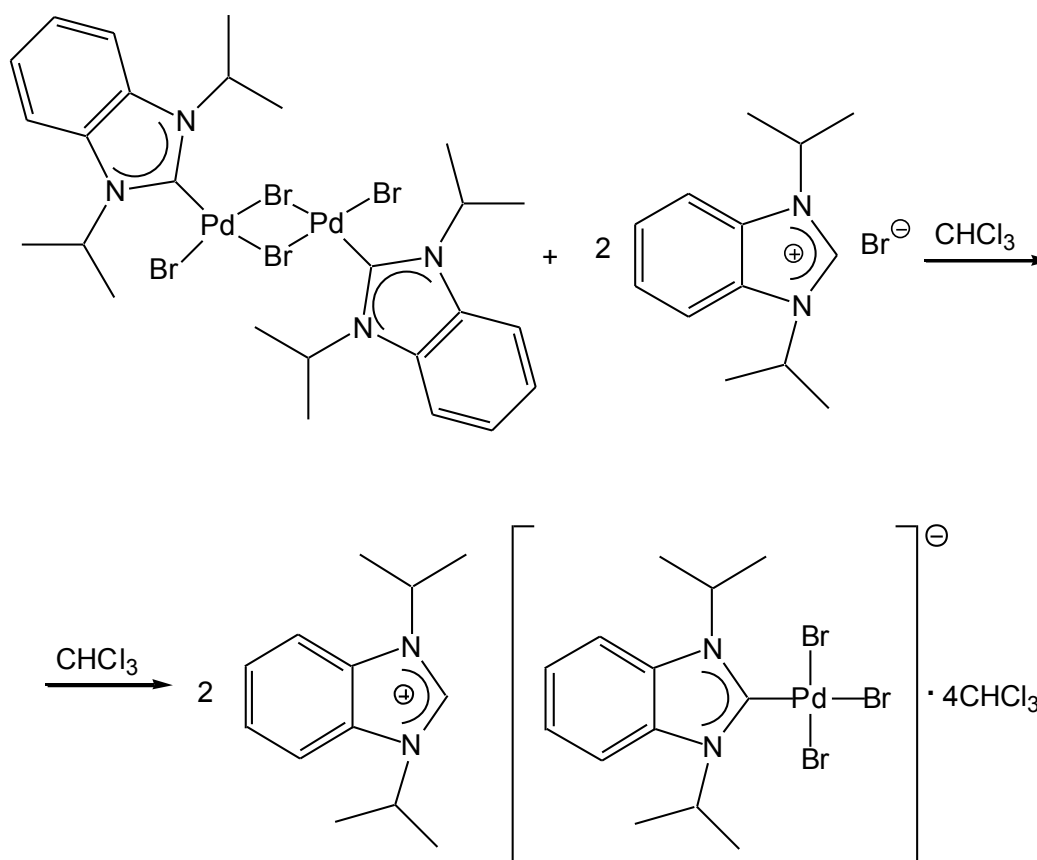


Схема 1.12

Был получен комплекс, содержащий четыре сольватные молекулы хлороформа. Выход продукта составил 95 % [16].

Berkei при проведении реакции между бромидом палладия(II) и бромидом тетра-*n*-бутиламмония в присутствии монооксида углерода в тетрахлорэтаноле выделил с выходом 42 % сольват, в анионе которого молекула CO внедрилась в координационную сферу атома палладия (схема 1.13) [17]:

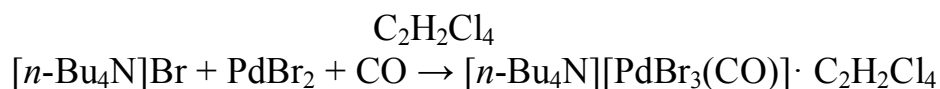


Схема 1.13

Структуры 4 комплексов палладия с анионами  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$  идентифицированы методом РСА.

По данным РСА в плоскоквадратных анионах  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$  длины связей Pd–Hal изменяются в интервале 2,279 – 2,504 Å. В комплексах такого типа наблюдается удлинение *транс* связи относительно *цис* за счёт влияния природы лиганда L.

Основные геометрические параметры анионов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Длины связей и валентные углы ионных бромсодержащих комплексов палладия с анионом  $[\text{PdHal}_3\text{L}]^-$

Формула	Длины связей Pd–Hal <sub>цис</sub>	Длины связей Pd–Hal <sub>транс</sub>	Длины связей Pd–L в анионе, Å	Валентные углы Hal–Pd–Hal, °	Валентные углы Hal–Pd–L, °	Ссылки
$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3)]$ $[\text{PdCl}_3(\text{PPh}_3)]$	2,279, 2,307	2,361	2,254 (Pd–P)	88,89 – 89,85	88,76 – 92,52	[14]
$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Et}_2)]$ $[\text{OCPdBr}_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	2,423, 2,432	2,413	1,875 (Pd–C)	93,03 – 94,15	86,03 – 86,79	[17]
$[\text{PPh}_4]$ $[\text{PdBr}_3(\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN})]$	2,426, 2,430	2,423	2,025 (Pd–N)	91,32 – 92,23	88,08 – 88,82	[15]
$[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2]$ $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PdBr}_3] \cdot 4 \text{CHCl}_3$	2,428, 2,444	2,504	1,951 (Pd–C)	93,06 – 94,01	85,12 – 87,82	[16]

### 1.1.3. Ионные комплексы палладия с моноядерными хлорсодержащими анионами типа $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$

Hazell получил первый комплекс данного типа, изображенный на рисунке 3, который имеет вид  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(1,4\text{-tpbd})][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]_2$  (где 1,4-tpbd – N,N,N',N'-тетраakis(2-пиридилметилбензен)-1,4-диамин), проведя реакцию между хлоридом

палладия(II) и N,N,N',N'-тетракис(2-пиридилметилбензен)-1,4-диамином в диметилсульфоксиде [18].

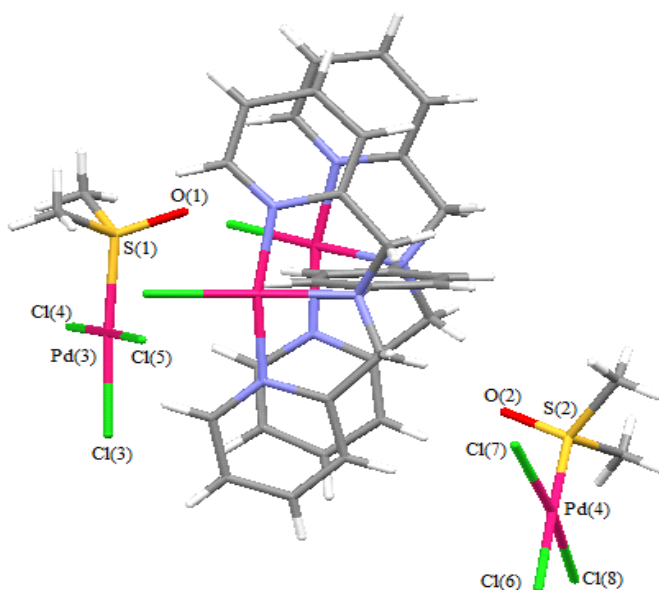


Рисунок 1.3 – Структура комплекса  $[Pd_2Cl_2(1,4-tpbd)][PdCl_3(DMSO)]_2$

Взаимодействием комплекса серебра с дихлоридом циклооктадиенпалладия(II) в диметилсульфоксиде был получен комплекс, который в дальнейшем был перекристаллизован из ацетонитрила (схема 1.14).

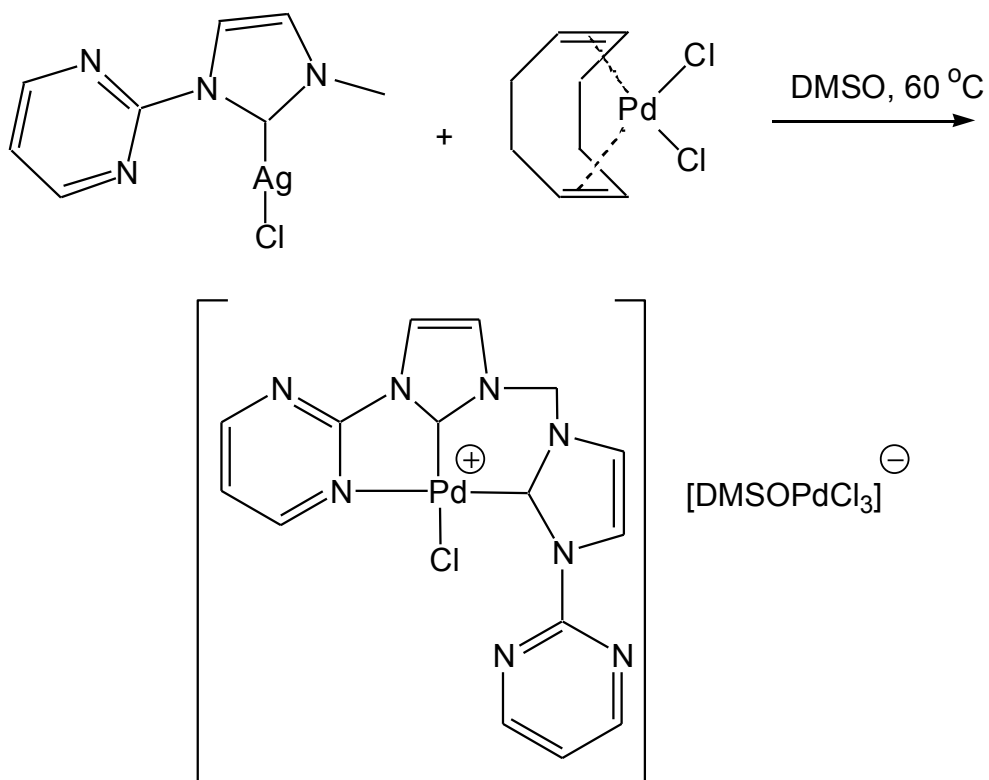
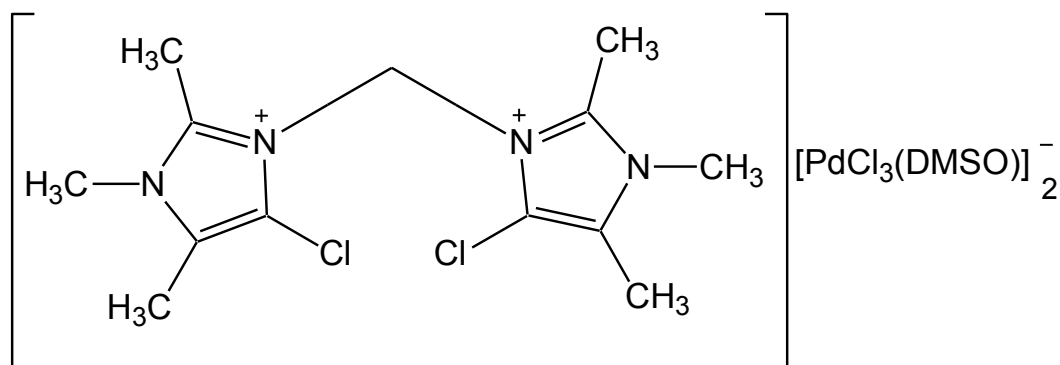


Схема 1.14

Выход продукта составил 49 % [19].

Нескенроth получил соединение, в котором амбидентатный диметилсульфоксидный лиганд координируется на атом палладия посредством атома серы:



Провёл реакцию между диодидом *бис*-(1,1'-метилден-*бис*-(5-хлор-2,3,4-триметил-1H-имидазол палладия(II)) в ацетонитриле с хлором с последующим осаждением в эфире и перекристаллизацией из метилового спирта/диметилсульфоксида/эфира. Выход продукта составил 48 % [20].

Комплекс [дурол(CH<sub>2</sub>-бензимидазол-2-илиденпропил)][PdCl<sub>3</sub>(DMSO)]<sub>2</sub> синтезирован по схеме 1.15 Qing-Xiang Liu путём взаимодействия хлорида *бис*-[N-(*n*-пропил)бензимидазолимилметил]дурола с хлоридом палладия(II) в смеси ацетонитрил/диметилсульфоксид/ацетон:

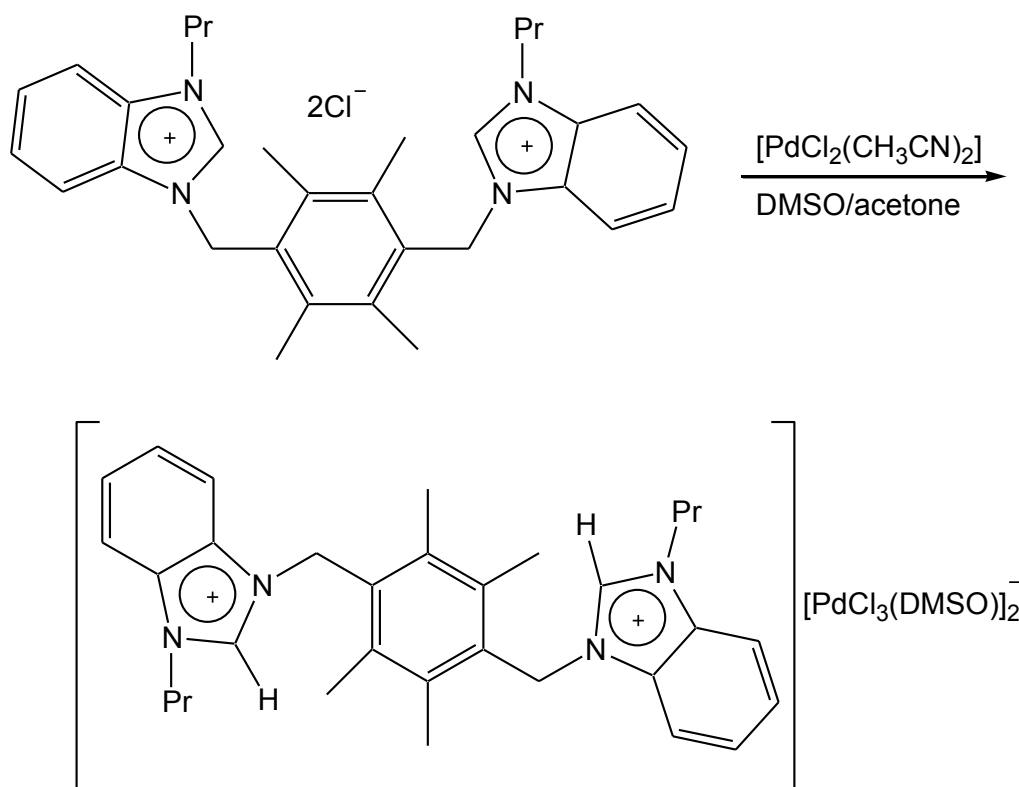


Схема 1.15

Выход продукта составил 57 % [21].

Взаимодействием эквимольных количеств бромида тетрафенилстибония с бромидом палладия(II) в воде с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида получили (схема 1.16):

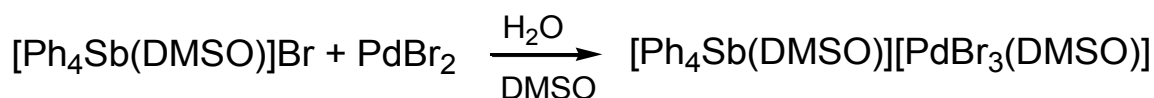


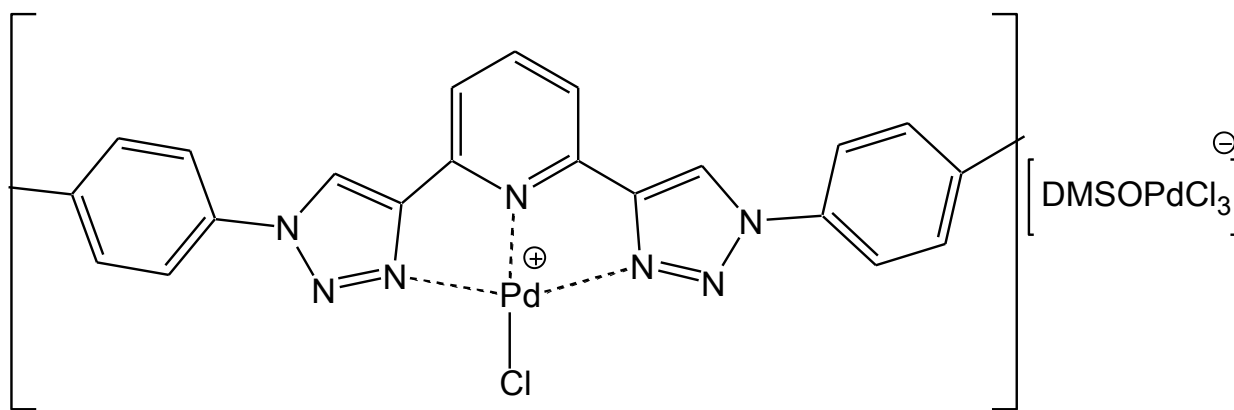
Схема 1.16

Структуру полученного комплекса установили методом РСА [22].

Перекристаллизация осадков  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{BuP}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  и  $[\text{Ph}_3\text{AmP}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  из диметилсульфоксида приводит к образованию комплексов  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{BuP}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$  и  $[\text{Ph}_3\text{AmP}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$ . Структуры полученных соединений доказаны методом РСА [23].

Комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]$  и  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]$  были синтезированы с помощью реакций хлорида палладия(II) с эквимольными количествами хлорида трифенилбензилфосфония, хлорида тетрафенилфосфония и хлорида тетрафенилстибония соответственно, с последующей перекристаллизацией в DMSO [24].

Christiane Lang и сотр. провели реакцию соответствующего комплекса палладия  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ , где cod – 2,6-бис-(1-(*n*-толил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)пиридин с диметилсульфоксидом в дихлорметане. Получили следующий комплекс [25]:



Структура 9 комплексов палладия с моноядерными трихлорсодержащими анионами, включающими в себя молекулу диметилсульфоксида установлена методом РСА. По данным РСА атомы азота, фосфора и сурьмы имеют практически неискаженную тетраэдрическую конфигурацию с валентными углами СЭС (Э – N, P, Sb) близкими к 109°. В плоскоквадратных анионах  $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$  длины связей Pd–Cl изменяются в интервале 2,271 – 2,348 Å,



длины связей Pd–S равны 2,205 – 2,256 Å, что близко к сумме ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,3 Å) [14].

Основные геометрические параметры анионов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Длины связей и валентные углы ионных галогенсодержащих комплексов палладия с анионом  $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$  идентифицированных методом РСА

Формула	Длины связей Pd–Cl <sub>цис</sub>	Длины связей Pd–Cl <sub>транс</sub>	Длины связей Pd–S в анио-не, Å	Валентные углы Cl–Pd–Cl, °	Валентные углы Cl–Pd–S, °	Ссылки
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(1,4\text{-tpbd})][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,283 – 2,312	3,311, 3,312	2,245 – 2,256	88,01 – 91,33	86,78 – 94,01	[18]
$[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClPdN}_8][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]$	2,281 – 2,321	2,305	2,237	89,02 – 91,39	87,63 – 92,32	[19]
$[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4]_2[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]_2(\text{PdCl}_4)$	2,271 – 2,311	2,286 – 2,295	2,205 – 2,216	89,42 – 91,71	85,96 – 92,64	[20]
$[\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]_2$	2,328 – 2,348	2,341	2,239	88,95 – 92,10	88,63 – 90,16	[21]
$[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$	2,298 – 2,301	2,307	2,241	89,58 – 90,01	89,20 – 91,38	[24]
$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$	2,300 – 2,310	2,303	2,232	90,25 – 90,51	86,93 – 92,28	[24]
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]$	2,295 – 2,303	2,304	2,238	89,93 – 91,48	88,18 – 90,77	[24]
$[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{Pd}][\text{PdCl}_3(\text{DMSO})] \cdot 2\text{DMSO}$	2,286 – 2,301	2,310	2,249	89,31 – 91,26	86,26 – 93,21	[25]

#### 1.1.4. Комплексы палладия с моноядерными галогенсодержащими анионами типа $[\text{PdHal}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$

Кембриджская база структурных данных [2] и поисковая база Science Finder [1] не содержат информацию о комплексах палладия, в котором происходит внедрение молекулы диэтилсульфоксида в координационную сферу атома палладия.

Известен нейтральный комплекс бис-( $\mu_2$ -бромо)-дибромобис(дипропилсульфоксид-S)дипалладий(II), полученный Кролем и сотр. в ходе взаимодействия двух молекул бромида палладия(II) и двух молекул дипропилсульфоксида [26]. Структура комплекса, представленного на рисунке 1.4, была установлена методом РСА.

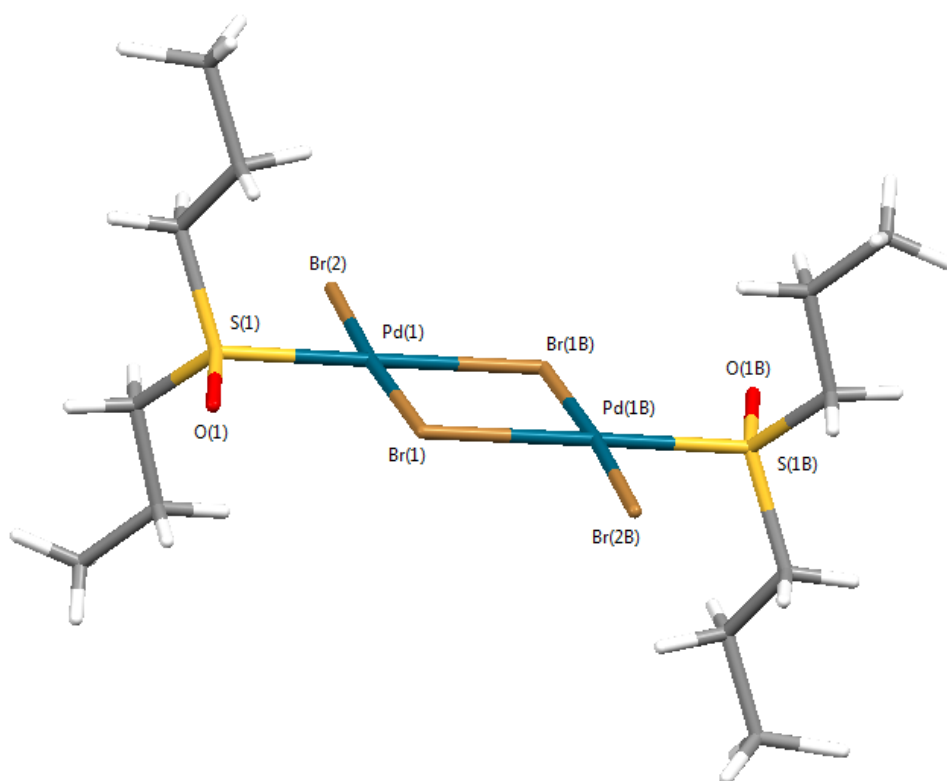


Рисунок 1.4 – Строение комплекса  
*бис*-( $\mu_2$ -бромо)-дибромо-бис(дипропилсульфоксид-S)дипалладий(II)

### 1.1.5. Ионные комплексы палладия с биядерными галогенсодержащими анионами типа $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$

В Кембриджской базе структурных данных содержатся сведения о 35 фосфониевых и аммониевых комплексах палладия с биядерным анионом  $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$  [2].

Примеры получения комплексов с биядерным анионом:

Kelly первый описал синтез биядерного ионного бромосодержащего комплекса тетрафинила гексацихлорпалладата(II), полученного по схеме 1.17 [27].

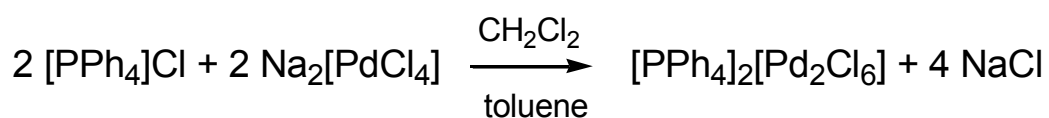


Схема 1.17

Позднее появилась работа, в которой был описан синтез кристаллов  $[\text{Et}_3\text{PNAsPh}_3]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ , представленных на рисунке 1.5, путём выделения из насыщенного раствора эквивалентной смеси  $[\text{Et}_3\text{PNAsPh}_3]\text{Br}$  и  $\text{PdBr}_2$  в ацетонитриле.

Авторами сделан вывод о биядерном строении аниона на основе данных РСА [28].

Lassahn синтезировал гексахлородипалладат(II) ацетилметилентрифенилфосфония (схема 1.18) при взаимодействии ацетилметилентрифенилфосфорана с хлоридом палладия(II) в избытке хлороводородной кислоты в этиловом спирте:

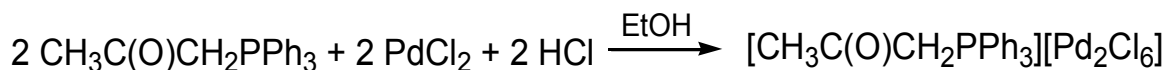


Схема 1.18

Полученный комплекс идентифицирован методом РСА [29].

Tonde выделил комплекс гексаиодидодипалладат(II) трифенилметилфосфония  $[\text{PPh}_3\text{CH}_3]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  из реакционной смеси карбонилированием метанола с использованием диацетоксипалладия(II), иодоводородной кислоты и трифенилфосфина ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HI-PPh}_3$ ). Авторами сделан вывод о биядерном строении аниона на основе данных РСА [30].

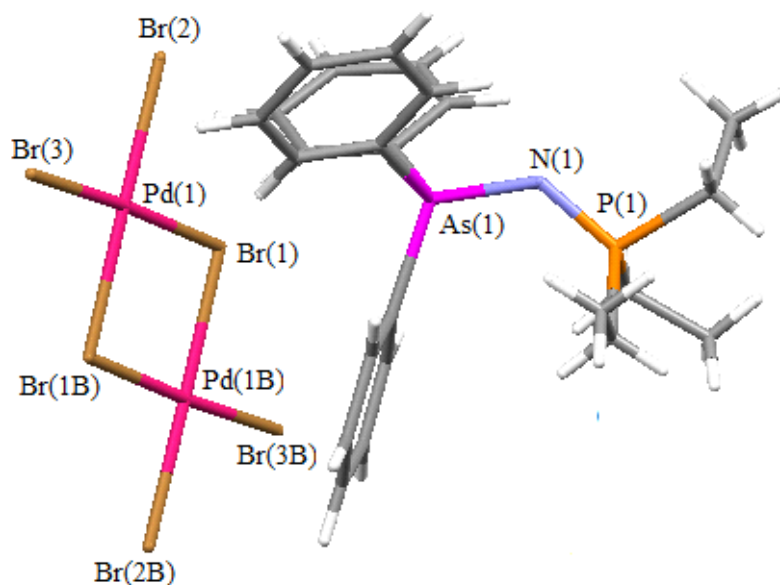


Рисунок 1.5 – комплекс  $[\text{Et}_3\text{PNAsPh}_3]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$

Взаимодействием бромиды палладия(II), бромиды тетрабутиламмония в ацетоне был получен *бис*-(тетрабутиламмоний) дибромдипалладат(II) [31].

Martino Rimoldi синтезировал биядерный дибромидный комплекс палладия(II). Реакцию проводили между бромидом палладия (II) в ацетонитриле и неocupроином в дихлорэтано. Был получен комплекс *бис*-( $\mu_2$ -бром)тетрабромдипалладат(II) *бис*-(2,9-диметил-1,10-фенантролин-

N,N')палладия(II) с сольватной молекулой дихлорметана. Выход продукта составил 90 % [32].

Взаимодействием тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидом тетраорганилфосфония в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получены комплексы палладия  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{BuP}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  и  $[\text{Ph}_3\text{AmP}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ . Структуры охарактеризованы методом РСА [23].

Комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PNSPh}_2]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ , представленный на рисунке 1.6, был синтезирован путём взаимодействия  $(\text{Ph}_3\text{PNSPh}_2)[\text{BPh}_4]$  с  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  [33].

Arderne и Holzapfel получили биядерный комплекс палладия, показанный на рисунке 1.7 с помощью реакции между хлороводородом, метанолом и ацетато-(2'-ди-*трет*-бутилфосфино-1, 1'-дифенил-2-ил)палладием(II) в дихлорметане.

Выход продукта составил 74 %. Биядерное строение комплекса доказано методом РСА [34].

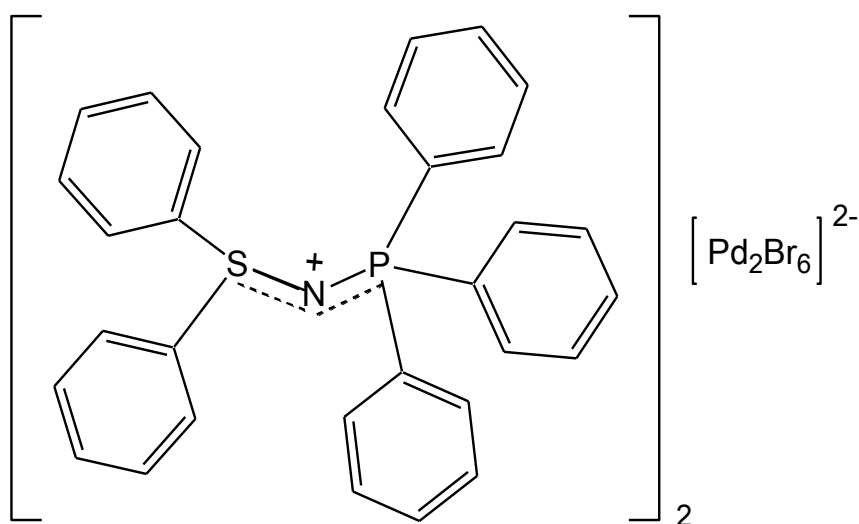


Рисунок 1.6 – Комплекс с биядерным бромосодержащим анионом палладия  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$

Naghipour и сотр. [35] получили гексабромдипалладат(II) бис(2-бромметилбензил)трифенилфосфония в две стадии по схеме 1.19. В начале, к раствору 1,2-бис(бромметил)бензола добавили раствор трифенилфосфина. Затем полученный (2-бромметилбензил)трифенилфосфин бромид смешали с ацетатом палладия(II). Выход полученного биядерного комплекса составил 60%. Структура биядерного комплекса была установлена методом РСА.

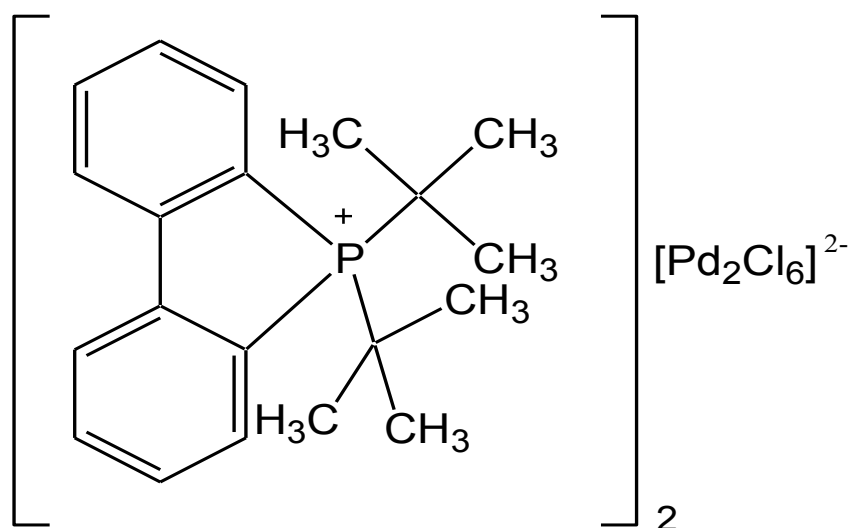


Рисунок 1.7 – Комплекс с биядерным бромосодержащим анионом палладия  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

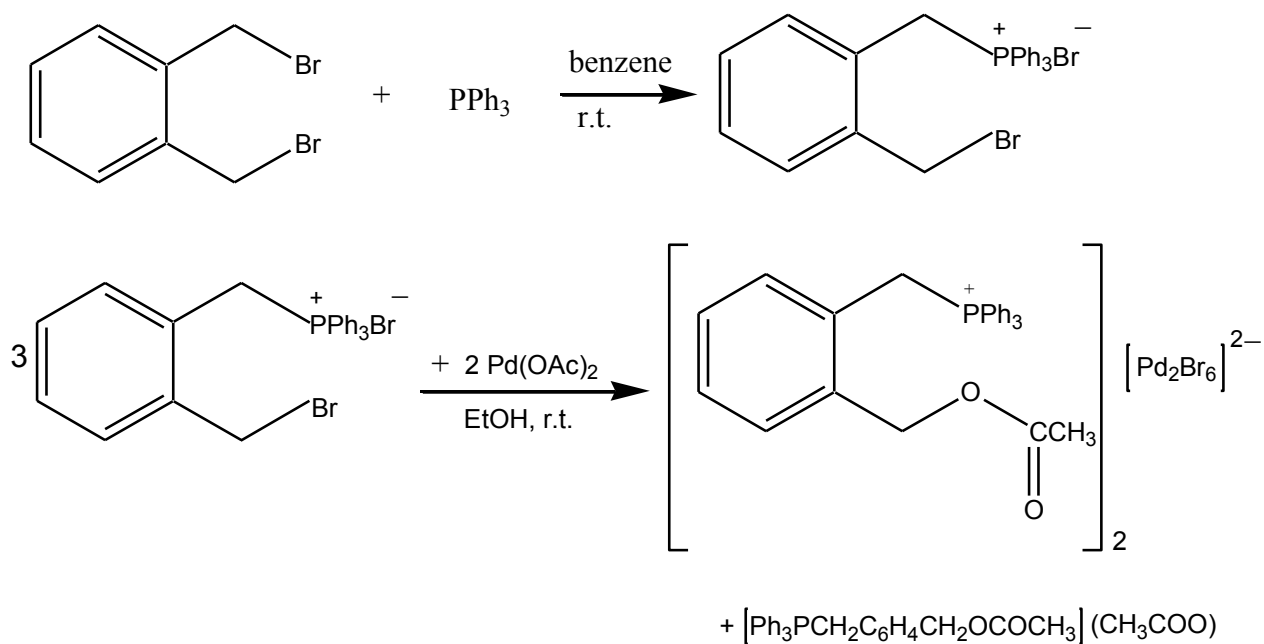


Схема 1.19

Позднее в ходе аналогичной реакции [36] Arash и сотр. получили гексабромопалладат(II) бис[(2-метилацетатобензил)три(*n*-толил)фосфония] по схеме 1.20.

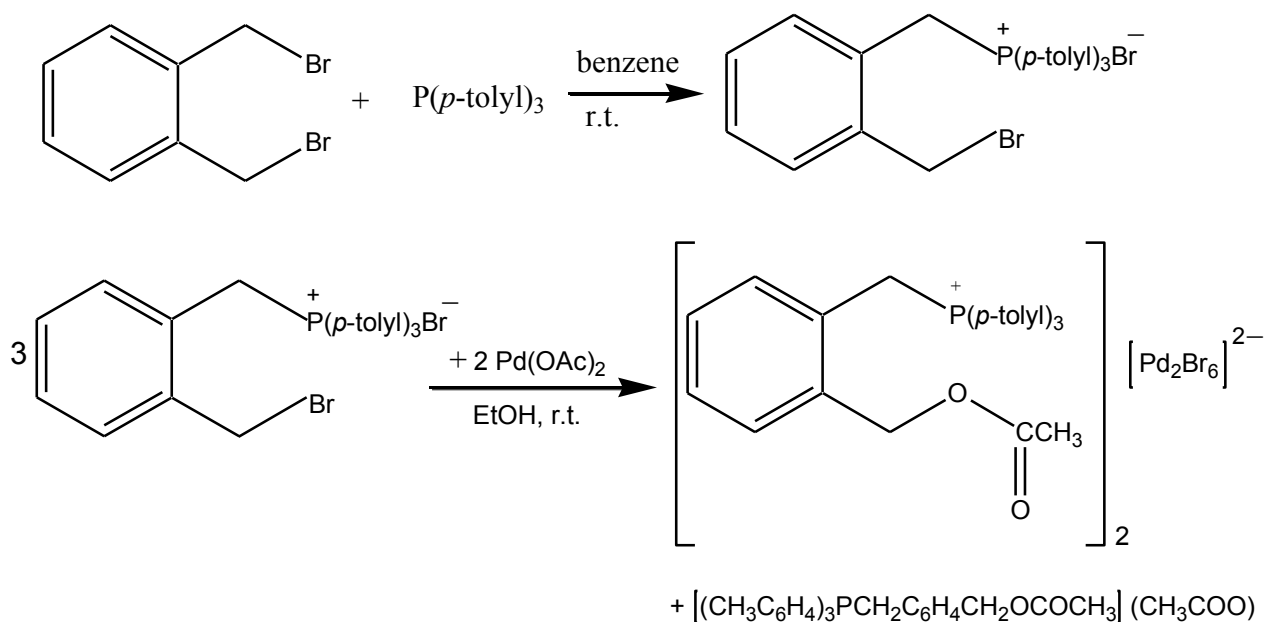


Схема 1.20

Структура 8 из комплексов палладия с биядерными бромосодержащими анионами установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В плоскоквдратных биядерных анионах заместители лежат в одной плоскости.

Основные геометрические параметры анионов приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Длины связей и валентные углы ионных бромсодержащих комплексов палладия с анионом  $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$  идентифицированных методом РСА

Формула	Длины связей Pd–Hal <sub>терм</sub> , Å	Длины связей Pd–Hal <sub>мост</sub> , Å	Валентные углы Hal <sub>терм</sub> –Pd–Hal <sub>мост</sub>	Валентные углы Hal <sub>мост</sub> –Pd–Hal <sub>мост</sub>	Валентные углы Hal <sub>терм</sub> –Pd–Hal <sub>терм</sub>	Ссылки
$[\text{Ph}_3\text{AsNP}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_3]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$	2,407 – 2,411	2,453 – 2,462	91,17 – 91,61	85,57	91,69	[27]
$[\text{Ph}_3\text{PNSPh}_2]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$	2,409 – 2,418	2,444 – 2,455	90,63 – 92,15	85,51 – 85,58	91,25 – 92,33	[32]
$[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$	2,398 – 2,418	2,439 – 2,451	90,71 – 91,92	85,08 – 85,44	91,52 – 93,03	[30]
$[\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{PdBr}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,399 – 2,405	2,464 – 2,469	90,89 – 91,72	86,82	90,57	[31]
$[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_1]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$	2,386 – 2,410	2,436 – 2,449	90,31 – 91,83	93,41	92,68	[35]

Известно ограниченное число бромсодержащих комплексов с палладиевым анионом. Бромидные комплексы, включающие в себя молекулу диметилсульфоксида, координирующуюся посредством атома серы, ранее не были получены. Поэтому целью нашей работы явился синтез бромсодержащих ионных соединений палладия и изучение влияния растворителя на структуру аниона.

## ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами установлено, что взаимодействие тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидами тетраорганилфосфония приводит к образованию комплексов с моноядерным анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ . С целью исследования влияния растворителей на дизайн ионных комплексов палладия нами проведены реакции перекристаллизации полученных комплексов из различных растворителей и изучены особенности строения методами РСА и ИК-спектроскопии.

В ходе реакции дибромид палладия с бромистоводородной кислотой и бромидом трифенилциклопропилфосфония в водном растворе образовался красно-коричневый мелкодисперсный осадок, который затем перекристаллизовывали из разных растворителей (схема 2.1) [37].



Схема 2.1

Из ацетонитрила получили кристаллы комплекса  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-}$  (I) того же красно-коричневого цвета.

По данным РСА, кристаллы комплекса I образованы трифенил(циклопропил)фосфониевыми катионами и плоскоквадратными палладат(II) анионами, структура которых изображена на рисунке 2.1. В кристалле содержатся по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов, геометрические параметры которых мало отличаются.

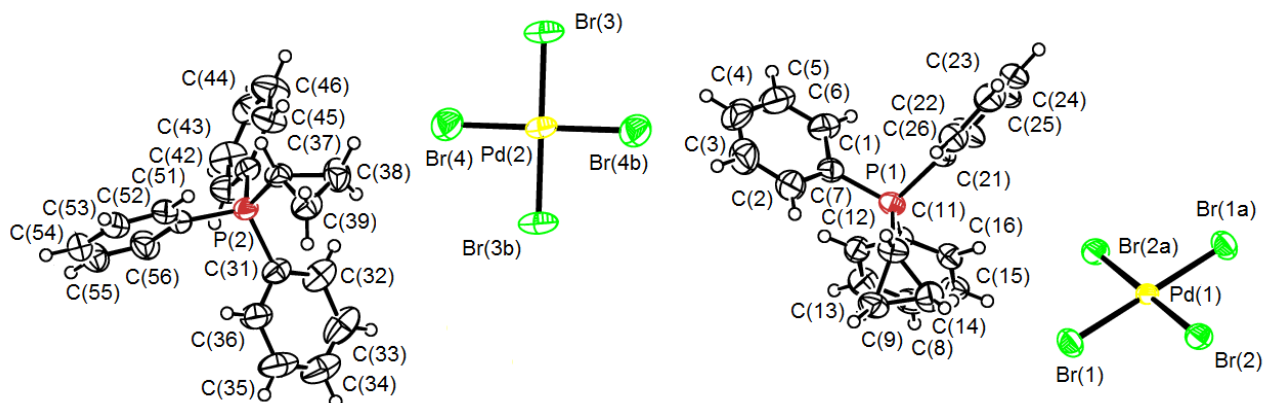


Рисунок 2.1 – Строение комплекса I

Катионы в комплексе I имеют практически неискаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС:  $107,4(2)^\circ - 111,1(2)^\circ$ , которые мало отличаются от теоретического значения, и близкие значения длин связей P–C  $1,773(5) - 1,802(5) \text{ \AA}$ . В centrosymmetric квадратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  атомы палладия располагаются в центре инверсии. Длины связей Pd(1)–Br(1,2)



(2,4459(5) и (2,4333(5) Å), Pd(2)–Br(3,4) (2,4362(5) и 2,4431(7) Å) близки между собой; *цис*-углы BrPd(1)Br (89,642(18)°, 90,358(18)°), BrPd(2)Br (90,46(2)°, 89,54(2)°) практически не отличаются от теоретического значения 90°. *Транс*-углы BrPdBr составляют 180° (таблица А.1).

Структурная организация в кристалле I, обусловлена межмолекулярными водородными связями, изображенными на рисунке 2.2, с участием атомов брома и атомов водорода циклопропильных и фенильных заместителей (при сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов брома и водорода 3,1 Å [13]).

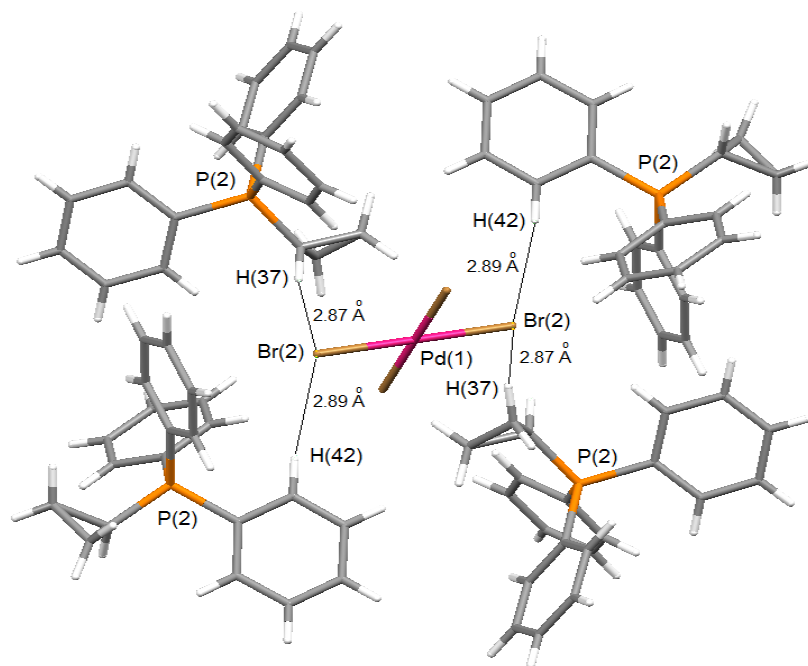


Рисунок 2.2 – Система водородных связей в кристалле комплекса I

При взаимодействии бромида палладия(II) с бромистоводородной кислотой и дибромидом триэтилен-*бис*-трифенилфосфония в водном растворе образовался мелкодисперсный осадок кирпичного цвета [38]. При перекристаллизации из ацетонитрила образовались кристаллы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3] [\text{PdBr}_4]$  (II) с  $T_{\text{разл}} = 296^\circ\text{C}$

По данным РСА, в состав комплекса II, изображенного на рисунке 2.3, входят катионы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}$  и анионы  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ .

Катионы в комплексе II имеют слегка искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами CPC:  $105,24(13)^\circ - 113,36(13)^\circ$ , длины связи P–C лежат в пределах 1,796(3) – 1,805(3) Å. В плоскоквадратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  длины связей Pd–Br изменяются в интервале 2,4316(3) – 2,4447(3) Å (таблица А.2), что близко к сумме ковалентных радиусов атомов палладия и брома (2,5 Å) [13].

В кристалле II присутствуют водородные связи, показанные на рисунке 2.4, типа C–H...Br, в образовании которых принимают участие *орто*-атомы водорода

Н(36) фенильного лиганда катиона и атомы брома Br(3) аниона; атомы водорода Н(29А) метильного лиганда и атомы брома Br(3) аниона.

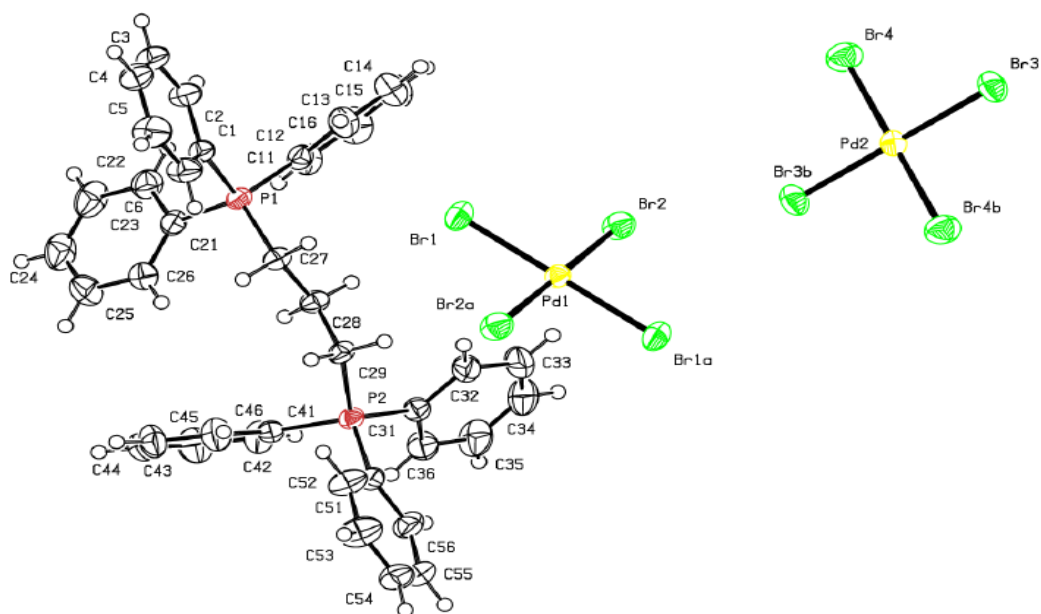


Рисунок 2.3 – Структура комплекса II

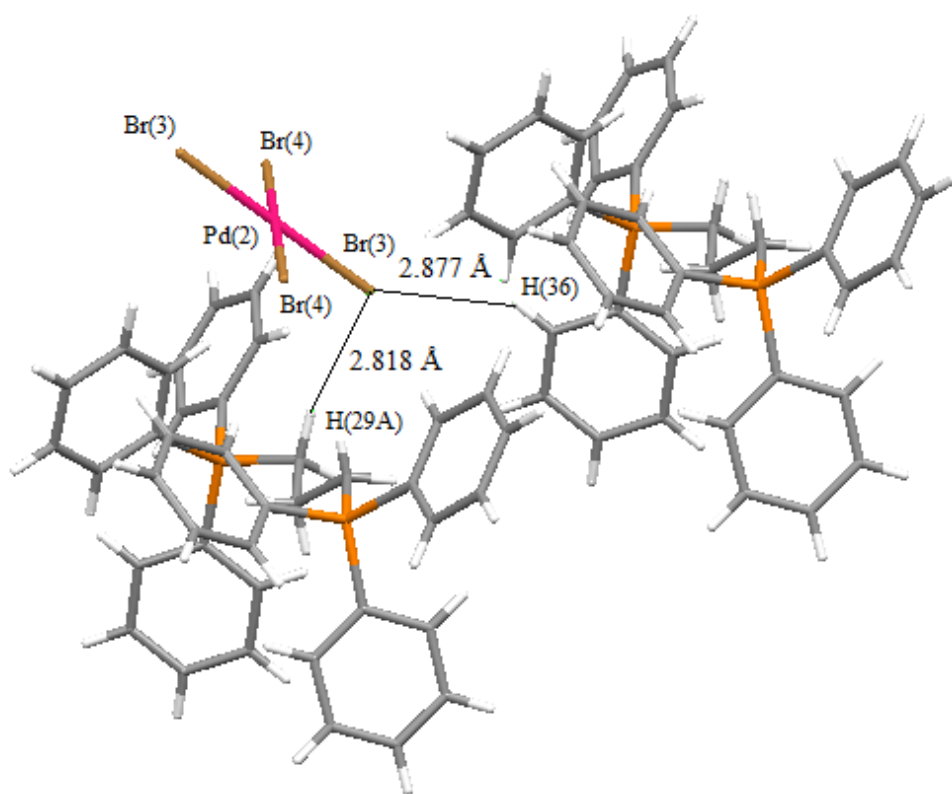


Рисунок 2.4 – Водородные связи в комплексе II

При перекристаллизации комплекса  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2 [\text{PdBr}_4]^{2-}$  из диметилформаида наблюдали одновременное образование кристаллов двух типов: темно-коричневые кристаллы комплекса I (40 %) и кристаллы красного цвета, представляющие собой комплекс с биядерным анионом  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2 [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  (III) (46 %) [37].

Можно предположить, что в растворах имеет место динамическое равновесие  $\text{I} \leftrightarrow \text{III}$  (схема 2.2).

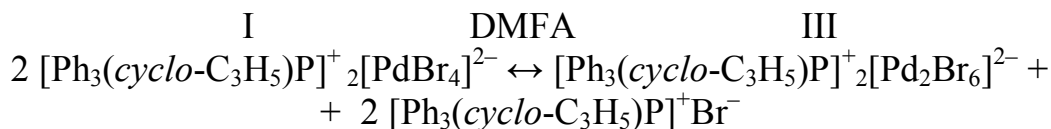


Схема 2.2

Смещение равновесия в ту или другую сторону определяется природой растворителя. Так, в ацетонитриле превалирует форма I.

По данным РСА, в состав комплекса III, структура которого показана на рисунке 2.5, входят трифенил(циклопропил)фосфониевые катионы и биядерные гексабромодипалладат(II) анионы.

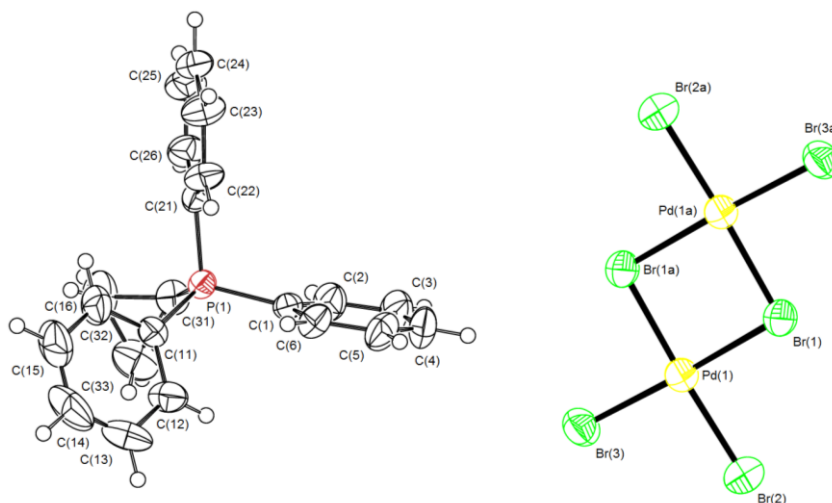


Рисунок 2.5 – Строение комплекса III

Катионы в комплексе III имеют слегка искаженную тетраэдрическую конфигурацию с валентными углами СРС:  $107,2(2)^\circ - 111,2(2)^\circ$

В плоских centrosymmetric биядерных анионах  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  расстояния  $\text{Pd}-\text{Br}_{\text{мост}}$  и  $\text{Pd}-\text{Br}_{\text{терм}}$  составляют  $2,4559(7)$ ,  $2,4600(7)$  Å и  $2,3952(7)$ ,  $2,4045(8)$  Å, углы  $\text{PdBrPd}$  и  $\text{Br}_{\text{терм}}\text{PdBr}_{\text{терм}}$  равны  $92,57(2)^\circ$  и  $91,98(3)^\circ$  соответственно (таблица А.3).

В кристалле III наблюдаются опорные контакты между атомами водорода фенильных и циклопропильных заместителей в катионах с атомами брома анионов (расстояния C–H...Br составляют 2,96 – 3,00 Å).

При перекристаллизации комплекса II из диметилформаида образовались кристаллы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdBr}_4]^{2-}$  с  $T_{\text{разл}} = 296 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+} [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  с  $T_{\text{разл}} = 293 \text{ }^\circ\text{C}$  [38].

Можно предположить, также как и в случае с комплексами I и III, что в растворах имеет место динамическое равновесие  $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$  (схема 2.3).

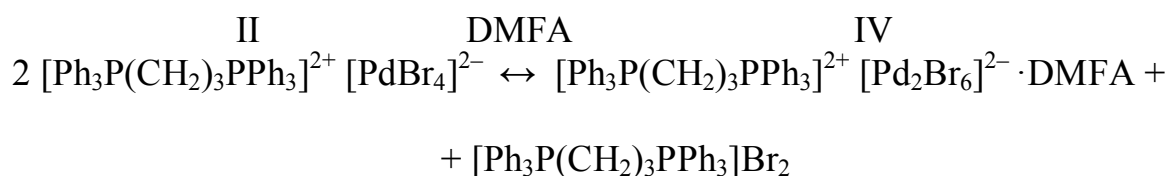


Схема 2.3

По данным РСА, в состав комплекса IV, строение которого изображено на рисунке 2.6, входят катионы  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}$  и анионы  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ .

Катионы в комплексе IV имеют слегка искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами CPC:  $106,3(4)^\circ - 111,9(4)^\circ$ , и близкие значения длин связей P–C 1,785(8), 1,807(8) Å. Цис-углы BrPdBr  $90,30(5)^\circ - 91,97(5)^\circ$  слегка отличаются от теоретического значения  $90^\circ$ . Транс-углы BrPdBr составляют  $176,73(5) - 178,22(5)^\circ$ . В плоских centrosимметричных биядерных анионах  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  расстояния Pd–Br<sub>мост</sub> и Pd–Br<sub>терм</sub> составляют 2,4520(13), 2,4599(13) Å и 2,3936(15), 2,4096(13) Å, углы PdBrPd и Br<sub>терм</sub>PdBr<sub>терм</sub> равны  $90,30(5)^\circ$  и  $93,57(4)^\circ$  соответственно (таблица А.4).

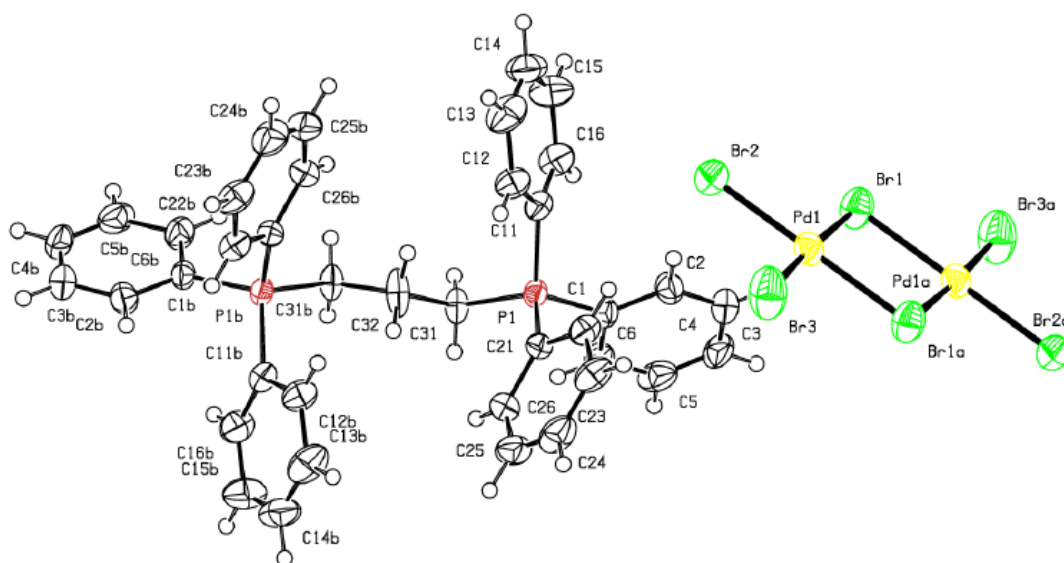


Рисунок 2.6 – Строение комплекса IV

В кристалле IV наблюдаются опорные контакты между атомами водорода этильных и фенильных заместителей в катионах с атомами брома анионов (расстояния C–H...Br составляют 3,00 – 3,03 Å).

Комплексы с анионом  $[\text{PdBr}_3(\text{DMSO}-S)]^-$  могут быть получены тремя способами.

1. Непосредственно взаимодействием бромидов трифенилорганилфосфония с дибромидом палладия в растворе DMSO (схема 2.4 и 2.5).

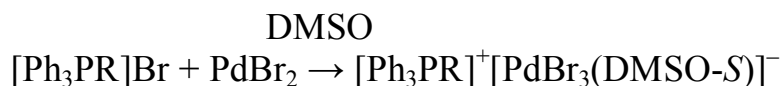


Схема 2.4

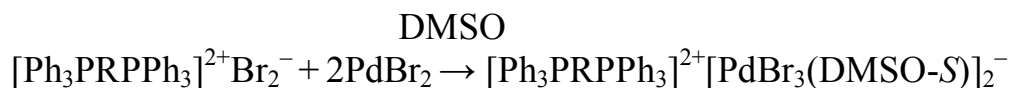
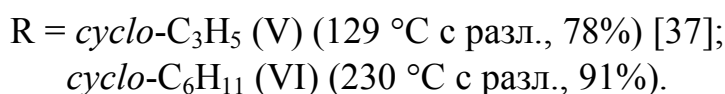
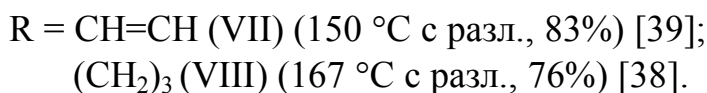


Схема 2.5



2. Перекристаллизацией моноядерных комплексов из DMSO (схема 2.6 и 2.7)



Схема 2.6

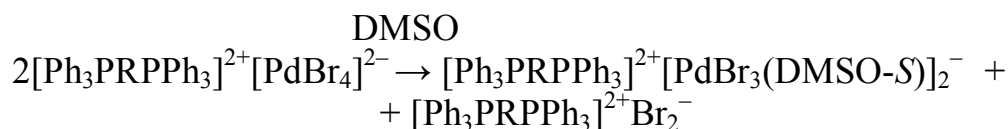
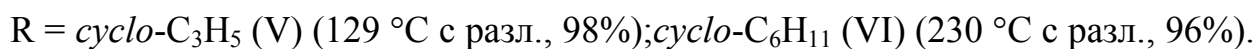
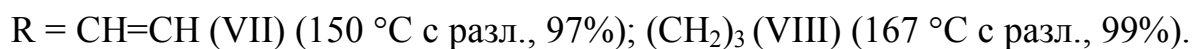


Схема 2.7



3. Перекристаллизацией биядерных комплексов из DMSO (схема 2.8 и 2.9).

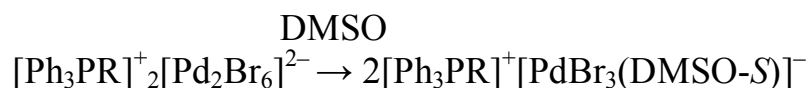


Схема 2.8

R = *cyclo*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (V) (129 °C с разл., 97%); *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (VI) (230 °C с разл., 99%).

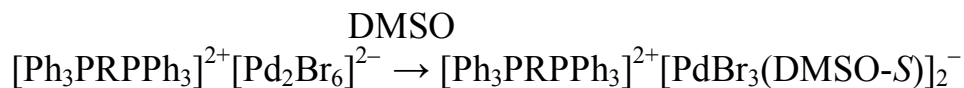


Схема 2.9

R = CH=CH (VII) (150 °C с разл., 96%); (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (VIII) (167 °C с разл., 98%).

По данным РСА, кристаллы комплекса V, структура которого показана на рисунке 2.7, образованы трифенил(циклопропил)фосфониевыми катионами и трибромодиметилсульфоксидопалладат(II) анионами.

Катионы в кристалле V имеют практически неискаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС: 108,4(2)° – 110,5(2)° (таблица А.5). Во всех катионах комплексов I, III, V связи P–C(*C*<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-*cyclo*) короче, чем P–C(Ph) (таблицы А.1, А.3, А.5). В анионах [PdBr<sub>3</sub>(DMSO-S)]<sup>-</sup> углы BrPdBr (89,07(3)°, 89,86(3)°) немного меньше углов SPdBr (90,36(4), 90,67(4)°). Расстояния Pd–Br составляют 2,4288(6), 2,3986(7), 2,4222(7) Å. Диметилсульфоксидные лиганды координируются на атом палладия атомом серы. Длина связи Pd–S равна 2,2633(13) Å (таблица А.5) и меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2,34 Å) [13]. Плоскость квадрата [Br<sub>3</sub>S] развернута таким образом, чтобы заместители при связи Pd–S приняли наиболее выгодную «шахматную» конформацию.

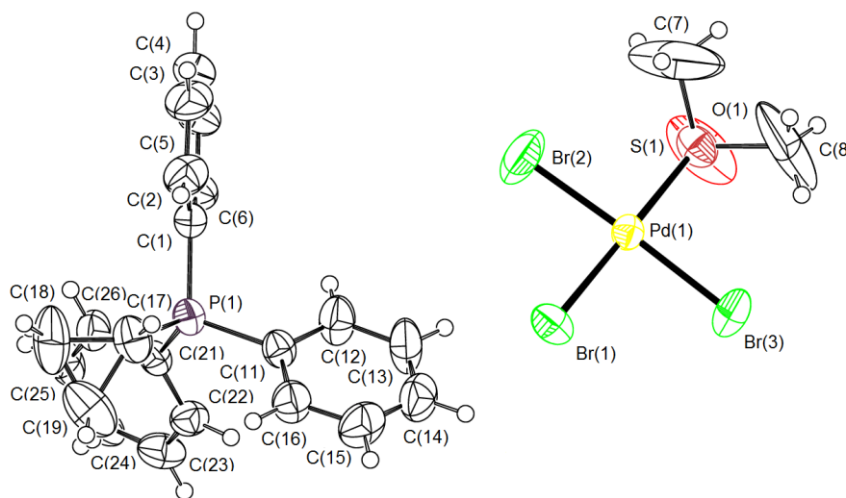


Рисунок 2.7 – Строение комплекса V

В кристалле V, рисунок 2.8, имеют место водородные связи типа С–Н $\cdots$ О и С–Н $\cdots$ Br, в образовании которых принимают участие диметилсульфоксидные лиганды и атомы водорода фенильных лигандов катионов.

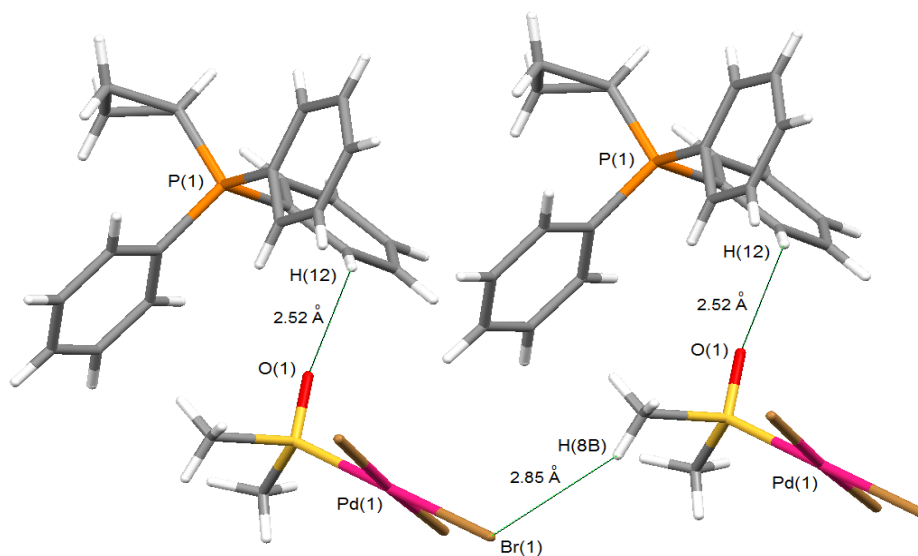


Рисунок 2.8 – Система водородных связей в кристалле комплекса V

По данным РСА, кристалл комплекса VI, изображенный на рисунке 2.9, образован катионами  $[(cyclo-C_6H_{11})PPh_3]^+$  и анионами  $[PdBr_3(DMSO-S)]^-$ .

Атомы фосфора в катионах имеют слегка искажённую тетраэдрическую структуру, углы СРС изменяются в пределах  $106,13 - 112,03^\circ$ , длины связей Р–С 1,796(5), 1,796(5), 1,799(5), 1,812(4) Å. Углы BrPdBr в анионе  $[PdBr_3(DMSO-S)]^-$  практически не искажены и изменяются в пределах  $87,04 - 93,16^\circ$ , длины связей Pd–Br 2,4226(7), 2,4278(6), 2,4375(7) Å (таблица А.6).

Структурной особенностью комплекса VI является наличие системы водородных связей (рисунок 2.10) Н $\cdots$ О и Н $\cdots$ Br, благодаря которым каждый анион связан с тремя катионами: Н(22) $\cdots$ О(1) (2,29 Å) с одним катионом, Н(15) $\cdots$ О(1) (2,58 Å) со вторым и двумя связями Н $\cdots$ Br – Н(31) $\cdots$ Br(1) (2,82 Å) и Н(26) $\cdots$ Br(2) (2,97 Å) с третьим.

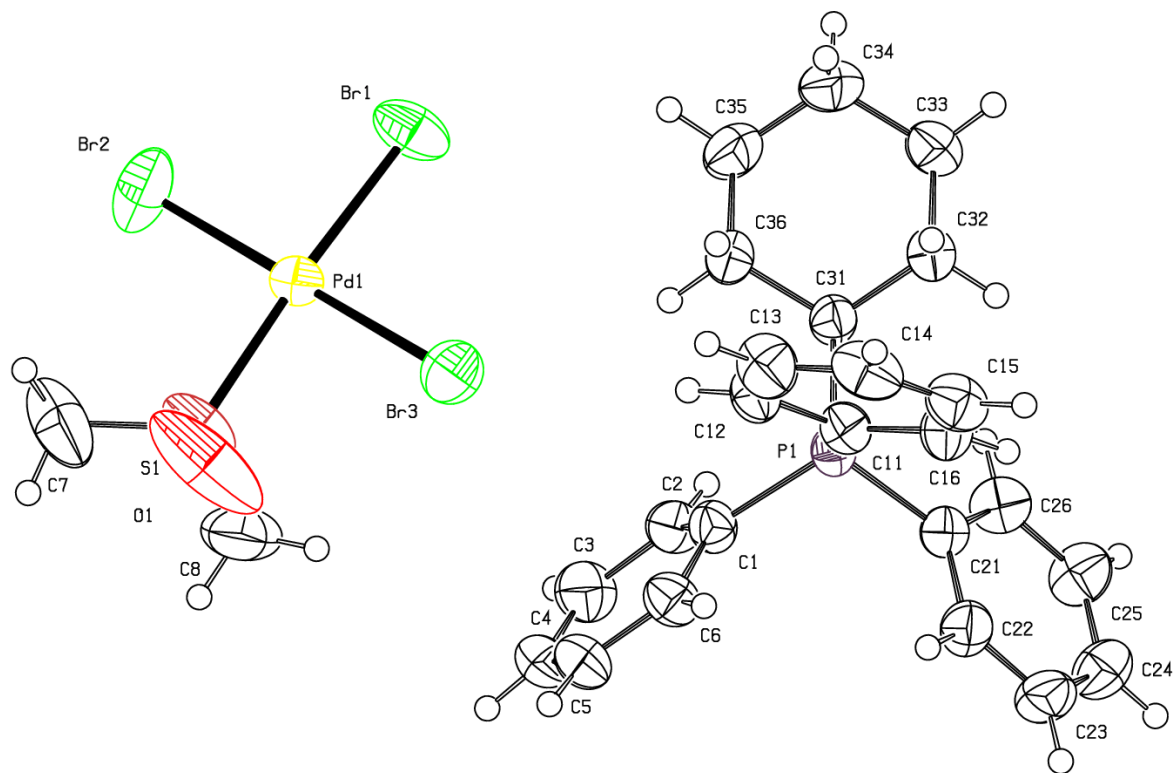


Рисунок 2.9 – Строение комплекса VI

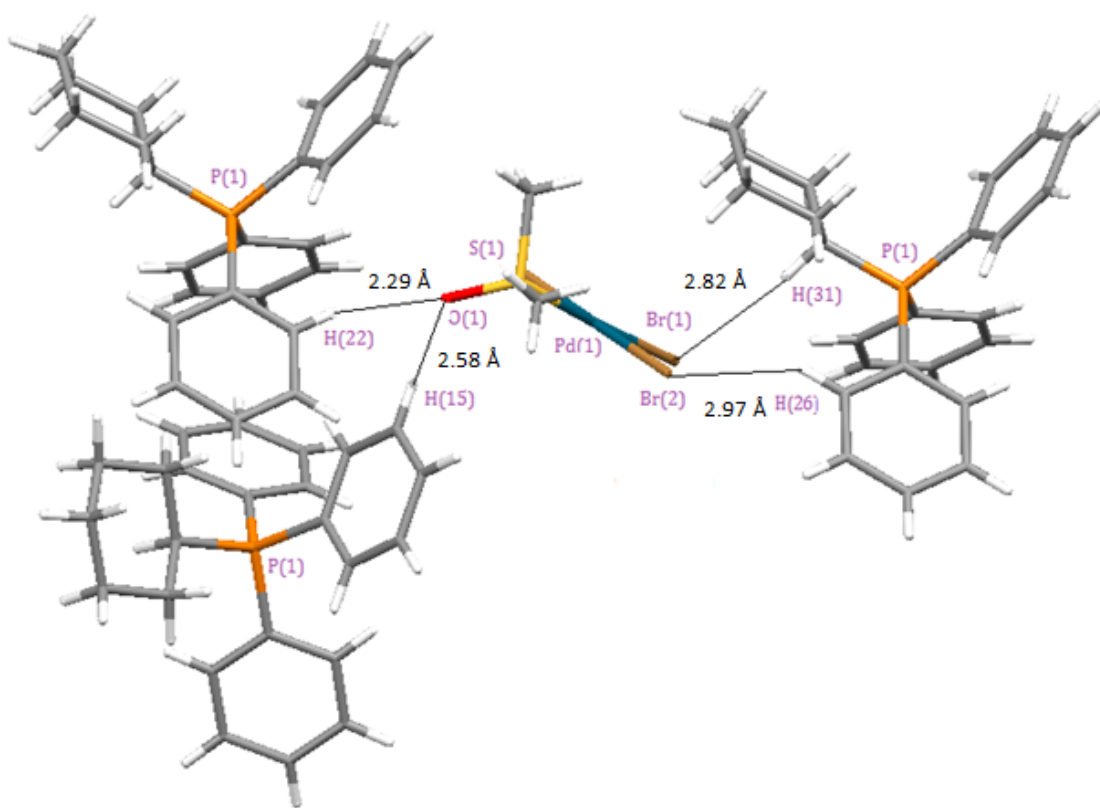


Рисунок 2.10 – Водородные связи в комплексе VI



По данным РСА [39], атомы фосфора катионов 1,2-винилен-бис-трифенилфосфония  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}$  имеют слабо искаженную тетраэдрическую координацию, рисунок 2.11.

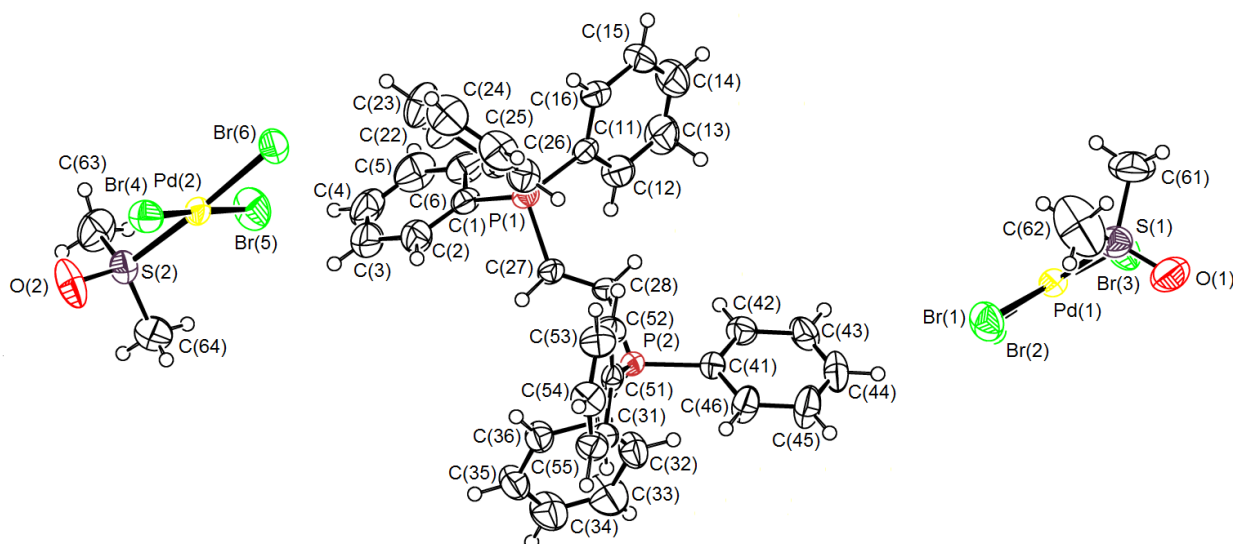


Рисунок 2.11 – Строение комплекса VII (молекула сольватационного растворителя не показана)

Валентные углы  $\text{CPC}$   $107,8(3)^\circ - 111,7(3)^\circ$  мало отличаются от теоретического значения. Расстояния  $\text{P}-\text{C}$   $1,779(6) - 1,816(5) \text{ \AA}$  (таблица А.7) близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода  $1,88 \text{ \AA}$  [13]. Группы  $\text{Ph}_3\text{P}$  находятся в *транс*-положениях относительно винильного фрагмента. Атомы палладия в квадратных моноядерных анионах четырехкоординированы, длины связей  $\text{Pd}-\text{Br}$  изменяются в интервалах  $2,4200(18) - 2,4486(9) \text{ \AA}$ . Диметилсульфоксидные лиганды координируются по атому палладия посредством атомов серы, расстояния  $\text{Pd}-\text{S}$  равны  $2,2634(17)$  и  $2,2666(18) \text{ \AA}$  (таблица А.7).

В кристалле комплекса VII присутствуют многочисленные водородные связи (рисунок 2.12) между катионами, анионами и сольватными молекулами растворителя типа  $\text{H}\cdots\text{Br}$  ( $2,90 - 3,02 \text{ \AA}$ ) и  $\text{H}\cdots\text{O}$  ( $2,30 - 2,56 \text{ \AA}$ ), наиболее прочная из которых ( $2,30 \text{ \AA}$ ) образована атомом кислорода  $\text{O}(2)$  координированной молекулы диметилсульфоксида аниона и атомом водорода  $\text{H}(27)$  винильного фрагмента катиона.

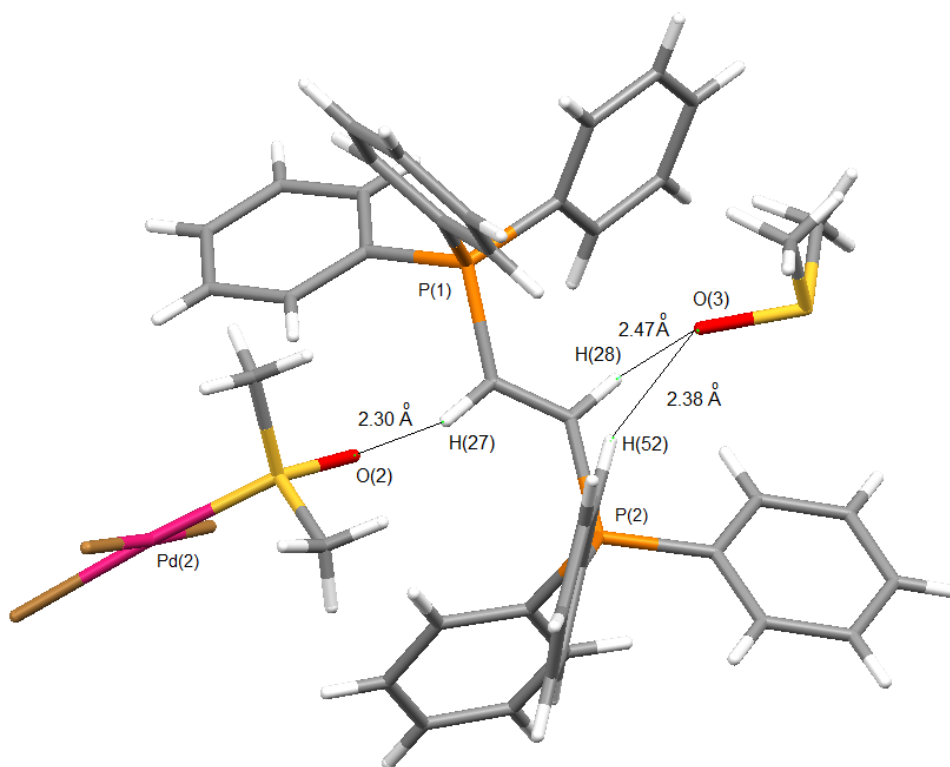


Рисунок 2.12 – Водородные связи в комплексе VII

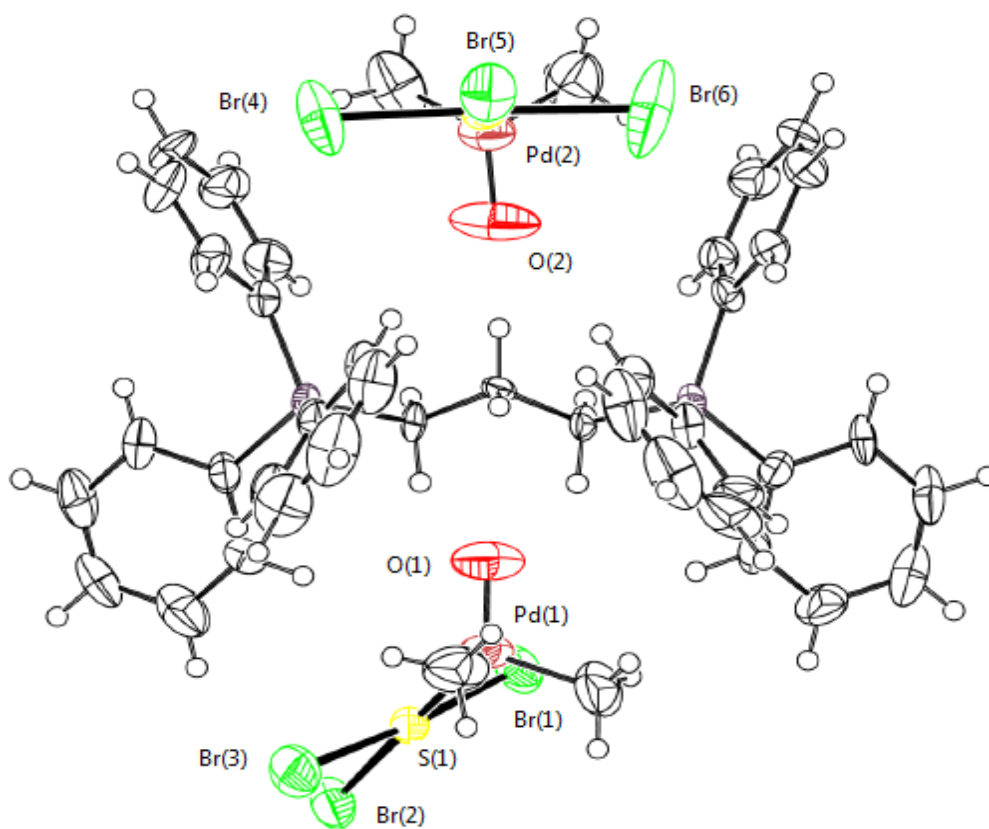


Рисунок 2.13 – Строение комплекса VIII

Данные РСА [37] позволяют судить о том, что анионы  $[\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]^-$  в комплексе VIII (рис. 2.13) имеют искаженную плоско-квадратную конфигурацию, молекула DMSO координируется на атом палладия атомом серы, эффект удлинения *транс*-связи практически не проявляется.

Валентные углы СРС  $105.8(5)^\circ - 113.0(5)^\circ$  мало отличаются от теоретического значения. Расстояния Р–С  $1.775(10) - 1.827(8) \text{ \AA}$  (таблица А.8) близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода  $1,88 \text{ \AA}$  [13]. Атомы палладия в квадратных моноядерных анионах четырехкоординированы, длины связей Pd–Br изменяются в интервалах  $2.4223(16) - 2.4499(15) \text{ \AA}$ . Диметилсульфоксидные лиганды координируются по атому палладия посредством атомов серы, расстояния Pd–S равны  $2.242(3)$  и  $2.256(3) \text{ \AA}$  (таблица А.8).

При растворении фосфониевых комплексов с анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  в диэтилсульфоксиде наблюдается аналогичная реакция лигандного обмена аниона брома на молекулу растворителя:



Схема 2.10

R = *cyclo*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (IX) (200°C с разл., 81%); *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (X) (225 °C с разл., 87%).

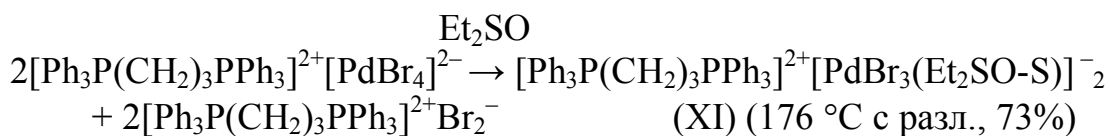


Схема 2.11

Диэтилсульфоксид координируется на атом палладия посредством атома серы. Таким образом, взаимодействием бромидов трифенилорганилфосфония с бромидом палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты в воде получены ионные комплексы с моноядерным анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ . Перекристаллизация в ацетонитриле не приводит к изменению структуры аниона. В диметилформамиде наблюдается динамическое равновесие между моно- $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  и биядерной  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  формами. В диметил- и диэтилсульфоксиде молекулы растворителя замещают один из анионов брома, что приводит к образованию анионов  $[\text{PdBr}_3(\text{R}_2\text{S=O-S})]^-$ , R=Me, Et.

### ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры комплексов записывали на ИК-спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетках KBr в области 4000 – 400 см<sup>-1</sup>. Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов комплексов I – VIII проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [40]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [41] и OLEX2 [42]. Все структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур, длины связей и валентные углы комплекса I – VIII приведены в приложении А (таблицы А.9 – А.12).

**Синтез PdBr<sub>2</sub>.** Осуществляли по методике приведенной в [43]. 2 г мелкоизмельченного металлического палладия растворяли при нагревании в 10 мл 48 %-ного раствора бромистоводородной кислоты, содержащей 2 мл брома. После осторожного выпаривания полученного раствора наблюдали образование темно-коричневого порошка. Выход бромида палладия количественный (5 г).

**Синтез [Ph<sub>3</sub>(cyclo-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)P]<sup>+</sup><sub>2</sub>[PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (I).** В 2 мл 48 %-ной бромистоводородной кислоты растворяли 0,15 г дибромида палладия (0,56 ммоль) и при перемешивании прибавляли раствор 0,431 г (1,12 ммоль) бромида трифенил(циклопропил)фосфония в 20 мл горячей воды. Наблюдали образование осадка красно-коричневого цвета, который фильтровали и сушили. После перекристаллизации из ацетонитрила получили 0,58 г (99 %) красно-коричневых кристаллов I с T<sub>разл</sub> = 233 °С.

Найдено, %: С 48,76, Н 3,94.

Для C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PdBr<sub>4</sub> вычислено, %: С 48,82, Н 3,87.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3076, 3050, 3020, 2994, 1585, 1479, 1436, 1338, 1314, 1297, 1191, 1160, 1114, 1077, 1055, 1023, 995, 894, 865, 842, 797, 787, 772, 750, 726, 689, 662, 525, 498 (рис.Б.1).

Аналогично получен, исходя из бромида палладия(II), [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (II) – кристаллы красно-коричневого цвета, T<sub>разл</sub> = 296 °С.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3054, 3022, 2889, 1666, 1584, 1483, 1437, 1190, 1161, 1111, 1030, 995, 961, 822, 731, 719, 689, 540, 529, 505, 492, 471, 428.

Найдено, %: С 47.06; Н 3.71. C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Pd.

Вычислено, %: С 47.18; Н 3.63

**Синтез [Ph<sub>3</sub>(cyclo-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)P]<sup>+</sup><sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (III).** В 2 мл 48 %-ной бромистоводородной кислоты растворяли 0,15 г дибромида палладия (0,56 ммоль) и при перемешивании прибавляли раствор 0,431 г (1,12 ммоль) бромида трифенилциклопропилфосфония в 20 мл горячей воды. Наблюдали образование

осадка красно-коричневого цвета, который фильтровали и сушили. После перекристаллизации из диметилформаида получили кристаллы двух типов: 0,30 г (52 %) красно-коричневых кристаллов I с  $T_{\text{разл}} = 233 \text{ }^\circ\text{C}$  и 0,27 г (46 %) красных кристаллов III с  $T_{\text{разл}} = 239 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр комплекса III ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075, 3051, 3020, 2993, 1586, 1479, 1437, 1337, 1315, 1298, 1192, 1161, 1115, 1078, 1055, 1024, 996, 895, 865, 843, 798, 787, 773, 752, 726, 688, 663, 526, 497 (рис.Б.2).

Найдено, %: С 39,57, Н 3,14.

Для  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Br}_6$  вычислено, %: С 38,82, Н 3,08.

Аналогично, перекристаллизацией в диметилформаидае получен комплекс  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_4]^{2-}$  (II) – кристаллы светло-коричневого цвета, 61%,  $T_{\text{разл}} = 296 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3054, 3022, 2889, 1666, 1584, 1483, 1437, 1190, 1161, 1111, 1030, 995, 961, 822, 731, 719, 689, 540, 529, 505, 492, 471, 428 (рис.Б.3).

Найдено, %: С 47,06; Н 3,71.  $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Br}_4\text{Pd}$ .

Вычислено, %: С 47,18; Н 3,63

и сольват  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-} \cdot \text{DMFA}$  (IV) – кристаллы коричневого цвета, 32%,  $T_{\text{разл}} = 293 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3049, 3028, 2933, 2891, 2847, 1667, 1584, 1483, 1437, 1381, 1188, 1165, 1113, 1092, 997, 764, 741, 725, 687, 538, 527, 511, 500, 486, 432 (рис.Б.4).

Найдено, %: С 37,67; Н 3,29.  $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{ONP}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2$ .

Вычислено, %: С 37,86; Н 3,23.

**Синтез  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+ [\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$  (V).** К 0,05 г (0,19 ммоль) дибромида палладия добавляли раствор 0,07 г (0,19 ммоль) бромида трифенил(циклопропил)фосфония в 4 мл диметилсульфоксида. Наблюдали образование красно-коричневых кристаллов комплекса, 78%,  $T_{\text{разл}} = 129 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Комплекс V также был получен при растворении навески 0.1 г кристаллов комплексов I и III в 2 мл диметилсульфоксида, красно-коричневые кристаллы с  $T_{\text{разл}} = 129 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: С 37,87, Н 3,64.

Для  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSPPdBr}_3$  вычислено, %: С 37,94, Н 3,57.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053, 2984, 1587, 1482, 1437, 1340, 1316, 1292, 1193, 1163, 1115, 1072, 1051, 1020, 996, 964, 928, 894, 864, 835, 791, 748, 724, 690, 662, 527, 494, 460, 421.

По аналогичным методикам получены:

$[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{PPh}_3]^+ [\text{PdBr}_3\text{DMSO}]^-$  (VI) – красно-коричневые кристаллы, 91 %,  $T_{\text{разл}} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 3051, 3011, 2928, 2855, 1483, 1437, 1121, 1109, 1024, 995, 754, 723, 692, 544, 527, 517, 419 (рис.Б.5).

**$[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+} [\text{PdBr}_3 \cdot \text{DMSO}]_2 \cdot \text{DMSO}$  (VII)** – кристаллы вишнёвого цвета с  $T_{\text{разл}} = 150$  °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 3055, 3027, 2993, 2911, 1583, 1479, 1436, 1405, 1310, 1288, 1189, 1164, 1111, 1022, 997, 970, 932, 916, 842, 771, 743, 726, 686, 524, 488, 449, 425.

Найдено, %: С 35,66, Н 3,54.

Для  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{S}_3\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Br}_6$  вычислено, %: С 35,75, Н 3,39.

**$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdBr}_3 \cdot \text{DMSO}]_2$  (VIII)** – кристаллы красного цвета с  $T_{\text{разл}} = 167$  °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3076, 3053, 3020, 2992, 2931, 2909, 2893, 1585, 1437, 1402, 1337, 1310, 1285, 1188, 1111, 1022, 1015, 997, 974, 750, 719, 689, 536, 511, 500, 447, 424 (рис.Б.6).

Найдено, %: С 36.32; Н 3.43.  $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2$ .

Вычислено, %: С 36.49; Н 3.39.

**Синтез  $[(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{PPh}_3]^+ [\text{PdBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{SO}]^-$  (IX).**

В 2 мл 48 %-ной бромистоводородной кислоты растворяли 0,15 г дибромида палладия (0,56 ммоль) и при перемешивании прибавляли раствор 0,431 г (1,12 ммоль) бромид трифенил(циклопропил)фосфония в 20 мл горячей воды. Наблюдали образование осадка оранжевого цвета, который фильтровали и сушили. После перекристаллизации из диэтилсульфоксида получили 0,58 г (81 %) вишнёвых кристаллов IX с  $T_{\text{разл}} = 200$  °С. ИК-спектр комплекса IX представлен на рисунке Б.7.

Аналогично получены:

**$[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{PPh}_3]^+ [\text{PdBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{SO}]^-$  (X)** – красно-коричневые кристаллы, 87%,  $T_{\text{разл}} = 225$  °С. ИК-спектр комплекса X представлен на рисунке Б.8.

**$[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{SO}]_2$  (XI)** – красные кристаллы, 73%,  $T_{\text{разл}} = 176$  °С. ИК-спектр комплекса XI представлен на рисунке Б.9.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 2) Взаимодействием бромидов трифенилорганилфосфония с бромидом палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты получены новые ионные комплексы палладия с моноядерным анионом  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ .
- 3) Установлено, что перекристаллизация комплексов из ацетонитрила не приводит к изменению строения аниона. При перекристаллизации из диметилформамида устанавливается динамическое равновесие между моно- и биядерной  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$  формами. При растворении исходных реагентов, а также моно- и биядерных комплексов в диметил- или диэтилсульфоксиде наблюдаются реакции лигандного обмена аниона брома на молекулу сульфоксида сопровождающиеся образованием анионов  $[\text{PdBr}_3(\text{R}_2\text{S}=\text{O}-\text{S})]^-$ ,  $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ .
- 4) Строение 9 комплексов доказано методом РСА.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 <https://scifinder.cas.org>.
- 2 <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>.
- 3 Salas, J.M. Synthesis, spectroscopic studies, and crystal structure of theophyllinium tetrabromopalladate(II) / J.M. Salas, E. Colacio, M.N. Moreno, J. Ruiz, T. Debaerdemaeker, J. Via, M.I. Arriortua // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1989. – V. 19, № 2. – P. 755.
- 4 Neve, F. Synthesis, structure, and thermotropic mesomorphism of layered N-alkylpyridinium tetrahalopalladate (II) salts / F. Neve, A. Crispini, S. Armentano, O. Francescangeli // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 1904–1913.
- 5 Neve, F. Competitive interactions in carboxy-functionalized pyridinium salts: Crossover from O-H···O to O-H···X-M contacts / F. Neve, A. Crispini // *Cryst. Eng. Comm.* – 2007. – V. 9. – P. 689–703.
- 6 Gasanov, Kh.I. Cation-anion complexes of palladium(II) and platinum(II) with di- and triethanolamines / Kh.I. Gasanov, D.I. Mirzai // *Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* – 2000. – V. 43. – P. 108–111.
- 7 Seeber, G. Palladium(II)-based cis,trans-1,3,5-triaminocyclohexane complexes demonstrating a variety of coordination modes and architectures / G. Seeber, D. Long, B. Kariuk, L. Cronin // *Dalton Trans.* – 2003. – V. 15. – P. 4498–4504.
- 8 Zhong, C. Bis(1-n-butyl-3-methylimidazolium) tetrabromopalladate(II) / C. Zhong, Y. Zuo, H. Jin, T. Wang, S. Liu // *Acta Cryst.* – 2006. – V. E62. – P. m2281–m2283.
- 9 Tusek-Bozic, L. Synthesis, characterization and antitumor activity of palladium(II) complexes of monoethyl 8-quinolylmethylphosphonate / L. Tusek-Bozic, M. Juribasic, P. Traldi, V. Scarica, A. Furlani // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27. – P. 1317–1328.
- 10 Barrios-Landeros, F. Autocatalytic oxidative addition of PhBr to Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> via Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)(Br) / F. Barrios-Landeros, B.P. Carrow, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society.* – 2008. – V. 130, № 18. – P. 5842–5843.
- 11 Mantas-Oktem, K. Reactions of Nitrogen Donors with Cycloheptatrienylidene Complexes: Metal Coordination versus Nucleophilic Attack on the Carbene Ligand / K. Mantas-Oktem, K. Ofele, A. Pothig, B. Bechlars, W. Herrmann // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – P. 8249–8256.
- 12 Trivedi, M. New pentamethylene-bridged bis-imidazolium dication ligands and its palladium(II) complexes: Synthesis, characterization, and catalysis / M. Trivedi, R. Nagarajan, N.P. Rath, A. Kumar, K.C. Molloy // *Inorganica Chimica Acta.* – 2012. – V. 383. – P. 118–124.
- 13 Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журнал неорганической химии.* – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
- 14 Bardi, R. Reactivity of Functionalized Halo-derivatives with Transition Metal Complexes. Synthesis and X-Ray Diffraction Study of [Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>[PdCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> Obtained by Reaction of trans-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



with  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  / R. Bardi, A.M. Piazzesi // *Inorganica Chimica Acta*. – 1983. – V. 75. – P. 15–19.

15 Kelly, P. A comparison of the coordination chemistry of  $\text{Ph}_2\text{SNH}$  and  $\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ : the preparation and X-ray crystal structures of  $[\text{PPh}_4]\text{PdBr}_3(\text{Ph}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN})$  and  $\text{trans-}[\text{PdBr}_2\text{SNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]_2$ , the first fully characterised complexes of a N-substituted sulfimide / P. Kelly, K.G. Parker, M.A. Rodiel, A.M. Slawin // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 623. – P. 120–123.

16 Huynh, H. Palladium(II) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene with Unusual Intramolecular C-H $\cdots$ Pd and C<sub>carbene</sub> $\cdots$ Br Interactions and Their Catalytic Activities / H. Huynh, Y. Han, J. Ho, G. Tan // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – P. 3267–3274.

17 Berkei, M. Crystal Structure of Tetrabutylammonium Carbonyltrichloroplatinate(II)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PtBr}_3(\text{CO})]$  / M. Berkei, J.F. Bickley, B. T. Heaton // *Z. Naturforsch.* – 2002. – V. 57b. – P. 610–614.

18 Hazell, A. Mono-, di- and poly-nuclear transition-metal complexes of a bis(tridentate) ligand: towards p-phenylenediamine-bridged co-ordination polymers / A. Hazell, C. McKenzie, L.P. Nielsen // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1998. – V. 7. – P. 1751–1756.

19 Meyer, D. Palladium Complexes with Pyrimidine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity / D. Meyer, M. Taige, A. Zeller, K. Hohlfeld, S. Ahrens, T. Strassner // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – P. 2142–2149.

20 Heckenroth, M. On the Electronic Impact of Abnormal C4-Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes / M. Heckenroth, A. Neels, M.G. Garnier, P. Aebi, A. W. Ehlers, M. Albrecht // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 9375–9386.

21 Liu, Q. N-Heterocyclic carbene copper(I), mercury(II) and silver(I) complexes containing durene linker: synthesis and structural studies / Q. Liu, A. Chen, X. Chen, Y. Zang, X. Wu, X. Wang // *CrystEngComm*. – 2011. – V. 13. – P. 293.

22 Шарутин В.В. Синтез и строение комплекса палладия  $[\text{PH}_4\text{SB}(\text{DMSO})][\text{PDBR}_3(\text{DMSO})]$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гуцин // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 29, № 2. – С. 26–30.

23 Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия тетрабромопалладийводородной кислоты с бромиды тетраорганилфосфония в различных растворителях / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гуцин // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 30, № 6. – С. 41–49.

24 Sharutin, V. V. Synthesis and structure of palladium complexes  $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}]^+ [\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^- \cdot \text{DMSO}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$ , and  $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+ [\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$  / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58, № 5. – P. 616–621.

25 Lang, C. Consecutive modular ligation as an access route to palladium containing polymers / C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer, A. Goldmann, P. Roesky // *Polym. Chem.* – 2013. – V. 4. – P. 5456–5462.

26 Крол, И.А. Химия соединений палладия(II) и платины(II) / И.А. Крол, В.М. Агре, В.К. Трунов, Е.Г. Морозова // Журнал Неорганической Химии. – 1988. – Вып. 33. – С. 144.

27 Kelly, P. Investigations into the reaction of  $S_4N_4$  with  $[PPh_4]_2[Pd_2Cl_6]$ . The X-ray crystal structures of  $[PPh_4]_2[Pd_2(\mu-S_2N_2)Cl_6]$  and of  $[PPh_4][Pd_2(\mu-S_3N_2)Cl_4]$  / P. Kelly, A. Slawin, D. Williams, D. Woollins // Polyhedron. – 1991. – V. 10, № 19. – P. 2337–2340.

28 Neumuller, B. Die Kristallstrukturen von  $[Et_3PNAsPh_3]_2[Ag_2Br_4]$  und  $[Et_3PNAsPh_3]_2[Pd_2Br_6]$  / B. Neumuller, S. Chitsaz, K. Dehnicke // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – V. 628. – P. 523–531.

29 Lassahn, P. Palladium(II) salts containing  $[PdCl_4]^{2-}$  and  $[Pd_2Cl_6]^{2-}$  ions as pre-catalysts for the vinyl-polymerization of norbornene – evidence for the in situ formation of  $PdCl_2$  as the active species / P. Lassahn, V. Lozan, C. Janiak // Dalton Trans. – 2003. – V. 8. – P. 927–935.

30 Tonde, S. Isolation and characterization of an iodide bridged dimeric palladium complex in carbonylation of methanol / S. Tonde, A. Kelkar, M. Bhadbhade, R. Chaudhari // J. Organomet. Chem. – 2005. – V. 690. – P. 1677–1681.

31 Zhu, Y. Bis(tetrabutylammonium) di-*l*-bromidobis[dibromidopalladate(II)] / Y. Zhu, L. Wang, Q. Li, Y. Wei // Acta Cryst. – 2007. – V. E63. – P. m1004–m1005.

32 Rimoldi, M. Unexpected Isomerism in "[Pd(2,9-dimethylphenanthroline) $X_2$ ]" ( $X = Cl, Br, I$ ) Complexes: a Neutral and an Ionic Forms Exist / M. Rimoldi, F. Ragaini, E. Gallo, F. Ferretti, P. Macchi, N. Casati // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 3648–3654.

33 Dale, S. Bis[(diphenylsulfimido)triphenylphosphonium] di-*l*-bromobis[dibromopalladate(II)] / S. Dale, M. Elsedood, L. Gilby, K. Holmes, P. Kelly // Acta Cryst. – 2005. – V. C61. – P. m40–m42.

34 Arderne, C. Bis[(1,10'-biphenyl-2,2'-diyl)di-*tert*-butylphosphonium] di- $\mu$ -chlorido-bis[dichloridopalladate(II)] / C. Arderne, C. Holzapfel // Acta Cryst. – 2012. – V. E68. – P. m1247.

35 Naghipour, A. Synthesis, characterization and structural study of a phosphonium salt containing the  $[Pd_2Br_6]^{2-}$  ion and its application as a novel, efficient and renewable heterogeneous catalyst for amination of aryl halides and the Stille cross-coupling reaction / A. Naghipour, A. Ghorbani-Choghamarani, F. Heidarizadi, B. Notash // Polyhedron. – 2015. – V. 105. – P. 18.

36 Arash, G.-C. Bis[(2-methylacetatobenzyl)tri(*p*tolyl)phosphonium]hexabromodipalladate(II); synthesis, characterization, structural study and application as a retrievable heterogeneous catalyst for the amination of aryl halides and Stille cross-coupling reaction / G.-C. Arash, A. Naghipour, F. Heidarizadi, B. Notash // Inorganica Chimica Acta. – 2016. – V. 446. – P. 97–102.

37 Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия:  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$  / В.В Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, И.А. Ильченко // Координационная химия. – 2015. – Т. 41, № 7. – С. 430–436.

38 Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot \text{DMF}$  и  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO-S})]_2$  / В.В Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, И.А. Ильченко, П.В. Андреев // Журнал Общей химии. – 2017. – Т. 87(149), № 1. – С. 128–133.

39 Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса палладия  $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$  / В.В Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, И.А. Ильченко // Вестник ЮУрГУ. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 11–16.

40 Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

41 Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

42 Dolomanov, O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–344.

43 Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / под ред. Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – 360 с.

## ABSTRACT

Il'chenko I.A. Impact of a nature solvent on design of palladium- halogen-containing anions – Chelyabinsk: SUSU, E.T.–241, 2017. – 61 p., 29 fig., 16 table, 43 references, 2 app.

Palladium dibromide, hydrobromic acid, (cyclopropyl)(triphenyl)phosphonium tetrabromo palladate(II), trimethylenebis(triphenyl)phosphonium tetrabromo palladate(II), (cyclopropyl)(triphenyl)phosphonium hexabromo dipalladate(II), solvate trimethylenebis(triphenyl)phosphonium hexabromo dipalladate(II), (cyclopropyl)(triphenyl)phosphonium tribromo(dimethylsulfoxide) palladate(II), (cyclohexyl)(triphenyl)phosphonium tribromo(dimethylsulfoxide) palladate(II), solvate 1,2-vinylenebis(triphenylphosphonium) tribromo(dimethylsulfoxide) palladate(II), synthesis, X-ray analysis, structure.

The research object are complexes with mononuclear anions like:  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  and  $[\text{PdBr}_3(\text{R}_2\text{S}=\text{O}-\text{S})]^-$ ,  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$  and complexes with binuclear anions  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ , received by interaction of tetrabromopalladic(II) acid with bromides tetraorganilphosphonium with following recrystallization from different solvents.

The aim of the study is synthesis of ionic bromine-containing complexes of palladium(II) with phosphonium cations, research facts that affect on structure of anion, identification of obtained compounds with X-ray diffraction and IR spectroscopy.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to compile the literature review in the research area;
- to synthesize bromine-containing complexes of palladium(II) with phosphonium cations;
- to recrystallize obtained compounds from different solvents;
- to study structure features of obtained complexes;
- to identify structures of 9 compounds by X-ray diffraction.

The field of application includes: the obtained data can be used for further development of reactivity and practical use of synthesized complexes.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
комплекс I			
P(1)–C(1)	1,793(5)	C(1)–P(1)–C(21)	107,6(2)
P(1)–C(11)	1,791(4)	C(11)–P(1)–C(1)	109,7(2)
P(1)–C(7)	1,766(5)	C(11)–P(1)–C(21)	110,2(2)
P(1)–C(21)	1,798(5)	C(7)–P(1)–C(1)	109,4(2)
P(2)–C(31)	1,802(5)	C(7)–P(1)–C(11)	109,1(2)
P(2)–C(51)	1,795(5)	C(7)–P(1)–C(21)	110,9(2)
P(2)–C(37)	1,773(5)	C(51)–P(2)–C(31)	107,4(2)
P(2)–C(41)	1,795(5)	C(51)–P(2)–C(41)	111,1(2)
Pd(1)–Br(1)	2,4459(5)	C(37)–P(2)–C(31)	110,6(2)
Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	2,4458(5)	C(37)–P(2)–C(51)	108,9(2)
Pd(1)–Br(2)	2,4333(5)	C(37)–P(2)–C(41)	109,6(2)
Pd(1)–Br(2 <sup>1</sup> )	2,4333(5)	C(41)–P(2)–C(31)	109,2(2)
Pd(2)–Br(3 <sup>2</sup> )	2,4361(5)	Br(1 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(1)	180,00(2)
Pd(2)–Br(3)	2,4362(5)	Br(2 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(2)	179,999(1)
Pd(2)–Br(4 <sup>2</sup> )	2,4431(7)	Br(3 <sup>2</sup> )–Pd(2)–Br(3)	180,00(4)
Pd(2)–Br(4)	2,4431(7)	Br(4 <sup>2</sup> )–Pd(2)–Br(4)	179,999(1)

Таблица А.2 – Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре II

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
комплекс II			
1	2	3	4
P(1)–C(1)	1,798(3)	C(1)–P(1)–C(27)	108,32(13)
P(1)–C(11)	1,796(3)	C(11)–P(1)–C(1)	107,70(13)
P(1)–C(21)	1,797(3)	C(11)–P(1)–C(21)	110,59(14)
P(1)–C(27)	1,802(3)	C(11)–P(1)–C(27)	111,09(13)
P(2)–C(29)	1,805(3)	C(21)–P(1)–C(1)	107,47(13)
P(2)–C(31)	1,796(3)	C(21)–P(1)–C(27)	111,49(14)
P(2)–C(41)	1,803(3)	C(31)–P(2)–C(29)	110,11(13)
P(2)–C(51)	1,800(3)	C(31)–P(2)–C(41)	113,36(13)
Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	2,4316(3)	C(31)–P(2)–C(51)	108,67(14)
Pd(1)–Br(1)	2,4316(3)	C(41)–P(2)–C(29)	105,24(13)
Pd(1)–Br(21)	2,4447(3)	C(51)–P(2)–C(29)	111,02(13)
Pd(1)–Br(2)	2,4447(3)	C(51)–P(2)–C(41)	108,42(13)

## Окончание таблицы А.2

1	2	3	4
Pd(2)–Br(3)	2,4377(3)	Br(1 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(1)	179,999(1)
Pd(2)–Br(3 <sup>2</sup> )	2,4377(3)	Br(1 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(2 <sup>1</sup> )	92,091(12)
Pd(2)–Br(4)	2,4392(4)	Br(1 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(2)	87,909(12)
Pd(2)–Br(4 <sup>2</sup> )	2,4393(4)	Br(1)–Pd(1)–Br(2 <sup>1</sup> )	87,910(12)
–	–	Br(1)–Pd(1)–Br(2)	92,090(12)
–	–	Br(2 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(2)	180,000(2)
–	–	Br(3 <sup>2</sup> )–Pd(2)–Br(4)	90,632(13)
–	–	Br(3 <sup>2</sup> )–Pd(2)–Br(4 <sup>2</sup> )	89,368(13)
–	–	Br(3)–Pd(2)–Br(3 <sup>2</sup> )	180,0
–	–	Br(3)–Pd(2)–Br(4)	89,369(13)
–	–	Br(3)–Pd(2)–Br(4 <sup>2</sup> )	90,631(13)
–	–	Br(4)–Pd(2)–Br(4 <sup>2</sup> )	180,0
преобразования симметрии <sup>1</sup> 1-X,-Y,1-Z; <sup>2</sup> -X,-1-Y,-Z			

Таблица А.3 – Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре III

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град
комплекс III			
Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	2,4600(7)	Br(1)–Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	87,43(2)
Pd(1)–Br(1)	2,4559(7)	Br(2)–Pd(1)–Br(1)	90,86(3)
Pd(1)–Br(2)	2,4045(8)	Br(3)–Pd(1)–Br(1)	176,28(3)
Pd(1)–Br(3)	2,3952(7)	Br(3)–Pd(1)–Br(2)	91,98(3)
Br(1)–Pd(1 <sup>1</sup> )	2,4600(7)	C(1)–P(1)–C(21)	107,2(2)
P(1)–C(1)	1,794(5)	C(11)–P(1)–C(1)	110,7(2)
P(1)–C(21)	1,802(5)	C(11)–P(1)–C(21)	110,1(2)
P(1)–C(11)	1,786(5)	C(31)–P(1)–C(1)	111,2(2)
P(1)–C(31)	1,778(5)	C(31)–P(1)–C(21)	108,9(2)
преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1-x, 1-y, -z			

Таблица А.4 – Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре IV

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град
комплекс IV			
1	2	3	4
Pd(1 <sup>1</sup> )–Br(1)	2,4520(13)	C(1)–P(1)–C(11)	109,1(4)
P(1)–C(1)	1,785(8)	C(1)–P(1)–C(21)	108,1(4)
P(1)–C(11)	1,789(8)	C(1)–P(1)–C(31)	111,3(4)
P(1)–C(21)	1,793(9)	C(11)–P(1)–C(21)	111,9(4)
P(1)–C(31)	1,807(8)	C(11)–P(1)–C(31)	106,3(4)

## Окончание таблицы А.4

1	2	3	4
Pd(1)–Br(1)	2,4599(13)	C(21)–P(1)–C(31)	110,2(4)
Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	2,4520(13)	Br(1 <sup>1</sup> )–Pd(1)–Br(1)	86,43(4)
Pd(1)–Br(2)	2,4096(13)	Br(2)–Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	178,22(5)
Pd(1)–Br(3)	2,3936(15)	Br(2)–Pd(1)–Br(1)	91,97(5)
–	–	Br(3)–Pd(1)–Br(1 <sup>1</sup> )	90,30(5)
–	–	Br(3)–Pd(1)–Br(1)	176,73(5)
–	–	Br(3)–Pd(1)–Br(2)	91,30(5)
–	–	Pd(1 <sup>1</sup> )–Br(1)–Pd(1)	93,57(4)
преобразования симметрии <sup>1</sup> -X,-Y,-Z; <sup>2</sup> 1-X,+Y,1/2-Z			

Таблица А.5 – Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре V

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град
комплекс V			
P(1)–C(1)	1,797(5)	C(11)–P(1)–C(1)	109,7(2)
P(1)–C(11)	1,791(5)	C(17)–P(1)–C(1)	109,8(3)
P(1)–C(17)	1,767(5)	C(17)–P(1)–C(11)	108,4(2)
P(1)–C(21)	1,791(4)	C(17)–P(1)–C(21)	110,5(2)
Pd(1)–Br(1)	2,4288(6)	C(21)–P(1)–C(1)	108,5(2)
Pd(1)–Br(2)	2,3986(7)	C(21)–P(1)–C(11)	109,9(2)
Pd(1)–S(1)	2,2633(13)	Br(2)–Pd(1)–Br(1)	89,07(3)
Pd(1)–Br(3)	2,4222(7)	Br(2)–Pd(1)–Br(3)	176,61(4)
S(1)–C(8)	1,732(9)	S(1)–Pd(1)–Br(1)	179,22(4)
S(1)–O(1)	1,410(5)	S(1)–Pd(1)–Br(2)	90,36(4)
S(1)–C(7)	1,706(10)	Br(3)–Pd(1)–Br(1)	89,86(3)
преобразования симметрии: <sup>1</sup> 3-x,1-y,1-z; <sup>2</sup> 1-x,1-y,2-z			

Таблица А.6 – Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре VI

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град
комплекс VI			
1	2	3	4
P(1)–C(1)	1,796(5)	C(1)–P(1)–C(11)	110,0(2)
P(1)–C(11)	1,796(5)	C(1)–P(1)–C(21)	106,1(2)
P(1)–C(21)	1,799(5)	C(1)–P(1)–C(31)	112,0(2)
P(1)–C(31)	1,812(4)	C(11)–P(1)–C(21)	110,3(2)
Pd(1)–Br(1)	2,4278(6)	C(11)–P(1)–C(31)	107,9(2)
Pd(1)–Br(2)	2,4226(7)	C(21)–P(1)–C(31)	110,5(2)

## Окончание таблицы А.6

1	2	3	4
Pd(1)–Br(3)	2,4375(7)	Br(1)–Pd(1)–Br(3)	90,15(3)
Pd(1)–S(1)	2,2478(14)	Br(2)–Pd(1)–Br(1)	89,63(3)
S(1)–O(1)	1,455(4)	Br(2)–Pd(1)–Br(3)	179,62(3)
S(1)–C(8)	1,765(7)	S(1)–Pd(1)–Br(1)	176,49(5)
S(1)–O(7)	1,766(7)	S(1)–Pd(1)–Br(2)	93,16(5)
—	—	S(1)–Pd(1)–Br(3)	87,04(5)

Таблица А.7 – Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре VII

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
комплекс VII			
P(1)–C(1)	1,779(6)	C(1)–P(1)–C(21)	107,8(3)
P(1)–C(11)	1,794(6)	C(11)–P(1)–C(21)	111,5(3)
P(1)–C(21)	1,780(6)	C(21)–P(1)–C(27)	108,4(3)
P(1)–C(27)	1,801(5)	C(31)–P(2)–C(28)	111,7(3)
P(2)–C(31)	1,791(6)	C(41)–P(2)–C(28)	108,0(3)
P(2)–C(41)	1,787(5)	Br(1)–Pd(1)–Br(2)	90,36(3)
P(2)–C(51)	1,788(5)	Br(2)–Pd(1)–Br(3)	89,10(3)
P(2)–C(28)	1,816(5)	Br(1)–Pd(1)–Br(3)	177,59(4)
C(27)–C(28)	1,288(8)	S(1)–Pd(1)–Br(1)	91,26(5)
Pd(1)–Br(1)	2,4231(9)	S(1)–Pd(1)–Br(3)	89,24(5)
Pd(1)–Br(2)	2,4486(9)	S(1)–Pd(1)–Br(2)	178,11(6)
Pd(1)–Br(3)	2,4317(9)	Br(4)–Pd(2)–Br(6)	89,27(3)
Pd(1)–S(1)	2,2666(18)	Br(5)–Pd(2)–Br(6)	90,45(3)
Pd(2)–Br(4)	2,4200(8)	Br(4)–Pd(2)–Br(5)	177,82(3)
Pd(2)–Br(5)	2,4341(8)	S(2)–Pd(2)–Br(4)	90,12(5)
Pd(2)–Br(6)	2,4433(8)	S(2)–Pd(2)–Br(5)	90,28(5)
Pd(2)–S(2)	2,2634(17)	S(2)–Pd(2)–Br(2)	176,89(5)

Таблица А.8 – Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре VIII

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
комплекс VIII			
1	2	3	4
P(1)–C(1)	1.805(11)	C(1)–P(1)–C(27)	105.8(5)
P(1)–C(27)	1.827(8)	C(2)–P(1)–C(1)	110.0(5)
P(1)–C(21)	1.795(11)	C(11)–P(1)–C(1)	111.7(5)
P(1)–C(11)	1.775(10)	C(11)–P(1)–C(27)	106.4(5)
P(2)–C(29)	1.812(9)	C(11)–P(1)–C(21)	113.0(5)



## Окончание таблицы А.8

1	2	3	4
P(2)–C(31)	1.807(9)	C(1)–P(1)–C(27)	105.8(5)
P(2)–C(51)	1.791(11)	C(21)–P(1)–C(27)	107.3(5)
Pd(2)–Br(5)	2.4437(17)	C(51)–P(2)–C(29)	111.2(5)
Pd(2)–Br(6)	2.422(2)	C(51)–P(2)–C(41)	107.7(5)
Pd(2)–Br(4)	2.4333(17)	C(51)–P(2)–C(31)	109.4(5)
Pd(1)–S(1)	2.256(3)	C(31)–P(2)–C(29)	112.6(4)
Pd(1)–Br(1)	2.4223(16)	C(31)–P(2)–C(41)	108.4(5)
Pd(1)–Br(2)	2.4449(17)	Br(1)–Pd(1)–Br(2)	90.29(6)
Pd(1)–Br(3)	2.4499(15)	Br(1)–Pd(1)–Br(3)	175.62(7)
Pd(2)–S(2)	2.242(3)	Br(2)–Pd(1)–Br(3)	89.86(6)
—	—	S(1)–Pd(1)–Br(1)	92.88(10)
—	—	S(1)–Pd(1)–Br(2)	176.82(11)
—	—	S(1)–Pd(1)–Br(3)	86.98(10)
—	—	Br(4)–Pd(2)–Br(5)	90.45(6)
—	—	Br(6)–Pd(2)–Br(5)	89.55(7)
—	—	Br(6)–Pd(2)–Br(4)	177.65(10)
—	—	S(2)–Pd(2)–Br(5)	177.64(10)
—	—	S(2)–Pd(2)–Br(6)	89.10(11)
—	—	S(2)–Pd(2)–Br(4)	90.81(11)

Таблица А.9 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I – III

Параметр	Значение		
	I	II	III
1	2	3	4
M	1032,72	992,66	649,47
T, K	296(2)	273,15	296(2)
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пр. Группа	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	16,9473(7)	9,8357(4)	9,8998(3)
b, Å	14,6610(6)	11,4425(5)	13,5984(5)
c, Å	18,2161(8)	18,5413(6)	16,5995(6)
α, град	90,00	105,291(2)	90,00
β, град	117,0800(10)	96,333(2)	94,0650(10)
γ, град	90,00	109,470(2)	90,00
V, Å <sup>3</sup>	4029,9(3)	1852,13(13)	2229,03(13)
Z	4	2	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1,702	1,780	1,935

Окончание таблицы А.9

1	2	3	4
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4,535	4,930	6,285
$F(000)$	2032,0	972,0	1248,0
Размер кристалла, мм	0,47 × 0,38 × 0,17	0,22 × 0,17 × 0,05	0,29 × 0,28 × 0,12
Область сбора данных по $\theta$ , град	6,08–52,88°	5,74–53,56°	5,54–53,6°
Интервалы индексов отражений	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Измерено отражений	73900	44205	41015
Независимых отражений	8271 ( $R_{int} = 0,0636$ )	7891 [ $R_{int} = 0,0456$ , $R_{sigma} = 0,0306$ ]	4755 ( $R_{int} = 0,0384$ )
Переменных уточнения	445	7891/0/418	235
GOOF	1,017	1,012	1,043
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0433$ , $wR_2 = 0,1063$	$R_1 = 0,0284$ , $wR_2 = 0,0609$	$R_1 = 0,0425$ , $wR_2 = 0,1155$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0661$ , $wR_2 = 0,1184$	$R_1 = 0,0455$ , $wR_2 = 0,0669$	$R_1 = 0,0602$ , $wR_2 = 0,1303$

Таблица А.10 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур IV – VI

Параметр	Значение		
	IV	V	VI
1	2	3	4
$M$	629,44	727,60	769,68
$T$ , К	273,15	296(2)	273,15
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пр. Группа	C2/c	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
$a$ , Å	16,4017(10)	7,8468(3)	13,3310(6)
$b$ , Å	12,2413(7)	11,9501(5)	16,0058(7)
$c$ , Å	22,6198(15)	14,4043(5)	13,9440(5)
$\alpha$ , град	90,00	85,1730(10)	90,00
$\beta$ , град	96,342(2)	88,6780(10)	104,0740(10)
$\gamma$ , град	90,00	78,0520(10)	90,00
$V$ , Å <sup>3</sup>	4513,8(5)	1316,72(9)	2886,0(2)

Окончание таблицы А.10

1	2	3	4
$Z$	8	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,852	1,835	1,771
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6,204	5,410	4,942
$F(000)$	2408,0	708,0	1512,0
Размер кристалла, мм	0,42 × 0,33 × 0,21	0,75 × 0,56 × 0,47	0,66 × 0,26 × 0,15
Область сбора данных по $\theta$ , град	5,84 – 52,88°	6,24 – 52,98°	6,08 – 52,84°
Интервалы индексов отражений	-20 ≤ $h$ ≤ 20, -15 ≤ $k$ ≤ 15, -28 ≤ $l$ ≤ 28	-9 ≤ $h$ ≤ 9, -14 ≤ $k$ ≤ 14, -17 ≤ $l$ ≤ 17	-16 ≤ $h$ ≤ 16, -20 ≤ $k$ ≤ 20, -15 ≤ $l$ ≤ 16
Измерено отражений	30466	17215	36703
Независимых отражений	4623 [ $R_{\text{int}} = 0,0563$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0335$ ]	4930 ( $R_{\text{int}} = 0,0270$ )	5574 [ $R(\text{int}) = 0,0378$ ]
Переменных уточнения	4623/0/222	273	5574/0/300
GOOF	1,061	1,034	1,024
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0747$ , $wR_2 = 0,2301$	$R_1 = 0,0423$ , $wR_2 = 0,1059$	$R_1 = 0,0408$ , $wR_2 = 0,0863$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0970$ , $wR_2 = 0,2570$	$R_1 = 0,0525$ , $wR_2 = 0,1132$	$R_1 = 0,0583$ , $wR_2 = 0,0951$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	6,54/-0,82	0,90/-1,11	1,69/-1,28

Таблица А.11 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для комплекса VII

Параметр	Значение
$M$	1477,22
$T$ , К	296(2)
Сингония	моноклинная
Пр. Группа	$P2_1/c$
$a$ , Å	22,4176(7)
$b$ , Å	9,5016(2)
$c$ , Å	26,2637(8)
$\alpha$ , град	90,00

Окончание таблицы А.11

Параметр	Значение
$\beta$ , град	109,5400(10)
$\gamma$ , град	90,00
$V$ , Å <sup>3</sup>	5272,1(3)
$Z$	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,861
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5,445
$F(000)$	2872,0
$F(000)$	2872,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,33 × 0,14 × 0,12)
Область сбора данных по $\theta$ , град	5,96–52,84
Интервалы индексов отражений	$-28 \leq h \leq 27$ $-11 \leq k \leq 11$ $-32 \leq l \leq 32$
Измерено отражений	93694
Независимых отражений	10790
Переменных уточнения	547
GOOF	1,026
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0481,$ $wR_2 = 0,1333$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0872,$ $wR_2 = 0,1571$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	2,53/–1,66

Таблица А.12 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для комплекса VIII

Параметр	Значение
$M$	1415,13
$T$ , К	273.15
Сингония	ромбическая
Пр. Группа	$P2_12_1$
$a$ , Å	9.2443(2)
$b$ , Å	23.0042(7)
$c$ , Å	23.5595(7)
$\alpha$ , град	90.00
$\beta$ , град	90.00
$\gamma$ , град	90.00
$V$ , Å <sup>3</sup>	5010.1(2)
$Z$	4

## Окончание таблицы А.12

Параметр	Значение
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.876
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5.684
$F(000)$	2744.0
Форма кристалла (размер, мм)	0.75 × 0.45 × 0.15
Область сбора данных по $\theta$ , град	5.88 – 52.06°
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ h ≤ 9, -27 ≤ k ≤ 26, -28 ≤ l ≤ 29
Измерено отражений	25559
Независимых отражений	9646
Переменных уточнения	518
GOOF	1.038
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0683$ , $wR_2 = 0.1439$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1003$ , $wR_2 = 0.1582$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	1.53/-1.53

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

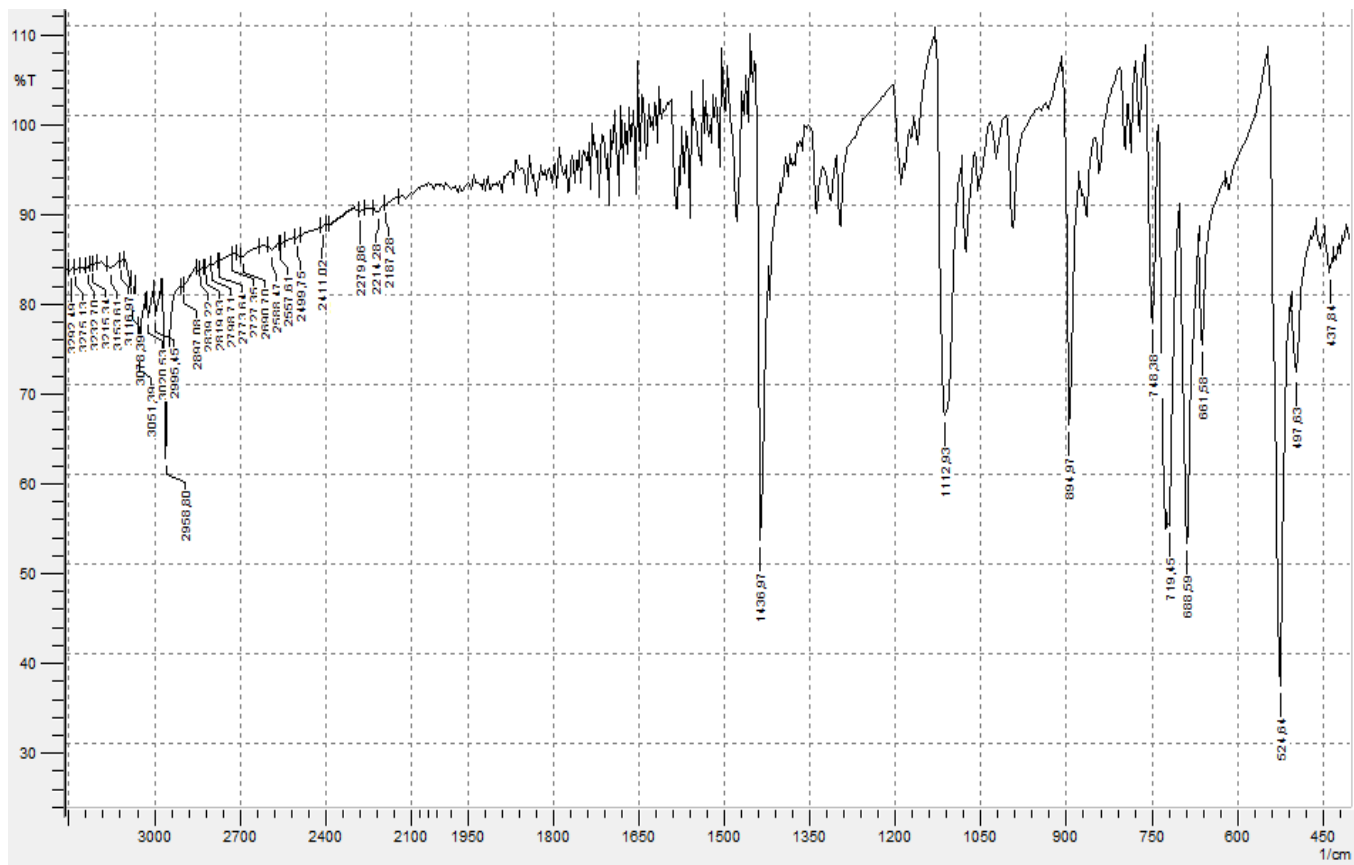


Рисунок Б.1 – ИК-спектр комплекса I

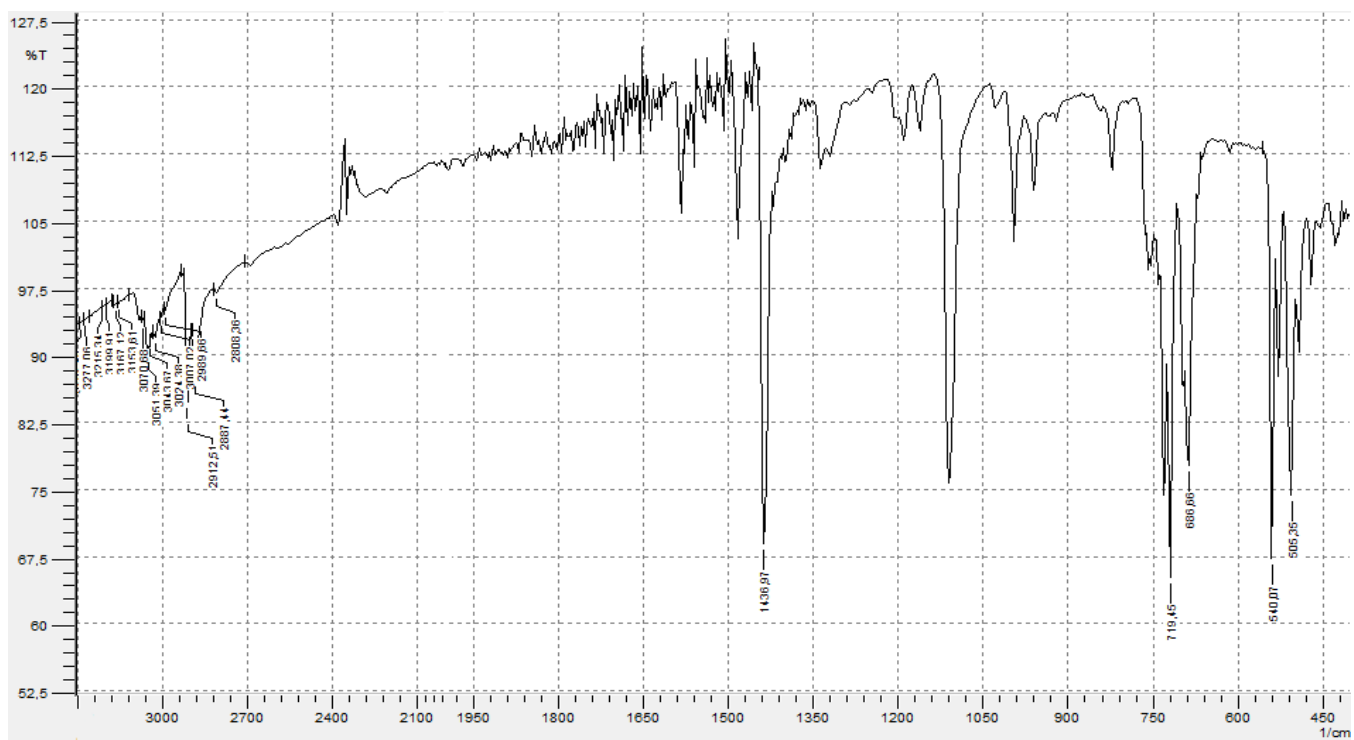


Рисунок Б.2 – ИК-спектр комплекса II

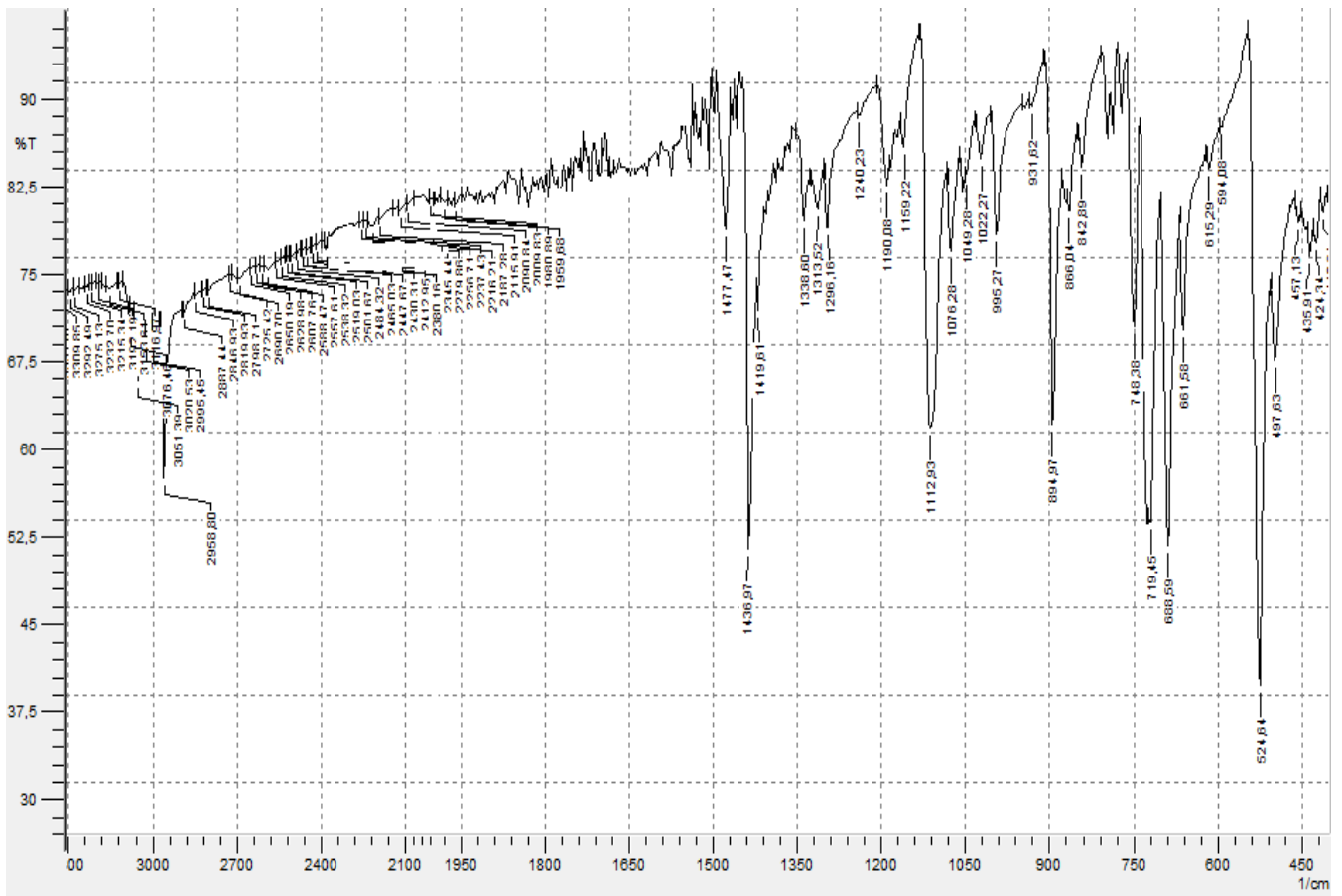


Рисунок Б.3 – ИК-спектр комплекса III

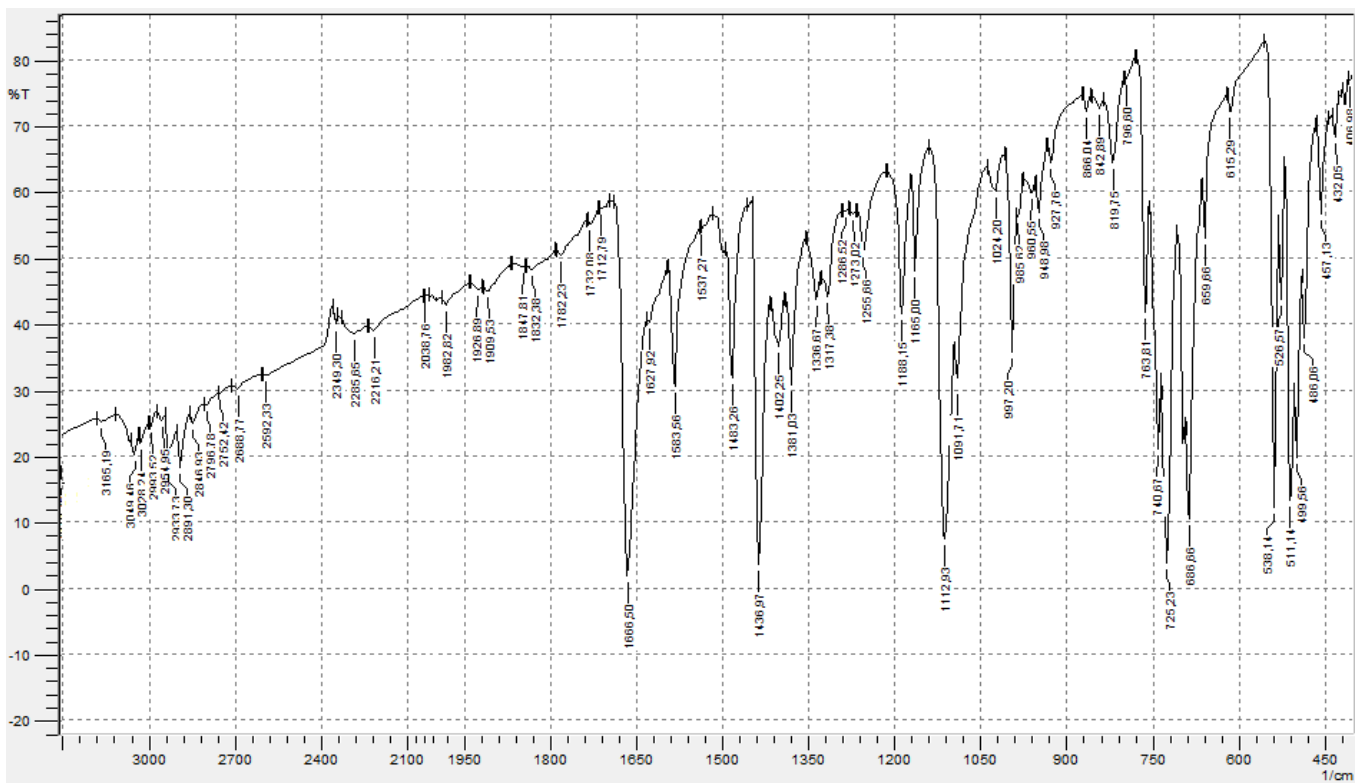


Рисунок Б.4 – ИК-спектр комплекса IV

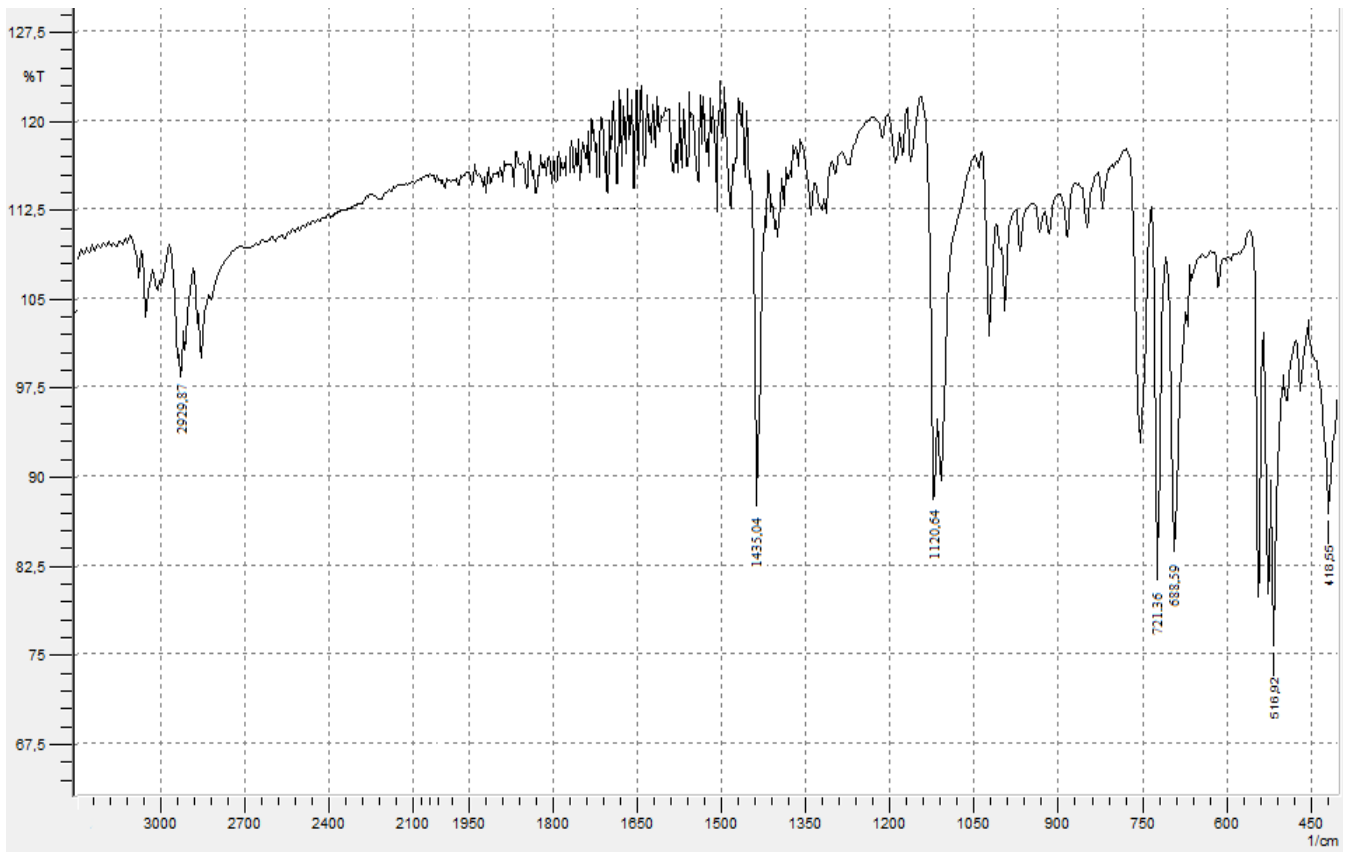


Рисунок Б.5 – ИК-спектр комплекса VI

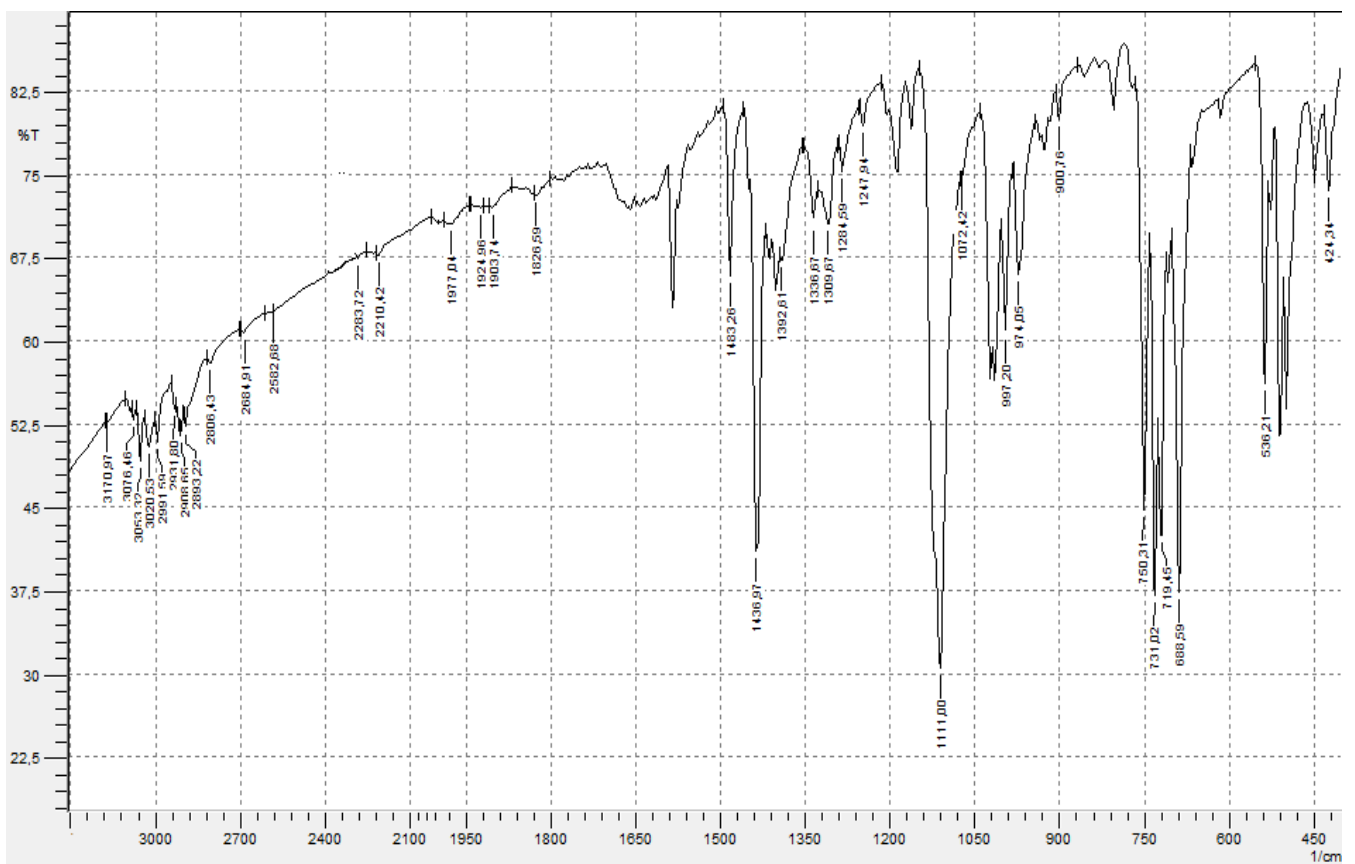


Рисунок Б.6 – ИК-спектр комплекса VIII



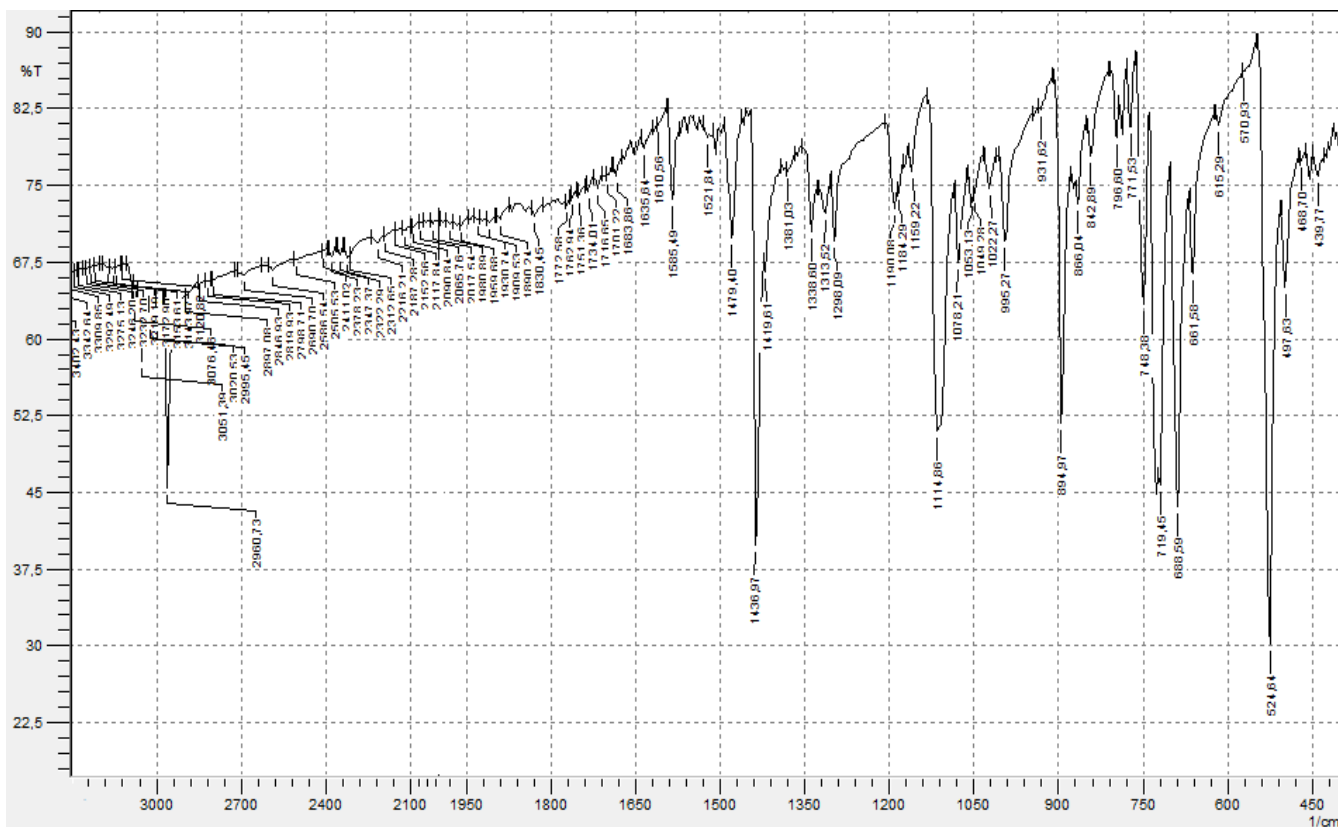


Рисунок Б.7 – ИК-спектр комплекса IX

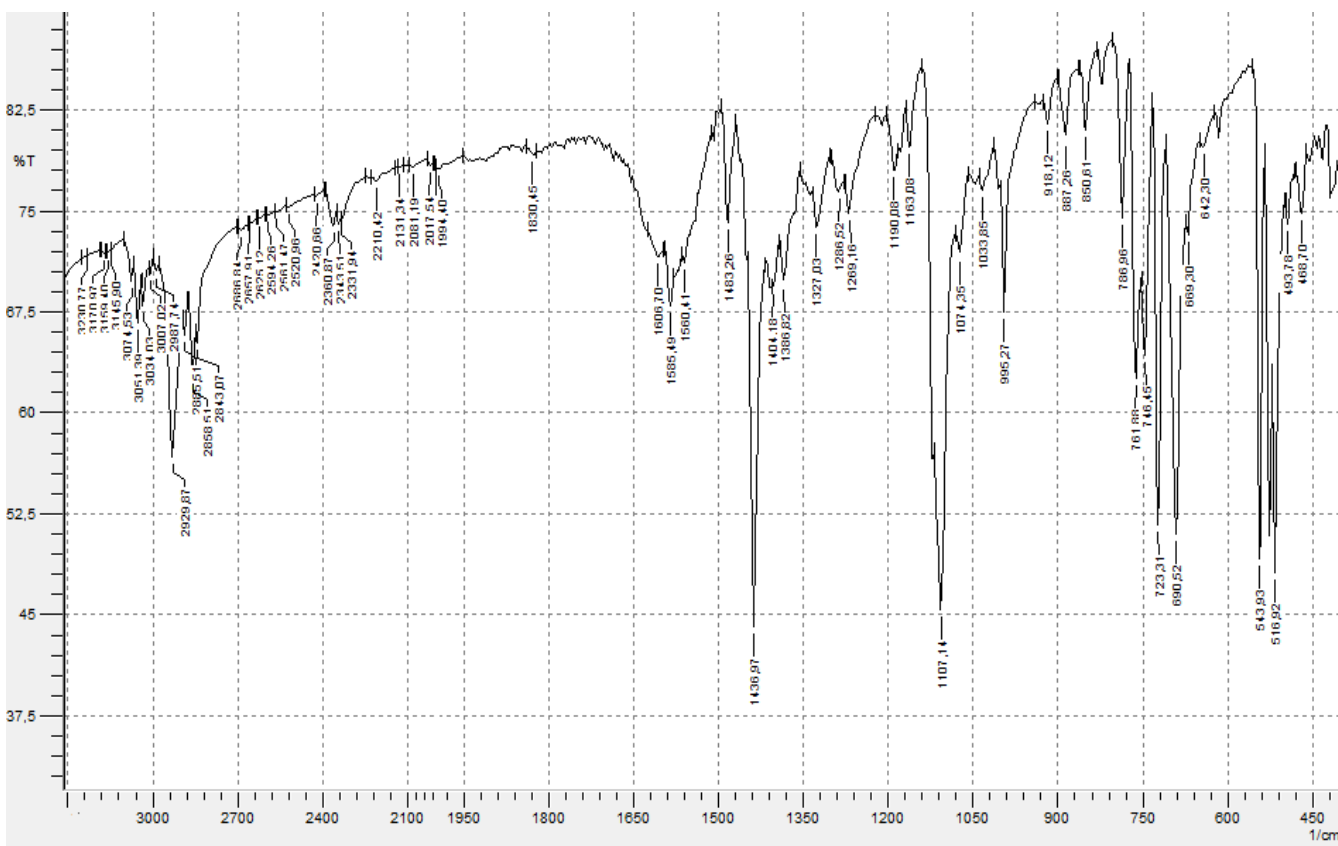


Рисунок Б.8 – ИК-спектр комплекса X

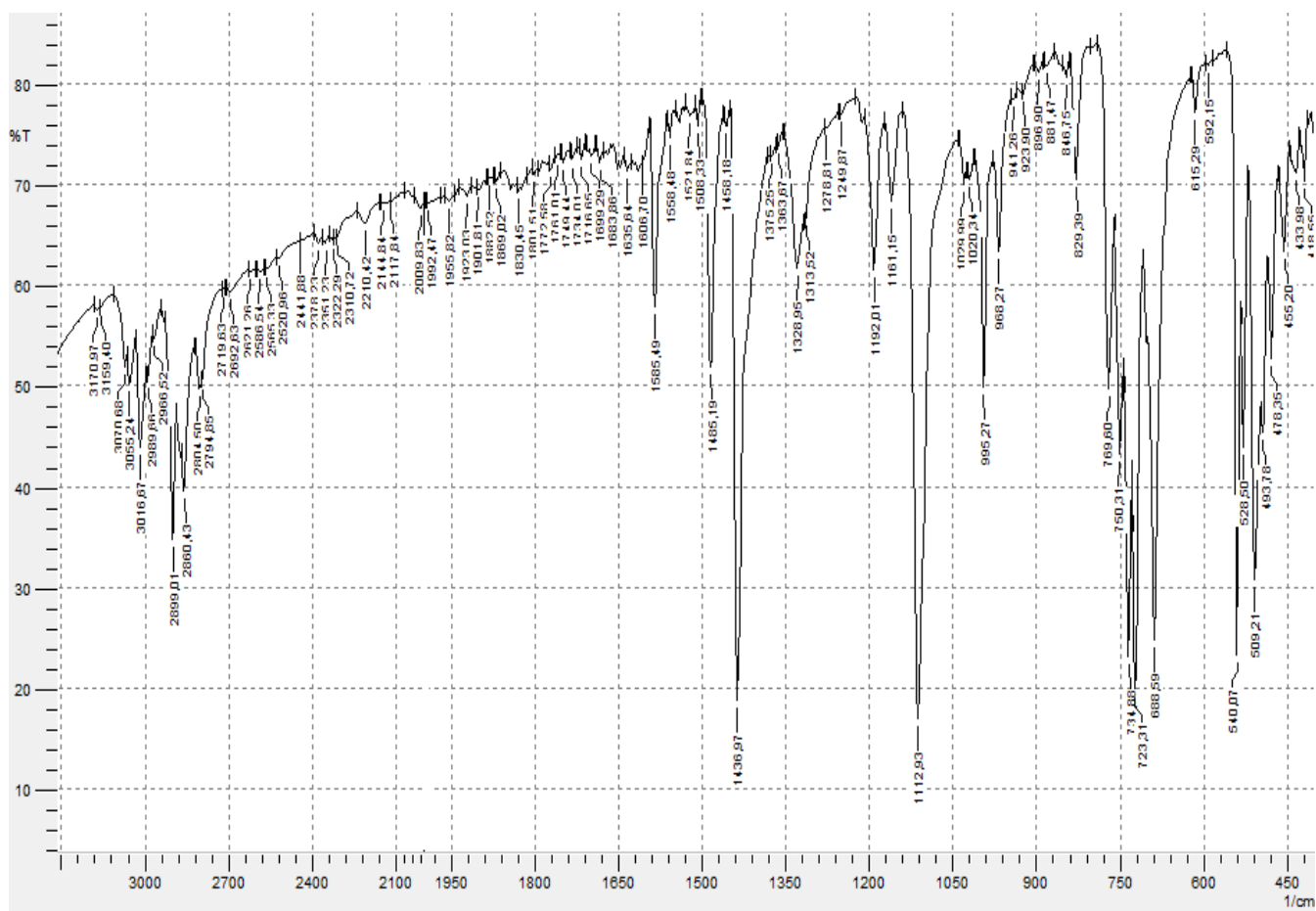


Рисунок Б.9 – ИК-спектр комплекса XI