

УДК 546.636

Ацетаты палладия: молекулярная схема взаимного превращения

Руслан Ф. Мулагалеев^{а*}, Сергей Д. Кирик^а,
Николай Н. Головнёв^б

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

^б Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия ¹

Received 4.08.2008, received in revised form 22.09.2008, accepted 29.09.2008

Приведён краткий обзор и анализ доступных сведений по синтезу и строению ацетатов палладия. Дана интерпретация процессов, происходящих при образовании ацетатных соединений палладия из его нитрата. Предложена схема образования ацетатов палладия.

Ключевые слова: ацетат палладия, ацетатные комплексы, палладий.

Введение

Ацетат палладия является одним из препаратов палладия, широко применяемых как в лабораторной практике, так и промышленности. Он входит в состав катализаторов для многих органических реакций [1-10], используется как прекурсор для синтеза разнообразных химических соединений и катализаторов [10-18], для получения различных материалов [19-24]. Однако получение ацетата палладия до настоящего времени остается недостаточно изученным процессом. Это не позволяет избегать негативных явлений при синтезах, в частности, низкого выхода или получения продуктов с иными качествами, например, с плохой растворимостью.

В работе рассмотрены доступные сведения по синтезу, кристаллическому строению и предложена молекулярная схема

превращения известных форм ацетата палладия.

Общие сведения по кристаллическим структурам ацетатов палладия

Известны две кристаллические модификации ацетата палладия: трёхъядерный комплекс $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ [25, 26] и катена-полиформа $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ [27]. Трёхъядерный ацетат палладия $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ представляет собой соединение из трёх атомов палладия, образующих треугольник (рис. 1). Вдоль каждой стороны выше и ниже плоскости треугольника расположены ацетатные группы так, что оба атома кислорода участвуют в образовании связей с соседними атомами палладия и, таким образом, занимают мостиковое положение. Длины связей Pd-O лежат в интервале 1,96-2,02 Å. Ацетатные группы

* Corresponding author E-mail address: rusfaat@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

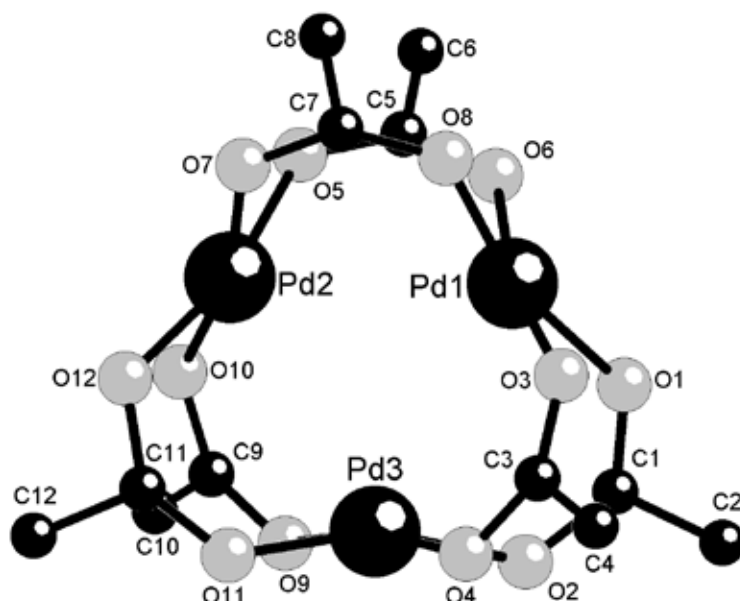


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$

практически не искажены, расстояние С-О составляет 1,23 Å. В результате такой координации каждый палладий связан четырьмя атомами кислорода, причем плоскость $[\text{O}_4]$ перпендикулярна плоскости треугольника атомов палладия. Вследствие напряженных связей палладий смещен на расстояние 0,23 Å из плоскости четырех атомов кислорода. Расстояния Pd...Pd не равны между собой и находятся в диапазоне 3,10-3,20 Å, со средним значением 3,14 Å. Искажение в трёхъядерном циклическом комплексе можно отнести за счет деформаций при укладке в молекулярную структуру.

Основу кристаллической структуры катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ (рис. 2) составляют полимерно-связанные комплексы $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_{4/2}]$ [27], в которых атомы палладия образуют прямые ряды с расстоянием Pd...Pd 2,92 Å. Каждый контакт Pd...Pd обеспечивают по две мостиковые ацетатные группы, находящиеся в цис-положении друг к другу. Координация палладия близка к квадратно-планарной. Координатные плоскости соседних атомов палладия попарно наклонены под углом пример-

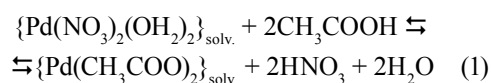
но 30°. Для сравнения, в $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ этот угол составляет около 60° [25].

Кристаллические модификации ацетата палладия отличаются растворимостью в органических растворителях: трёхъядерный ацетат обладает растворимостью, полимерный ацетат практически нерастворим.

Известные способы получения ацетатов палладия

Поскольку $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ является технически важным продуктом, в литературе его синтез рассмотрен наиболее подробно. Катена-поли-форма - нежелательная примесь, которую долго не могли идентифицировать.

В литературе описано два метода получения $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. В первом [28] ацетат палладия получают из твёрдого нитрата палладия (транс- $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2]$) или осаждением из «подготовленного» азотнокислого раствора палладия. При этом происходит замещение нитратной группы, на ацетатную:



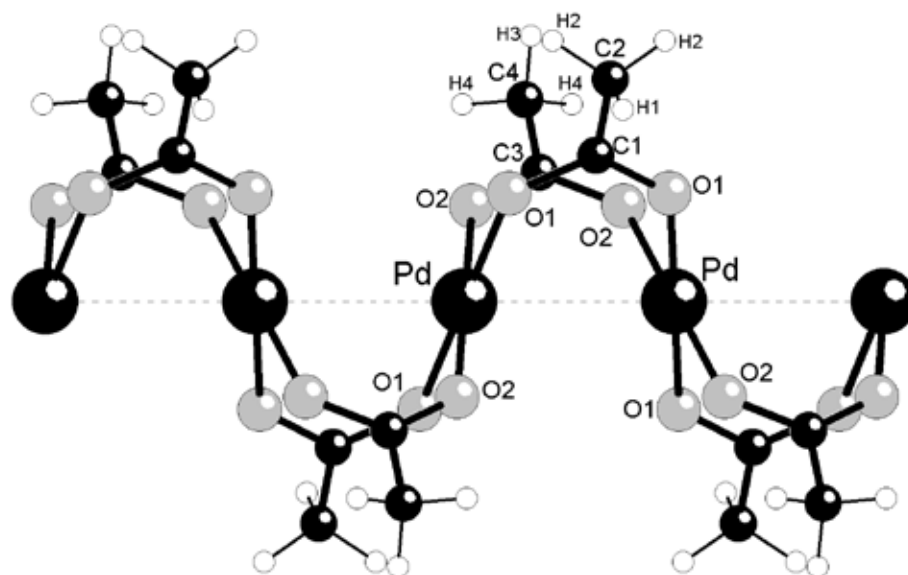
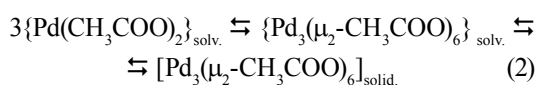
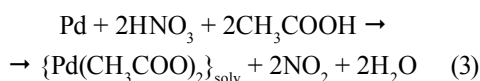


Рис. 2. Строение комплексов катена-[Pd(CH₃COO)₂]_n

с последующим образованием [Pd₃(CH₃COO)₆]:



Во втором методе [29] исходным является металлический палладий. Стадия получения азотнокислого раствора специально не выделяется в самостоятельную. Азотная кислота используется как окислитель металлического палладия и удаляется в виде оксидов азота. В среде уксусной кислоты, параллельно окислению происходит образование ацетата палладия. Процесс, в соответствии с [30], можно представить общим уравнением:



Как показано в [29-31], образование [Pd₃(CH₃COO)₆] происходит только в сравнительно узком диапазоне условий, при отклонении от которых выделяется катена-[Pd(CH₃COO)₂]_n [27] и/или [Pd₃(CH₃COO)₅NO₂] [30, 32].

Образование катена-поли-формы ацетата палладия, по данным [27], осуществляется

при температурах 50-140 °С из концентрированного раствора азотнокислого палладия в присутствии концентрированной уксусной кислоты и оксидов азота (II-IV) или из уксуснокислого раствора [Pd₃(CH₃COO)₆] в присутствии малых количеств азотной кислоты и оксидов азота (II-IV). Последние, по-видимому, играют роль катализатора процесса.

Предполагаемая молекулярная схема образования ацетатных соединений палладия

Главная из тем данного раздела – выяснение причин существования ацетата палладия в двух кристаллических формах: [Pd₃(CH₃COO)₆] и катена-[Pd(CH₃COO)₂]_n. Связанным с этой проблемой представляется вопрос о том, почему молекулярный ацетат палладия существует в виде циклического тримера и неизвестен в виде мономера, димера или линейного тримера.

Процитированные литературные данные, а также собственные экспериментальные результаты [27] по синтезу и строению ацетатных соединений палладия позволяют

сформулировать ряд обоснованных гипотез о механизмах их образования и причинах молекулярного строения. При рассмотрении вышеуказанных вопросов, кроме учета координационных свойств палладия и ацетатной группы, во внимание принимался принцип минимальности перестройки при различных превращениях.

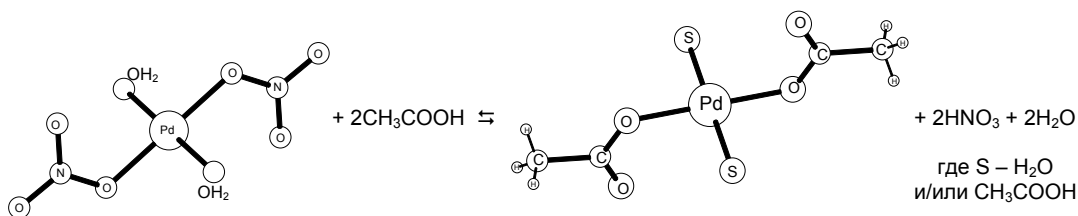
Схема образования $[Pd_3(CH_3COO)_6]$

Очевидно, что процесс образования трёхъядерного ацетата палладия из моноядерного прекурсора, в качестве которого можно рассматривать транс- $[Pd(NO_3)_2(OH)_2]$ [33], имеет многостадийный характер, все детали которого до настоящего времени не установлены. Тем не менее, разумным представляется предположение о возникновении сначала биядерных фрагментов, а затем трёхъядерных (рис. 3). Конденсация в цепочку обеспечивается ацетатными лигандами, которые замещают нитратные и реализуют свои бидентантные свойства путем координации к двум атомам палладия. Биядерные металлофрагменты, связанные мостиковыми ацетатными группами, достаточно широко описаны в литературе, например, в [34-39]. Особенностью таких образований с участием палладия (II) является взаимный наклон координационных плоскостей двух соседних атомов металла из-за стерических ограничений, вызванных геометрией ацетатных групп. Биядерные комплексы всегда стабилизированы координацией неацетатных лигандов в концевых положениях. В кристаллическом состоянии чисто ацетатные соединения палладия с биядерными фрагментами неизвестны, однако в литературе описаны наблюдения, основанные на косвенных данных. Так, в [40-43] сообщается, что при добавках к раствору ацетата палладия в уксусной кислоте ацетатных солей происходит раскрытие цикла, а с ростом температуры и концен-

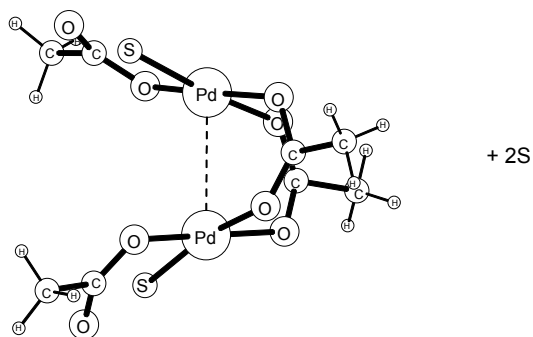
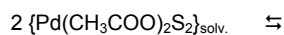
трации ацетатных солей наблюдается переход из трёхъядерного комплекса в биядерный и затем в моноядерный. По-видимому, проблема кристаллизации и выделения в индивидуальной форме биядерных ацетатно-однородных комплексов палладия (II) состоит в необходимости присутствия противоиона, соответствующего по размерам анионным агрегатам, для образования устойчивой кристаллической решетки (рис. 3).

Одновременное существование в растворе моно- и биядерных комплексов допускает их взаимодействие с образованием трёхчленной цепочки (рис. 3). Такая цепочка имеет по крайней мере три варианта эволюции: (а)-увеличение звеньев цепочки путем присоединения следующего фрагмента, (б)-распад на двухъядерный и моноядерный фрагмент (обратная реакция) и (в)-замыкание в трёхчленный цикл. Сомневаться в возможности «циклизации» (замыкания в трёхчленный цикл) не приходится, поскольку нам известна именно эта форма. Скорость реакции циклизации сопоставима со скоростями других реакций, поскольку в основе ее лежит замещение одного лиганда другим. Однако циклизация приводит к электронейтральному молекулярному образованию с замкнутой структурой, где связующим элементом являются мостиковые ацетатные группы. Следует отметить, что в молекуле практически отсутствует взаимодействие $Pd...Pd$, о чем можно судить, во-первых, по диапазону реализующихся расстояний (3,1-3,2 Å), во-вторых, по различию этих контактов по длине в молекуле $[Pd_3(CH_3COO)_6]$, имеющей предрасположенность к тригональной симметрии, и, в-третьих, по углу между координационными плоскостями атомов палладия. Все эти аргументы свидетельствуют о том, что по типу химического связывания циклическая молекула практически совпадает с линейной, то есть обеспечивается мости-

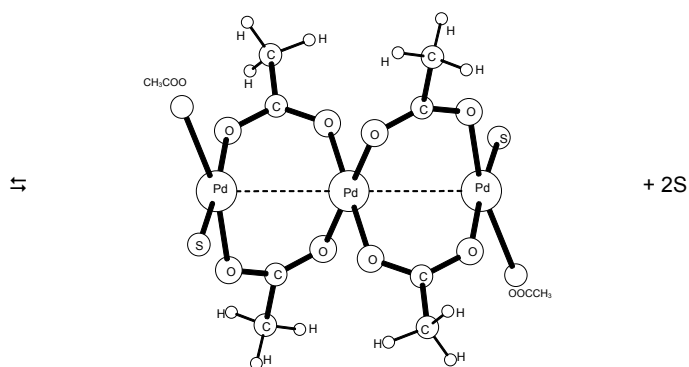
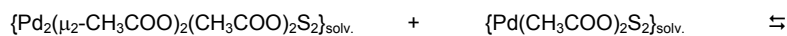
Этап 1. Образование моноядерного ацетатного комплекса палладия



Этап 2. Образование биядерного ацетатного комплекса палладия



Этап 3. Образование трёхъядерного линейного ацетатного комплекса палладия



Этап 4. Образование трёхъядерного циклического ацетатного комплекса палладия

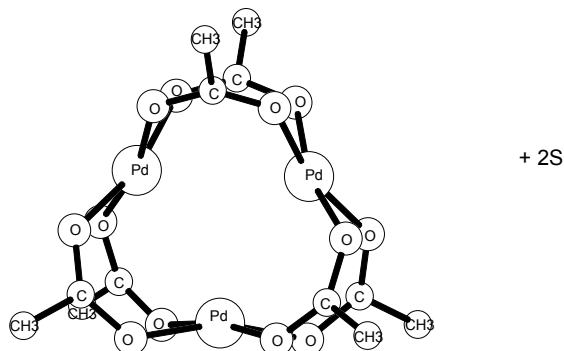
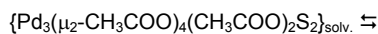


Рис. 3. Предполагаемая схема образования [Pd₃(CH₃COO)₆]

ковыми ацетатными лигандами. Электронейтральность молекул значительно упрощает процесс вывода соединения из реакционной среды путем кристаллизации. Линейные цепочки, где координация обеспечивается только ацетатными лигандами, имеют заряд и поэтому должны иметь противоион соответствующих размеров для построения устойчивой кристаллической решетки. Поскольку подходящий противоион отсутствует при синтезе в кислой среде, они остаются в растворе. Линейные цепочки могут содержать координированные концевые молекулы воды, которые также затрудняют кристаллизацию. Цепочечные структуры неоднократно встречались в химии палладия (см., например [44, 45]), однако существенной деталью их строения являлось то, что в роли концевых группировок выступали неацетатные лиганды.

Итак, на пути образования молекулы $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ можно выделить четыре этапа, показанных на рис. 3. Первым этапом взаимодействия является равновесное замещение нитратных групп в транс- $[Pd(NO_3)_2(OH)_2]$. Второй этап – конденсация моноядерных ацетатных комплексов палладия в биядерные, с образованием мостиковых связей Pd-O-C-O-Pd (рис. 3). На третьем этапе реализуется конденсация моно- и биядерных ацетатных комплексов с первоначальным образованием трёхъядерного линейного комплекса. Далее происходит его циклизация, которая является четвёртым – заключительным этапом образования $[Pd_3(CH_3COO)_6]$.

Схема образования $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$

Если в исходном растворе азотнокислого палладия и уксусной кислоты присутствуют оксиды азота или другие нитрозирующие агенты, то основным продуктом их взаимодействия в температурном интервале 15-50 °C является $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$. Сравнение кри-

сталлических структур $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ [25, 26] и $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$ [30, 32] показывает, что основой их строения является один и тот же элемент - цикл из трёх атомов палладия, между которыми координированы мостиковые ацетатные группы. Можно было бы предположить существование целого ряда соединений состава $[Pd_3(CH_3COO)_{6-n}(NO_2)_n]$, однако такого ряда экспериментально не наблюдается. Причина, по-видимому, кроется в механизме образования $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$.

Механизм образования $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$, основанный на замещении мостиковой ацетатной группы нитритной, представляется не очень убедительным. Во-первых, для нитритной группы «мостиковая» координация менее характерна, чем для ацетатной. Во-вторых, предположение о таком механизме не дает самостоятельного ответа на вопрос об отсутствии вышеупомянутого ряда соединений.

На основании рассмотренного ранее механизма «циклизации» можно объяснить причину неустойчивости соединений состава $[Pd_3(CH_3COO)_{6-n}(NO_2)_n]$ (при $n>1$). Если среди концевых лигандов трёхъядерной цепочечной структуры имеется хотя бы одна ацетатная группа, то этого, по-видимому, достаточно для замыкания цикла. Тогда вторая группа, встраивающаяся в «мостик» Pd..Pd, может быть нитритной. Появление еще одной нитритной группы механизм «циклизации» не предусматривает. Образовавшаяся молекула $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$ практически не отличается от $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ по характеру связей между членами цикла. Молекула также нейтральна и поэтому может выводиться из реакционной среды посредством кристаллизации.

Схема образования катена- $[Pd(CH_3COO)_2]_n$

При повышении температуры азотно-уксуснокислого раствора палладия до 50-140 °C,

наблюдается образование $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$. Следует отметить, что соединения $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ и $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$, помещенные в такие же условия, превращаются в катена-поли-форму, причем переход является необратимым.

Необратимость перехода обусловлена образованием термодинамически стабильной фазы, нерастворимой без декомпозиции. В основе повышения термодинамической стабильности лежит перестройка структуры. Хотя ацетатные группы в катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ по-прежнему занимают мостиковые положения, расстояние Pd...Pd сокращается до значения 2,89 Å, плоскости координационных квадратов поворачиваются друг к другу, атомы палладия располагаются по прямой линии. Происходящие структурные изменения можно квалифицировать как возникновение Pd...Pd взаимодействия, которое обеспечивает более стабильную структуру.

Так как процесс перехода $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ в катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ происходит в более жестких температурных и окислительных условиях, чем ранее рассмотренные реакции, можно допустить возможность окисления отдельных атомов палладия с образованием промежуточного соединения, содержащего атомы Pd (IV). Окисление можно представить как процесс нитрозирования $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]^1$, проходящий с раскрытием цикла.

Хорошо известно, что удаление двух электронов с 4d-уровня палладия (II) значительно усиливает его аксиальную активность и приводит к перестройке плоскоквадратной координационной сферы в октаэдрическую. Атом Pd (IV) может вовлечь в аксиальное взаимодействие с образованием связи соседний по цепочке атом палладия и оттянуть на себя электроны с его 4d-уровня. Это приведёт

к сближению атомов палладия за счет образования взаимодействия Pd...Pd и передаче заряда вдоль цепочки. Если процесс распространится дальше, на конце преобразованной цепочки появится атом палладия с повышенной аксиальной активностью. Такой атом может стать активным центром при взаимодействии с внешними молекулами и, в частности, с $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. Следует отметить, что строение молекулы $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ таково (рис. 1), что каждый палладий развернут во внешнюю сторону своей «аксиальной» координатой (направление d_{z^2} -орбитали). Это обстоятельство значительно уменьшает стericкие препятствия при контакте с молекулой вдоль аксиальной координаты. Активный центр образовавшейся линейной молекулы может приблизиться по аксиальной координате к одному из атомов палладия циклической молекулы $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. Далее произойдет процесс оттягивания электронов (процесс окисления), раскрытие цикла, передача по аксиальной координате положительного заряда, образование связи и т.д. Возможно, что после n-го цикла рост полимерной цепи прерывается восстановлением концевых атомов Pd (IV) до Pd (II). Рассмотренный процесс имеет каталитический характер и инициируется окислением палладия нитрозирующими агентами.

Таким образом, в кислых средах ацетат-ионы при взаимодействии с палладием (II) проявляют бидентантные свойства, образуя мостиковые связи между двумя атомами палладия. Возникающие цепочки различной длины не склонны к кристаллизации в этих условиях из-за наличия на них заряда, при отсутствии подходящего противоиона или из-за присутствия координированных концевых молекул воды. Однако возможность

¹ Основываясь на значениях стандартных электродных потенциалов для процессов нитрозирования в кислой среде и окислении Pd (II) в Pd (IV), например, приведённых в [46], можно предполагать возможность реализации такой реакции.

замыкания в цикл уже при числе членов цепочки, равном трем, ведет к образованию нейтральных и безводных молекул, которые легко выводятся из раствора путем кристаллизации, давая $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. При повышенных температурах (более 50 °C) реакция циклизации уже не является доминирующей по сравнению с конденсацией линейных ацетатных комплексов палладия, при которой образуется более устойчивая катена-полиацетатная форма ацетата палладия. Меха-

низм образования катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ может быть объяснён каталитическим процессом, основные стадии которого состоят в: (а) окислении отдельных атомов палладия в молекулах $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, (б) раскрытии цикла и конденсации (сближении) атомов палладия по направлениям взаимодействий $\text{Pd} \dots \text{Pd}$, передаче заряда на другой конец молекулы и возникновении активного центра, (в) взаимодействии активного центра с другой молекулой $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

Список литературы

1. Hayashi M., Yamada K., Nakayama S.-Zo, Hayashi H., Yamazaki S. Environmentally benign oxidation using a palladium catalyst system // *Green Chemistry*. 2000. V. 2. P. 257–260.
2. Hayashi M., Yamada K., Nakayama S.-Zo. Catalytic hydrogen-transfer reactions of benzylic and allylic alcohols with palladium compounds in the presence of vinyl acetate or under an ethylene atmosphere // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2000. V. 1. P. 1501–1503.
3. Nishimura T., Kakiuchi N., Onoue T., Ohe K., Uemura S. Palladium(II)-catalyzed oxidation of terminal alkenes to methyl ketones using molecular oxygen // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2000. V. 1. P. 1915–1918.
4. Yao Q., Kinney E. P., Yang Zhi. Ligand-Free Heck Reaction: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ as an Active Catalyst Revisited // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68, N 19. P. 7528-7531.
5. Leadbeater N.E., Marco M. Rapid and Amenable Suzuki Coupling Reaction in Water Using Microwave and Conventional Heating // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68, N 3. P. 888-892.
6. Wegner H.A., Scott L.T., Meijere A. A New Suzuki-Heck-Type Coupling Cascade: Indeno[1,2,3]-Annulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68, N 3. P. 883-887.
7. Zhao F.Y., Shirai M., Arai M. Palladium-catalyzed homogeneous and heterogeneous Heck reactions in NMP and water-mixed solvents using organic, inorganic and mixed bases // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 154, issues 1-2. P. 39-44.
8. Bedford R.B., Blake M.E., Butts C.P., Holder D. The Suzuki coupling of aryl chlorides in TBAB–water mixtures // *Chem. Commun.* 2003. P. 466-467.
9. Wolfe J.P., Singer R.A., Yang B.H., Buchwald S.L. Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121, N41. P. 9550-9561.
10. Hiller A.C., Nolan S.P. Palladium/Nucleophilic Carbene Catalysts for Cross-Coupling Reactions // *Platinum Metals Rev.* 2002. V.46, №2. P.50-64.
11. Kadnikov D.V., Larock R.C. Palladium-catalyzed carbonylative annulation of terminal alkynes: synthesis of coumarins and 2-quinolones // *J. Organomet. Chem.* 2003. V.687. P.425-435.
12. Willans C.E., Mulders J.M.C.A., Vries J.G., Vries A.H.M. Ligand-free palladium catalysed Heck reaction of methyl 2-acetamido acrylate and aryl bromides as key step in the synthesis of enantiopure substituted phenylalanines // *J. Organomet. Chem.* 2003. V.687. P.494-497.

13. Arcadi A., Cacchi S., Fabrizi G., Marinelli F., Parisi L.M. Palladium-catalyzed reaction of aryl iodides with *tertiary* propargylic amides.: Highly substituted allenes through a regioselective carbopalladation/ β -N-Pd elimination reaction // *J. Organomet. Chem.* 2003. V.687. P.562-566.
14. Astruc D. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1884-1894.
15. Nair D., Scarpello J.T., Vankelecom I. F. J., Santos L.M.F.D., White L.S., Kloetzing R.J., Welton T., Livingston A.G. Increased catalytic productivity for nanofiltration - coupled Heck reactions using highly stable catalyst systems // *Green Chemistry.* 2002. V. 4. P. 319–324.
16. Roca F.X., Motevalli M., Richards C.J. Synthesis of Planar Chiral Phosphapalladacycles by Highly Enantioselective Transcyclopalladation // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 2388-2389.
17. Kamiya I., Nishinaka E., Ogawa A. Palladium(II) Acetate in Pyridine as an Effective Catalyst for Highly Regioselective Hydroselenation of Alkynes // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. P. 696-698.
18. Ebitani K., Choi K.-M., Mizugaki T., Kaneda K. Novel Preparation of Palladium Nanoclusters Using Metal Nitrates and Their Catalysis for Oxidative Acetoxylation of Toluene in the Presence of Molecular Oxygen // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 1849-1855.
19. Dhas N.A., Gedanken A. Sonochemical preparation and properties of nanostructured palladium metallic clusters // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 445-450.
20. Winkler K., Noworita K., Bettencourt-Dias A., Sobczak J.W., Wu C.-T., Chen Li-C., Kutner W., Balch A.L. Structure and properties of C₆₀-Pd films formed by electroreduction of C₆₀ and palladium(II) acetate trimer: evidence for the presence of palladium nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 518-525.
21. Wysocka M., Winkler K., Balch A.L. The electrochemical formation and properties of bilayers composed of polypyrrole and C₆₀Pd films // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 1036-1042.
22. Mayer B.R., Mark J.E. Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems // *Colloid Polym. Sci.* 1997. V. 275. P. 333-340.
23. Mallick K., Witcomb M.J., Dinsmore A., Scurrell M.S. Fabrication of a Metal Nanoparticles and Polymer Nanofibers Composite Material by an in Situ Chemical Synthetic Route // *Langmuir.* 2005. V. 21. P.7964-7967
24. Cheng C., Gonela R.K., Gu Q., Haynie D.T. Self-Assembly of Metallic Nanowires from Aqueous Solution // *Nano Letters.* 2005. V.5, N 1. P.175-178.
25. Лялина Н.Н., Даргина С.В., Соболев А.Н., Буслаева Т.М., Ромм И.П. Структура и свойства диацетата палладия (II) и его комплексов // *Координационная химия.* 1993. Т.19, № 1. С. 57-63.
26. Scapski A.C., Smart M.L. The Crystal Structure of Trimeric Palladium (II) Acetate // *Chemical Society. Section D. Chemical Communications.* 1970. N 11. P. 658-659.
27. Kirik S.D., Mulagaleev R.F., Blokhin A.I. [Pd(CH₃COO)₂]_n from X-ray powder diffraction data // *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct. Commun.* 2004. с 60. m449-m450.
28. Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г. Брауэр. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1832.
29. Stephenson N.A., Morehous S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Wilkinson G. Carboxylates of Palladium, Platinum and Rhodium, and their Adducts // *J. Chem. Soc.* 1965. N 6. P. 3632-3640.

30. Bakhmutov V.I., Berry J.F., Cotton F.A., Ibragimov S., Murillo C.A. Non-trivial behavior of palladium (II) acetate // Dalton Trans. 2005. P.1989-1992.
31. Tsutomu T. Preparation of palladium acetate // Patent of Japan № JP61047440, 1986.
32. Chiesa A., Ugo R., Sironi A., Yatsimirski A. Isolation and characterisation by X-ray studies of palladium μ_2 -nitrosyl clusters in the reduction of nitric acid by carbon monoxide mediated by palladium acetate // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990. V.4. P. 350-351.
33. Laligant Y., Ferey G., Le Bail A. Crystal structure of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ // Materials Research Bulletin. 1991. V.26. P. 269-275.
34. Vicente J., Saura-Llamas I., Cuadrado J., Arellano M.C.R. Ortho-Metalated Primary Amines. 6. The First Synthesis of Six-Membered Palladacycles from Primary Amines Containing Electron-Withdrawing Substituents: End of the Limiting Rules of Cope and Friedrich on Cyclopalladation of Benzyl- and Phenethylamines // Organometallics. 2003. V.22. P. 5513-5517.
35. Fernandez A., Vazquez-Garcia D., Fernandez J.J., Lopez-Torres M., Suarez A., Castro-Juiz S., Vila J.M. The First Crystal and Molecular Structure of a syn-Acetato-Bridged Dinuclear Cyclometallated Complex $[\text{Pd}\{2,3,4-(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{HC}(\text{H})=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}(\mu\text{-OAc})_2]$ // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P.2389-2401.
36. Zaitsev V.G., Shabashov D., Daugulis O. Highly Regioselective Arylation of sp^3 C-H Bonds Catalyzed by Palladium Acetate // J. Am. Chem. Soc. 2005. V.127. P. 13154-13155.
37. Thu H.-Y., Yu W.-Y., Che C.-M. Intermolecular Amidation of Unactivated sp^2 and sp^3 C-H Bonds via Palladium-Catalyzed Cascade C-H Activation/Nitrene Insertion // J. Am. Chem. Soc. 2006. V.128. P.9048-9049.
38. Calmuschi B., Englert U. (*R*)-Di- μ -acetato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$ -bis{[2-(1-aminoethyl)phenyl- $\kappa^2\text{C}^1, \text{N}$]palladium(II)}, (*R*)-di- μ -chloro-bis{[2-(1-aminoethyl) phenyl- $\kappa^2\text{C}^1, \text{N}$]palladium(II)} and [*SP*-4-4]-(*R*)-[2-(1-aminoethyl)phenyl- $\kappa^2\text{C}^1, \text{N}$]chloro(pyridine- κN)palladium(II) // Acta. Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2002. V. 58. i.11. m545-m548.
39. O'Keefe B.J., Steel P.J. Cyclometallated compounds. XV. // Acta. Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2000. V.56. i.12. P.1440-1441.
40. Pandey R.N., Henry P.M. Interaction of Palladium(II) Acetate with Sodium and Lithium Acetate in Acetic Acid // Canad. J. Chem. 1974. V.52. N 8. P.1241-1247.
41. Pandey R.N., Henry P.M. Equilibria between Palladium(II) Acetate and Olefins in Acetic Acid containing Sodium Acetate // Canad. J. Chem. 1975. V.53. N 12. P. 1833-1841.
42. Козицына Н.Ю., Мартенс М.В., Столяров И.П., Нефёдов С.Е., Варгафтик М.Н., Ерёменко И.Л., Моисеев И.И. Синтез и реакционная способность комплексов палладия с хиральными ацидолигандами. Кристаллическая структура гексакис-[S(+)-2-метилбутирато] трипалладия(II) // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 44. № 11. С. 1920-1927.
43. Козицына Ю.Н., Варгафтик М.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Окисление пропилена ацетатом палладия (II) в среде CO_2 или хлорированных растворителей // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 4. С. 486-489.
44. Barton D.H.R., Khamsi J., Ozbalik N., Reibenspies J. Phenyl-phenyl coupling in triphenylantimony catalysed by palladium(0) // Tetrahedron. 1990. V.46. P. 3111-3122.

45. Fuchita Y., Takahashi K., Kanehisa N., Shinkimoto K., Kai Y., Kasai N. The crystal structure of the unique diaryltripalladium (II) complex, $[\text{Pd}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_2\}_2]$ // Polyhedron 1996. V.15. P. 2777-2779.
46. Рабинович В.А., Хавин В.Я. Краткий химический справочник. Химия. 1977. С. 296, 306.

Palladium Acetates. Hypothetical Scheme of Production

**Ruslan F. Mulagaleev^a, Sergey D. Kirik^a
and Nikolay N. Golovnev^b**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The analysis of accessible data on synthesis and crystal structure of palladium acetate is carried out. The chemical circuit of reception of palladium acetate from its nitrate solution is offered. The schemes of production of palladium acetate compounds are offered.

Keywords: palladium acetate, acetate complexes, palladium.
