

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

¹Анкудинова П.В., ²Ефименко И.А., ²Шишилов О.Н., ²Чураков А.В.

¹Высший химический колледж РАН

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

119991 Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31, Россия

polina.ankudinova@mail.ru

Информация, касающаяся карбоксилатов палладия ненасыщенных карбоновых кислот, практически отсутствует. В литературе известен только 2-метилкротонат палладия $\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCH=C(Me)CO}_2)_6$, имеющий треугольный металлоостов с мостиковым положением карбоксилатных групп [1]. В работе были получены карбоксилаты палладия α -, β - и γ -непредельных карбоновых кислот $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$, $\text{R} = \text{trans-PhCH=CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ с мостиковым положением карбоксилатных групп и отсутствием координации палладием двойной связи.

При замещении ацетат-иона в карбонилacetате палладия α -непредельными карбоновыми кислотами получены карбонилкарбоксилаты палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_4$, $\text{R} = \text{trans-CH}_3\text{CH=CH}$, trans-PhCH=CH , $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_3\text{CH=C}(\text{CH}_3)$, которые имеют строение, аналогичное карбонилкротонату палладия **1**, охарактеризованному методом РСА (рис. 1), подтвержденное данными ИК-спектроскопии.

Взаимодействие комплекса **1** с морфолином по данным РСА приводит к образованию мооядерного карбомоилкротоната палладия **2** (рис. 2) – первого представителя α -непредельных карбомоилкарбоксилатов переходных металлов, содержащего две транс-расположенные молекулы координированного морфолина.

Проведено сравнение состояния терминально-координированных карбоксилат-ионов в комплексе **2** и в транс-аминатном комплексе диморфолинокротоната палладия **3** (рис. 3), охарактеризованного методом РСА, которое указывает на увеличение расстояния Pd-O в карбоксилатном лиганде карбомоилатного комплекса **2** на величину 0,129 Å по сравнению с аминатным комплексом **3**, что свидетельствует о существенном транс-влиянии карбомоилатного лиганда на карбоксилатный лиганд. Предложен механизм образования карбомоилатного лиганда в комплексе **2**.

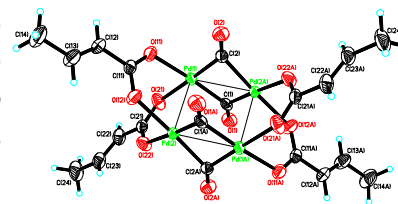


Рис. 1

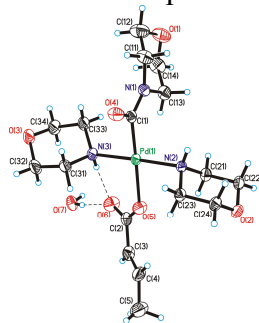


Рис. 2

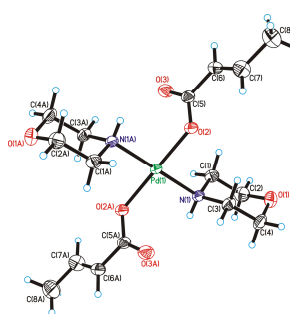


Рис. 3

[1] Stromnova T. A. et al. Synthesis and solution behavior of the trinuclear palladium (II) unsaturated carboxylate complexes $\text{triangle-Pd}_3[\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{R}')=\text{CHMe}]_6$ ($\text{R}' = \text{Me}$, H): X-ray structure of palladium (II) tiglate ($\text{R}' = \text{Me}$) // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – Т. 360. – №. 15. – С. 4111–4116.