

## Комплексообразование палладия(II) с макрогетероциклическими лигандами

Т. М. Буслаева, С. П. Громов, Н. И. Сидоренко

*ТАТЬЯНА МАКСИМОВНА БУСЛАЕВА — доктор химических наук, профессор кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Область научных интересов: химия и технология платиновых металлов, экстракционные и сорбционные процессы. E-mail buslaevatm@mail.ru*

*СЕРГЕЙ ПАНТЕЛЕЙМОНОВИЧ ГРОМОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН. Область научных интересов: органический синтез, химия супрамолекулярных соединений. E-mail gromov@photonics.ru*

*НАТАЛЬЯ ИГОРЕВНА СИДОРЕНКО — магистр, аспирант кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов МИТХТ. Область научных интересов: тонкий органический синтез, координационная химия платиновых металлов. E-mail sidorenko80@mail.ru*

119571 Москва, пр. Вернадского, 86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, тел./факс (495)434-84-44.

Россия является основным производителем палладия в мире. Содержание палладия в сульфидных медно-никелевых рудах Норильского промышленного района примерно в 4 раза превышает содержание платины. Получение аффинированного палладия, как и других платиновых металлов, представляет собой сложную задачу, и обеспечение необходимой потребности в палладии и его соединениях возможно лишь при условии внедрения в производство высокоэффективных технологических процессов.

Существующая в России технология аффинажа платиновых металлов базируется преимущественно на методах осаждения. Осаждение труднорастворимых соединений неизбежно сопровождается образованием промежуточных продуктов и маточных растворов, что делает технологию многооперационной и уменьшает сквозное извлечение драгоценных металлов. В этой связи технология селективного извлечения металлов платиновой группы имеет серьезные перспективы для развития и применения. Одновременно на первый план выступает проблема поиска соединений, характеризующихся высокой селективностью и эффективностью по отношению к извлекаемому иону.

Наиболее прогрессивной в настоящее время представляется «технология молекулярного распознавания» (в иностранной литературе обозначается термином MMR — «*method of molecular recognition*»).

Метод молекулярного распознавания — одна из ветвей супрамолекулярной химии [1]. Начало супрамолекулярной химии было положено работами Ч. Педерсена по синтезу гетероциклических простых эфиров с несколькими атомами кислорода, связанных мостиками — $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (краун-эфиров).

Открытие краун-эфиров стимулировало создание «контейнерной химии», или химии «гость—хозяин» [2]. Вслед за краун-эфирами были получены трехмерные аминоэфиры — криптанты. Макроциклические соединения следующего поколения — сферанды, кавитанды, карцеранды, N-содержащие торанды также нашли применение во многих сферах, но прежде всего для разделения близких по свойствам щелочных и

щелочноземельных металлов. Прочность их комплексов с извлекаемыми ионами на 4–5 порядков выше, чем в случае краун-эфиров. При использовании, в частности, сферандов\* [3] достигается беспрецедентная селективность при разделении ионов натрия и калия с соотношением  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  порядка  $10^{10}$ . Поэтому идея привлечения макрогетероциклических соединений для разделения близких по свойствам металлов платиновой группы и их отделения от сопутствующих цветных и тяжелых металлов представляется весьма плодотворной.

Научной основой технологии селективного извлечения палладия из растворов сложного состава является его комплексообразование с макрогетероциклическими (краун-подобными) соединениями. Целью настоящего обзора является обобщение и анализ литературных данных по комплексам палладия с указанными органическими лигандами.

Начало изучения координационных свойств синтетических макрогетероциклов и краун-соединений относится ко времени обнаружения темплатного эффекта в процессе синтеза первых кислородсодержащих полиэфиров в конце 60-х годов прошлого века. Данный эффект предполагает четкое соответствие между размером катиона щелочного металла и длиной полиэфирной цепи и принципиально влияет на процесс образования кислородсодержащего макрогетероцикла определенного размера. Последующее изучение комплексов кислородсодержащих краун-эфиров с ионами щелочных и щелочноземельных металлов позволило выявить ряд условий для образования прочных комплексов такого состава, к которым относится соответствие размеров иона металла и полости макроцикла, число атомов кислорода в полиэфирном кольце, компланарность атомов кислорода, их симметричное расположение и заряд иона металла, который в данном

\* Сферанд представляет собой своего рода молекулярную чашу, стенки которой выложены ароматическими ядрами, а углубления, куда попадает частица — «гость», — кислородными атомами.

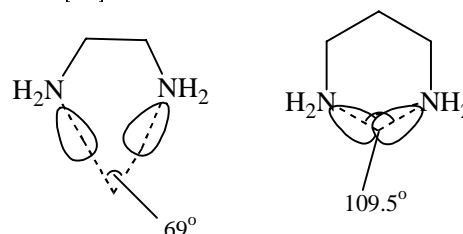
случае оказывается включенным в полость циклического полиэфира [4]. Все перечисленные условия в совокупности определяют селективность взаимодействия между ионом металла и макрогетероциклом, реагирующим в данном случае по принципу молекулярного распознавания.

Дальнейшее развитие химии макрогетероциклических соединений уже в начале 1970-х годов привело к появлению обширной группы макрогетероциклов, содержащих в своем составе кроме атомов кислорода атомы серы и азота, что коренным образом влияет на их координационные свойства [5]. Именно макроциклические соединения такого состава проявляют сродство к переходным металлам, которые входят в состав комплексных анионов. Включение атома переходного металла внутрь макроциклической полости наблюдается крайне редко [6, 7], и соответствие размеров полости макрогетероцикла ионному радиусу металла уже не является решающим фактором, от которого зависит эффективность и селективность комплексообразования. Известные к настоящему времени макрогетероциклы с различным размером полиэфирной цепи и составом гетероатомов проявляют себя как эффективные реагенты для селективного извлечения переходных металлов из водных растворов в процессах экстракции и сорбции [8–15]. Выявление закономерностей комплексообразования в указанных процессах представляется весьма затруднительной задачей. Каждая из существующих точек зрения касается определенных групп макрогетероциклов, объединенных по общим признакам строения. Так, например, комплексообразующая способность макрогетероциклов в некоторых случаях может быть объяснена с точки зрения понятий эндо- и экзодентатной ориентации донорных атомов в составе их молекул. Понятия эндо- и экзодентатности фактически обозначают конформации связей C—C и C—D<sub>Lig</sub> (где D<sub>Lig</sub> — донорный атом макроцикла), зависящие от определенных взаимодействий внутри фрагментов цикла C—C—D<sub>Lig</sub>—C и D<sub>Lig</sub>—C—C—D<sub>Lig</sub>. Поскольку процессу комплексообразования может предшествовать обращение конформации свободного макроцикла, что связано с преодолением некоторого энергетического барьера, наиболее энергетически выгодной для образования комплекса считается конформация с эндодентатным положением донорных атомов.

Известны публикации [16–19], авторы которых предпринимают попытки теоретически проследить некоторые общие закономерности строения макрогетероциклов. Однако выводы, сделанные на основании такого теоретического анализа, пригодны для оценки конформаций алифатических симметричных молекул, то есть фактически для самых простых структур. Применение выявленных закономерностей к предсказанию конформаций несимметричных макрогетероциклов, циклов малого размера, напряженных циклов с нечетным количеством гетероатомов приводит к существенным ошибкам.

В случае комплексов с четырехдентатными азамacroциклами, атомы-комплексообразователи могут быть включены в полость макроцикла, образуя в той или иной степени искаженную плоскость координации [20–22]. Молекулы четырехдентатных азамacroциклов

состоят из этилендиамин- и пропан-1,3-диаминных фрагментов [20]:



Высказывается предположение, что главным фактором, определяющим селективность взаимодействия данных лигандов с ионами переходных металлов, является размер хелатных колец, образуемых в процессе координации.

Согласно экспериментальным данным, селективность взаимодействия лиганда с ионами переходных металлов малого радиуса увеличивается при переходе от пятичленного к шестичленному кольцу и определяется стерическими факторами. При комплексообразовании угол связи N—M—N между ионом переходного металла и атомами азота этилендиаминных фрагментов равен 69°, длина связи — 2,5 Å. Такие параметры хелатного кольца соответствуют минимальному конформационному напряжению этилендиаминных фрагментов и благоприятствуют образованию комплексов с ионами металлов, радиус которых равен ~1 Å. Минимальное напряжение пропан-1,3-диаминных фрагментов достигается при связывании ионов металлов с радиусом менее 1 Å, когда длина связи M—N равна 1,6 Å, а угол N—M—N — 109,5°. Такие параметры четырехдентатных азамacroциклов дают квантово-химические расчеты, которые согласуются с экспериментальной зависимостью ΔlogK (здесь K — константа устойчивости) от длин связей M—N ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), Ba(II) с этилендиаминными и пропан-1,3-диаминными фрагментами лигандов.

Комплексы с макрогетероциклами с различным размером полости и составом гетероатомов наиболее изучены для палладия. В настоящем обзоре обобщены и проанализированы литературные данные за последние 20 лет. Они касаются структурных и спектральных характеристик комплексов, образованных палладием(II) с макрогетероциклами с атомами кислорода, серы и азота в различном соотношении и положении заместителя. Заметим, что палладий практически не образует связей с кислородсодержащими лигандами, зато образует прочные связи с серо- и азотсодержащими молекулами.

В основе строения комплексов палладия(II) — в различной степени искаженная квадратная плоскость координации, возникающая за счет ковалентного связывания иона палладия(II) с донорными атомами макроциклов и(или) анионами исходных палладийсодержащих солей. Степень искажения плоскости координации, длины связей между атомом палладия и гетероатомами во многом зависят от расположения гетероатомов в составе цикла, наличия боковых заместителей (как правило, алкильных, бензильных и аминогрупп), а также стерически жестких фрагментов, в частности, ароматических колец.

Необходимо подчеркнуть, что для большинства комплексов, образованных макрогетероциклами и палладием(II), неизвестны значения констант комплексообразования, а также термодинамические параметры ( $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ), что делает невозможным оценку устойчивости образующихся соединений. По этой причине анализ закономерностей комплексообразования палладия(II) с макроциклическими лигандами носит качественный характер.

### Синтез комплексов палладия(II) с краун-соединениями

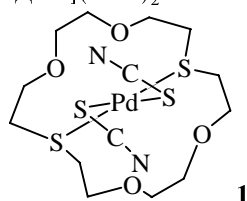
Комплексы палладия с макрогетероциклами обычно получают в результате взаимодействия реагентов в определенном мольном соотношении при комнатной температуре или при кипячении с обратным холодильником в среде специально подобранного растворителя.

Выбор палладийсодержащего реагента для синтеза координационных соединений изучаемого состава определяется его растворимостью в реакционной среде. Так,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  используется в водных растворах азотной кислоты [23];  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  — для взаимодействия с краун-соединениями в воде, водном растворе хлорной кислоты, системе метанол-вода [17, 24];  $\text{PdCl}_2$  — в смеси ацетонитрил-вода [25], ацетоне [26], смеси метанол-вода [27];  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  [28],  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  [29],  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  [30] — для реакций в ацетонитриле и дихлорметане [31].

Мольное соотношение реагентов выбирают в зависимости от ожидаемого состава конечного продукта, и оно может быть равно 1 : 1, 1 : 2 или 2 : 1. Полученный в результате реакции продукт выделяют в виде порошка или кристаллов упариванием или охлаждением реакционной смеси. Как правило, выделенный комплекс подвергают перекристаллизации. В ряде случаев в реакционную смесь вводят избыток неорганических солей, в состав которых входят ионы  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  или  $\text{ClO}_4^-$ . Образующиеся в результате обменных реакций комплексные соли, содержащие во внешней сфере макрогетероцикл, координированный с атомом палладия, используют для получения кристаллов, пригодных для изучения структуры методом РСА.

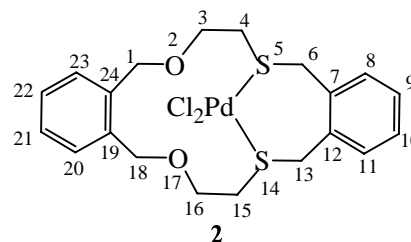
### Методы исследования комплексов палладия(II) с макрогетероциклами

Для исследования строения комплексов используют методы электронной и ИК спектроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектроскопии ПМР и рентгеноструктурного анализа. Данные методы анализа позволяют судить о комплексообразовании по изменению соответствующих сигналов лиганда (спектроскопия ПМР) и появлению новых, свидетельствующих об образовании координационных связей между краун-соединением и центральным атомом (ИК- и электронная спектроскопия и ЦВА). Так, в результате образования комплекса палладия **1** с 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадеканом (ДТК) состава  $[\text{PdДТК}](\text{SCN})_2$



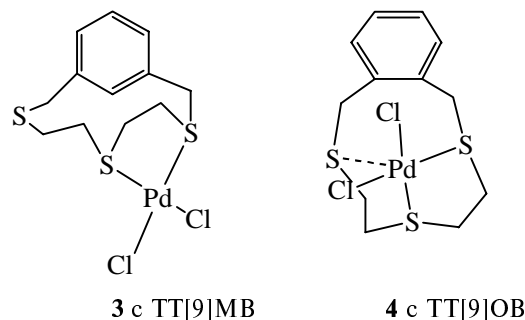
слабополюный сдвиг претерпевают все сигналы метиленовых протонов макроцикла, наблюдающиеся в спектре ПМР свободного лиганда соответственно при  $\delta = 2,8$  м.д., 3,6 м.д. и 3,7 м.д. [7]. Наибольший сдвиг 0,8 м.д. отмечен для метиленовых протонов в  $\alpha$ -положении по отношению к донорным атомам серы макроцикла, что, по мнению авторов, подтверждает их координацию с палладием.

В работе [32] дан сравнительный анализ спектров ПМР свободного 2,17-диокса-5,14-дитиа[6,6]ортоциклофана и его комплекса с палладием **2**, полученного взаимодействием макрогетероцикла с нитрильным комплексом  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  в нитрометане:



Спектры ПМР растворов краун-подобных соединений в свободном состоянии и в составе комплекса **2** в  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$  соответственно позволяют проследить изменения мультиплетности сигналов протонов. Так, каждый из четырех сигналов метиленовых протонов, находящихся в  $\alpha$ -положении к донорным атомам макроцикла (протоны  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}_{15}$ ) в спектре комплекса претерпевает дополнительное расщепление на два сигнала.

В качестве другого примера расщепления сигналов протонов лиганда, наблюдающегося наряду со слабополюными сдвигами, можно представить данные спектроскопии ПМР для бензотрителиакраун-соединения — 2,5,8-трителиа[9]-*m*-бензофана ТТ[9]МВ, его структурного изомера 2,5,8-трителиа[9]-*o*-бензофана ТТ[9]ОВ [33] и образуемых ими комплексов **3** и **4** [18]:



Спектры структурных изомеров ТТ[9]МВ и ТТ[9]ОВ сходны по набору и мультиплетности сигналов протонов, проявляющихся в спектрах ПМР. Изменения в конформации лигандов в процессе координации различны. Указанное обстоятельство является причиной сильного различия в расщеплении сигналов протонов в спектрах ПМР комплексов палладия. Сигналы практически всех протонов лиганда в комплексе **3**, образованном 2,5,8-трителиа[9]-*m*-бензофаном, претерпевают слабополюный сдвиг, теряют магнитную эквивалентность, подвергаясь расщеплению. Данный факт авторы [18] связывают с несимметричным строением образующегося координационного соединения.

В частности, потеря магнитной эквивалентности протонами  $\text{CH}_2$  бензильной группы, проявляющимися в спектре ПМР свободного макрогетероцикла в виде синглета при 3,77 м.д., обусловлена значительным изменением конформации пространственно симметричного лиганда, который координируется с палладием как бидентатный лиганд. В спектре рассматриваемого комплекса данным протонам соответствуют сигналы в виде четырех дублетов при 4,63, 4,06, 4,00 и 3,08 м.д. Согласно данным РСА, в результате координации два атома серы, один из которых непосредственно связан с бензильным атомом углерода, оказываются вовлеченными в плоскость координации, изменяя свое пространственное положение. Вместе с этим изменяется пространственное положение протонов лиганда и возникает возможность новых взаимодействий между ними, о чем свидетельствуют изменения в спектре ПМР.

В случае комплекса **4**, полученного в тех же условиях, сигналы протонов макрогетероцикла претерпевают лишь слабопольные сдвиги без расщепления сигналов. Имеет место дополнительное взаимодействие палладия с несвязанным атомом серы на расстоянии  $\text{Pd}-\text{S}$  3,076(3) Å с образованием псевдотетраэдрического комплекса.

При изучении комплексообразования палладия с краун-соединениями используют метод ИК спектроскопии. В большинстве известных работ приводят положение полос поглощения в ИК спектрах без отнесения для органических лигандов и образуемых ими комплексов. Одним из немногих исключений служит работа [7], в которой проводится подробный сравнительный анализ ИК спектра комплекса *транс*-строения  $[\text{PdДТК}](\text{SCN})_2$  (**1**) и свободного лиганда. Свидетельством координации палладия с атомами серы макрогетероцикла, по мнению авторов, является появление в спектре комплекса трех полос поглощения при 332, 286 и 277  $\text{см}^{-1}$ . Сигнал при 332  $\text{см}^{-1}$  отнесен к колебаниям связей палладия с атомами серы макроцикла, а колебания при 286 и 277  $\text{см}^{-1}$  — к связям палладия с атомами серы тиоцианатных групп. Отсутствие координации палладия в рассматриваемом комплексе с атомами кислорода доказано отсутствием в ИК-спектре колебаний в области 450–600  $\text{см}^{-1}$ .

Данные электронной спектроскопии для комплексов палладия(II) с макрогетероциклами различного строения соответствуют общим закономерностям, наблюдающимся для координационных соединений

переходных металлов. Спектры поглощения растворов комплексов характеризуются наличием полос поглощения малой интенсивности в видимой области, отвечающим *d-d* переходам электронов центрального атома, и высокоинтенсивных полос переноса заряда в УФ области (табл. 1).

При комплексообразовании палладия(II) с макроциклическими лигандами, помимо квадратной плоскости координации, вершины которой образованы донорными атомами лиганда, возможно образование псевдооктаэдрических комплексов за счет дополнительного нековалентного связывания центрального атома металла с незадействованными в координации донорными атомами макроцикла. Возможность образования таких структур, определяемая строением лиганда и его конформационной подвижностью, доказываются методом ЦВА. Указанный метод позволяет оценить возможность существования окисленных форм комплексов, в которых центральный атом палладия находится в степенях окисления +3 или +4. Стабилизация таких степеней окисления происходит за счет взаимодействия центрального атома палладия с несвязанными донорными атомами макроцикла, которое способствует компенсации избыточного положительного заряда на атоме металла.

Например, для псевдооктаэдрического комплекса **5**, образованного Pd(II) с 1,4,7-тритакиклононаном [36] показана возможность одноэлектронного окисления при  $E_{1/2} = + 0,605$  В,  $E = 84$  мВ в среде ацетонитрила на поверхности платиновых электродов, в то время как комплекс **6**, образованный гомологом — восемнадцатичленным тиакраун-соединением — не проявляет никаких окислительно-восстановительных свойств, что авторы [27] связывают с неспособностью центрального атома этого комплекса взаимодействовать с несвязанными в плоскости координации атомами серы.

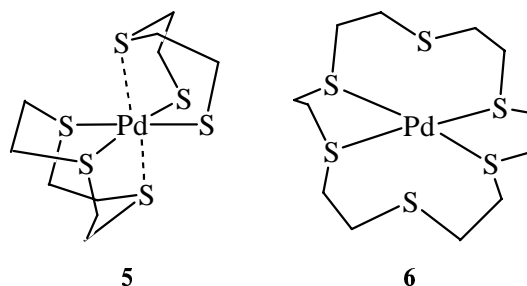
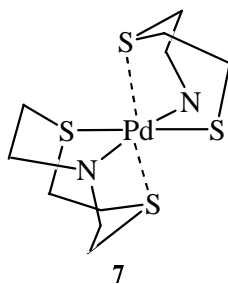


Таблица 1

Оптические характеристики комплексов палладия(II) с краун-соединениями в ацетонитриле				
Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	Отнесение	Литература
<b>1</b>	320 290	2951, 2570	перенос заряда SM	[7]
<b>14</b>	209, 277, 314 598	8000, 11300, 10800 84	перенос заряда <i>d-d</i> переход электронов центрального атома	[34]
<b>24</b>	239 266, 322, 514	12140 9460, 2815, 124	перенос заряда SM <i>d-d</i> переход электронов центрального атома	[25]
<b>27</b>	281, 338, 356	34650, 2560, 1880	представлены без отнесения	[35]

Образованием псевдооктаэдрической координационной сферы в комплексе **7** с 1,4-дитиа-7-азациклононаном [29]



объясняют наличие двух химически обратимых процессов окисления при значениях потенциала полуволн  $^1E_{1/2} = +0,43 \text{ В}$  ( $E = 140 \text{ мВ}$ ) и  $^2E_{1/2} = +0,84 \text{ В}$  ( $E = 130 \text{ мВ}$ ), которые были отнесены к окислительно-восстановительным парам  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{III}}$  и  $\text{Pd}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{IV}}$  соответственно. Значительное разделение пиков окисления соответствует изменениям в координационной геометрии комплекса в процессе окисления.

#### Основные закономерности строения комплексов макрогетероциклов с палладием(II)

Согласно результатам РСА, представленным в каждой из обсуждаемых в данном обзоре работ, структура координационного соединения определяется координационным числом центрального атома, и в случае  $\text{Pd}(\text{II})$  ее основой является квадратная плоскость координации. Однако способ образования этой плоскости (за счет связывания только с атомами макрогетероциклического лиганда или вовлечения в структуру неорганических лигандов — анионов исходных палладийсодержащих солей) главным образом зависит от структуры макроциклического лиганда и объясняет разнообразие строения известных комплексов палладия(II) с макрогетероциклами. На особенности пространственного строения комплексов влияют следующие факторы, связанные со структурой макроциклического лиганда: размер макрогетероцикла, качественный состав набора гетероатомов и их расположение в молекуле лиганда, присутствие в составе алифатической цепи макрогетероцикла стерически жестких фрагментов, наличие и строение заместителей в макроцикле, а также возможности их участия в координации иона палладия(II).

Координационные соединения макрогетероциклов могут быть классифицированы в соответствии с каждым из вышеперечисленных признаков, однако структуры большинства описанных к настоящему времени комплексов различаются сразу по нескольким из них. По этой причине примеры известных к настоящему времени координационных соединений палладия(II) с макрогетероциклами классифицированы нами в зависимости от дентатности макроциклического лиганда, которая в данном случае является наиболее общим свойством, позволяющим объединить разнообразные по строению комплексы в три основные группы.

Согласно выбранному принципу классификации, в первую группу входят комплексы палладия(II) с бидентатными лигандами, образованными макрогетероциклами различного размера с двумя или тремя донорными атомами (кислорода, азота или серы) в раз-

личных комбинациях. В зависимости от условий протекания реакции образуются комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2, в которых палладий(II) связан с одним или двумя макрогетероциклами, соответственно (табл. 2).

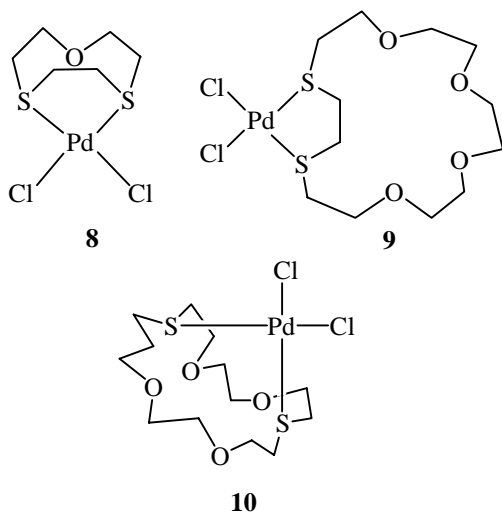
В результате образования комплексов состава 1 : 1 в плоскости координации оказываются и донорные атомы макрогетероцикла и анионы исходных палла-

Таблица 2

Макрогетероциклические бидентатные лиганды в комплексах палладия(II)

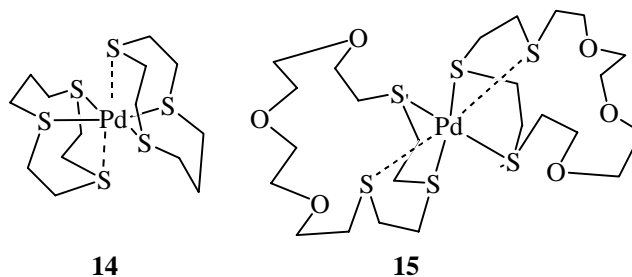
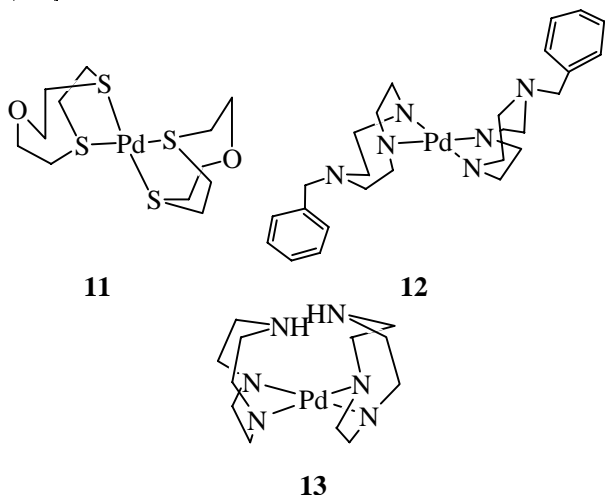
№	Формула макрогетероцикла	Комплекс с палладием(II)	Литература
2.1		<b>1, 10</b>	[7, 37]
2.2		<b>2</b>	[32]
2.3		<b>3</b>	[18]
2.4		<b>4</b>	[18]
2.5		<b>5</b>	[36]
2.6		<b>7</b>	[29]
2.7		<b>8, 11</b>	[17, 19]
2.8		<b>9</b>	[19]
2.9		<b>12</b>	[40]
2.10		<b>13</b>	[38]
2.11		<b>14</b>	[34]
2.12		<b>15</b>	[19]

дийсодержащих солей [19, 23, 32, 33, 37]. Плоскость координации для комплексов *цис*-строения образуется таким образом, что включения центрального атома палладия в макроциклическую полость, как правило, не происходит. Примерами таких комплексов являются уже упомянутые выше соединения **2—4**, а также и **8—10**, образованные макрогетероциклами **2.7**, **2.8**, **2.1**, соответственно.



Факт включения атома палладия в полость макрогетероцикла отмечен авторами работы [7], в которой представлен комплекс *транс*-строения с атомом палладия(II), координированным с восемнадцатичленным дитиакраун-соединением **2.1** и двумя тиоцианатными группами.

Образование комплексов состава 1 : 2 возможно для большинства гетероциклов с различным набором гетероатомов и заместителей [17, 19, 27, 28, 36, 38—40]. Следует отметить, что не находящиеся в плоскости координации донорные атомы располагаются преимущественно в апикальном положении по отношению к плоскости координации, что наблюдается в комплексах **5**, **6**. Исключением из этой закономерности являются комплексы **11—13**, образованные макрогетероциклами **2.7**, **2.9**, **2.10** (табл. 2). Отсутствие в них взаимодействия между атомом палладия и несвязанными в плоскости координации донорными атомами макрогетероциклов подтверждено методом ЦВА [17, 36, 40].



Взаимодействие апикальных атомов лиганда с атомом палладия приводит к образованию псевдооктаэдрических комплексов (структуры **5**, **7**, **14**, **15**). Расстояние между атомом палладия и несвязанными атомами серы находится в интервале от 2,9 до 4,3 Å, что превышает значение суммы ковалентных радиусов PdS, равной 2,35 Å.

Десятичленный 1,4,7-тритаициклодекан и восемнадцатичленный 10,13,16-тетраокса-1,4,7-тритаициклооктадекан (макрогетероциклы **2.11** и **2.12**, табл. 2) образуют псевдооктаэдрические комплексы **14** состава 1 : 2 [34] и **15** [19], подобно девятичленному 1,4,7-тритаициклононану **2.5**. 1,4,7-тритаициклодекан **2.11** является гомологом девятичленного 1,4,7-тритаициклононана, отличаясь от него наличием в молекуле дополнительного метиленового звена. В случае восемнадцатичленного 10,13,16-тетраокса-1,4,7-тритаициклооктадекана **2.12** атомы серы расположены друг от друга на расстоянии одного этиленового фрагмента, как в молекуле 1,4,7-тритаициклодекана, а полиэфирный фрагмент, не содержащий в своем составе дополнительных боковых заместителей и стерически жестких группировок, обладает достаточной конформационной подвижностью. Таким образом, наличие в составе молекул рассматриваемых макрогетероциклов трех атомов серы и отсутствие стерических препятствий благоприятствует их координации с атомом палладия подобно простейшему девятичленному 1,4,7-тритаициклононану.

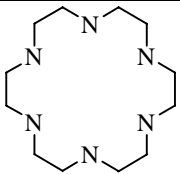
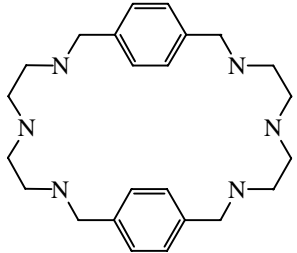
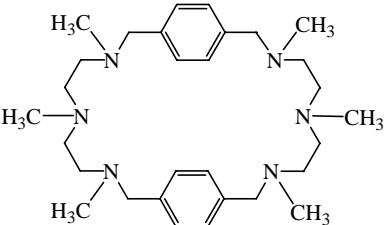
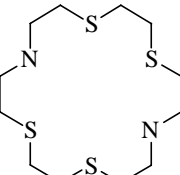
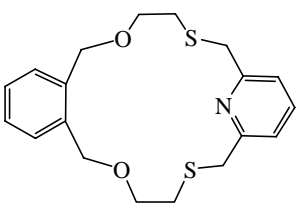
Различие в строении лигандов **2.11**, **2.12** и **2.5** (табл. 2) практически не влияет на значения длин связей Pd—S, изменяющиеся в пределах 2,308—2,332 Å. В случае комплекса **15** наблюдается значительное отклонение от центральной симметрии, которой обладают комплексы **5** и **14**, о чем свидетельствуют данные РСА [19, 24, 34]. Наибольшая разница наблюдается в расстояниях между атомом палладия и взаимодействующими с ним апикальными атомами серы (2,953(2) для комплекса **5**, 3,034 для **14** и 3,290(2), 4,734(2) Å для **15**).

Возможность координации макрогетероциклов как тридентатных лигандов определяется особенностями строения их молекул (табл. 3) [25, 41—43].

Возможность образования комплексов такого строения определяется размером макроцикла и соответствующим ему числу донорных атомов. В случае полиазациклоалканов, содержащих шесть донорных гетероатомов, в результате взаимодействия палладийсодержащего реагента и макрогетероцикла в соотношении 2 : 1 могут быть получены комплексы, в которых лиганд координирован с двумя атомами палладия (структуры **16—19**). В приведенных примерах атомы палладия находятся в параллельных плоскостях координации, образованных гетероатомами макрогетеро-

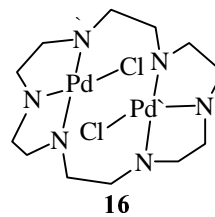
Таблица 3

Макрогетероциклические тридентатные лиганды в комплексах палладия(II)

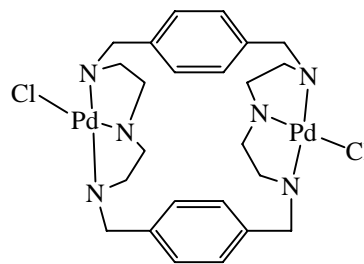
№	Формула макрогетероцикла	Комплекс с палладием(II)	Литература
3.1		<b>16</b>	[41]
3.2		<b>17</b>	[42]
3.3		<b>18</b>	[44]
3.4		<b>19</b>	[25]
3.5		<b>20</b>	[43]

циклов 3.1–3.4 (табл. 3) и анионами исходных палладийсодержащих солей, причем в каждом из приведенных примеров параллельные плоскости координации ориентированы по отношению друг к другу таким образом, что атомы хлора исходных солей оказываются направленными в противоположные стороны. Вероятно, такая пространственная ориентация плоскостей координации способствуют наименьшему отталкиванию между ними, в результате чего молекула комплекса принимает наиболее энергетически выгодную конформацию. Структуры комплексов **16–18** можно рассматривать как родственные. Образующие их лиганды 3.2 и 3.3 являются производными макрогетероцикла 3.1, отличаясь от него наличием в составе полиазацикла двух *para*-фениленовых фрагментов (3.2) и метиленовых групп у атомов азота (3.3). Такая разница в строении лигандов не сказывается на зна-

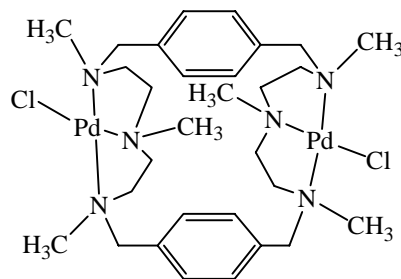
чениях расстояний PdS, изменяющихся в пределах 1,99–2,099 Å, и углов связей в плоскостях координации: они практически одинаковы для комплексов **16–18** [41, 42, 44]. Наличие *para*-фениленового фрагмента существенным образом влияет лишь на расстояния между атомами палладия, находящимися в параллельных плоскостях координации, которые равны 3,04 Å (комплекс **16**) и 7,08 Å (комплексы **17** и **18**). Приведенные значения выше суммы ковалентных радиусов PdPd, равной 2,62 Å, что исключает взаимодействие между центральными атомами.



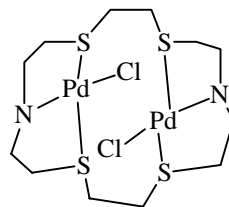
**16**



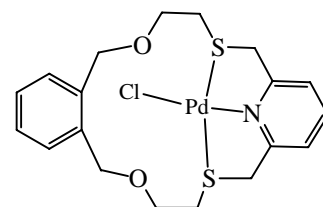
**17**



**18**



**19**



**20**

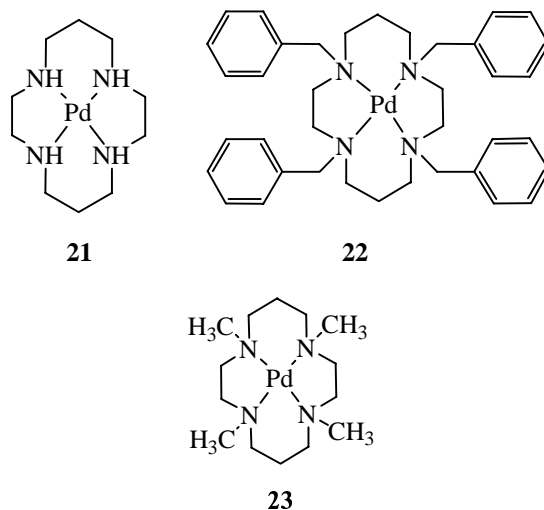
В том случае, если макрогетероцикл выступает в качестве тетрадентатного лиганда, появляется возможность включения атома палладия в полость макрогетероцикла, так как в этом случае координация осуществляется только за счет гетероатомов лиганда (табл. 4).

Таблица 4

Макрогетероциклические тетрадентатные лиганды в комплексах палладия(II)

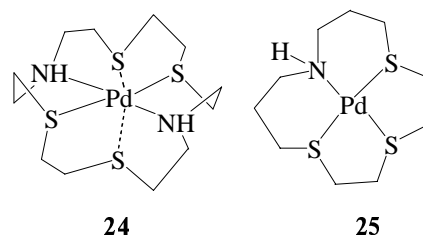
№	Формула макрогетероцикла	Комплекс с палладием(II)	Литература
4.1		<b>21</b>	[45]
4.2		<b>22</b>	[30]
4.3		<b>23</b>	[31]
4.4		<b>4</b>	[27]
4.5		<b>24</b>	[25]
4.6		<b>25</b>	[49]
4.7		<b>26</b>	[49]
4.8		<b>27</b>	[35]
4.9		<b>28</b>	[50]

В самом простом случае атом палладия, координированный с четырехдентатным лигандом, образует в той или иной степени искаженную плоскость координации, что наиболее характерно для двенадцати- и четырнадцатичленных краун-соединений [25, 27, 32, 33, 35, 45–50]. Наличие тетрагонального и пирамидального искажений в этом случае, вероятно, определяется особенностями конформации лигандов, на которые, в свою очередь оказывают влияние размер макрогетероцикла, а также наличие и природа боковых заместителей. Так, данные РСА свидетельствуют о значительном пирамидальном искажении плоскости координации в комплексах **22** и **23**, образованных четырнадцатичленными макрогетероциклами 4.2 [30] и 4.3 [31] (табл. 4), содержащими в качестве боковых заместителей у атомов азота бензильные (4.2) и метильные (4.3) группы.

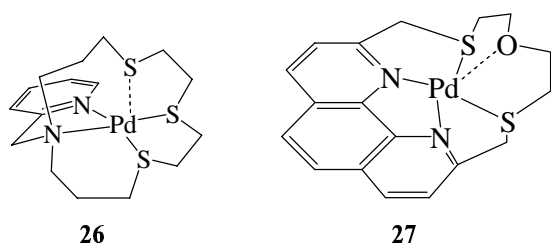


В то время как плоскость координации комплекса **21**, образованного 1,4,8,11-тетрааза-циклотетрадеканом (4.1), претерпевает лишь незначительное пирамидальное искажение, равное 0,004 Å, в структурах **22** и **23** оно равно 0,098 и 0,082 Å, соответственно. В случае восемнадцатичленных макрогетероциклов, содержащих шесть донорных атомов в составе полиэфирной цепи, возможно дополнительное взаимодействие между центральным атомом палладия и несвязанными донорными атомами макрогетероцикла с образованием псевдооктаэдрических комплексов (структура **24** [25]), подобных комплексам с бис-структурой для бидентатных макрогетероциклов.

Апикальное взаимодействие между несвязанными донорными атомами макроцикла и центральным атомом палладия в зависимости от строения лиганда приводит к образованию не только псевдооктаэдрических, но и псевдотетраэдрических комплексов (структуры **26** [25] и **27** [35]).

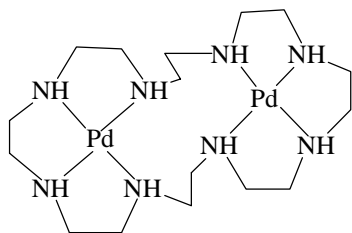






26

27



28

Пример участия в координации боковых заместителей макрогетероцикла мы находим в работе [49], при координации Pd(II) с 1,4,7-тригидро-11-азациклотетрадеканом (4.6, табл. 4) и его аналогом, содержащим в качестве заместителя пиридилметильную группу, связанную с атомом азота макроцикла (4.7). В первом случае (структура 25) координация осуществляется за счет четырех донорных атомов лиганда с образованием искаженной плоскости координации. Согласно данным РСА, плоскость координации образующегося комплекса 25 претерпевает значительное пирамидальное искажение, равное 0,110 Å. В случае связывания палладия(II) с замещенным аналогом 1,4,7-тригидро-11-азациклотетрадекана — макрогетероциклом 4.7 плоскость комплекса 26 образуется за счет трех донорных атомов цикла и атома азота пиридилметильного заместителя. При образовании комплекса молекула лиганда претерпевает значительные изменения и атом азота пиримидинового фрагмента оказывается практически в одной плоскости с гетероатомами макрогетероцикла, образующими плоскость координации. Последняя здесь не испытывает пирамидального искажения.

При взаимодействии Pd(II) с 1,4,7,10,13,16,19,22-октааза-тетраэйкозаном (4.9, табл. 4) образуется комплекс 28, в котором макрогетероцикл связывается с двумя атомами-комплексообразователями [50]. Плоскости координации расположены параллельно друг другу на расстоянии 5,447(4) Å.

### Выводы

Разнообразие структур известных к настоящему времени макрогетероциклов и образуемых ими комплексов с палладием в степени окисления +2, затрудняет классификацию последних в зависимости от строения лигандов. Наиболее общей классификацией комплексов данного состава представляется классификация в зависимости от дентатности координирующихся макрогетероциклов.

Структура комплексов, образующихся в результате взаимодействия палладия(II) с макрогетероциклами различного состава, определяется как координационным числом центрального атома металла, так и особенностями строения макроциклического лиганда. При этом последний фактор является решающим при образовании той или иной структуры комплекса.

Координация краун-соединений может осуществляться как за счет донорных атомов макроцикла, так и за счет атомов боковых заместителей, что в каждом случае определяется стерическими факторами. Причем помимо координационных связей возможно дополнительное взаимодействие между несвязанными донорными атомами лиганда и атомом палладия.

Сформулированные выводы могут быть распространены на закономерности комплексообразования с макрогетероциклическими лигандами не только палладия, но и других платиновых и переходных металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Пер. с англ. Е.В. Болдыревой. Новосибирск: Наука, 1998, 333 с.
2. Химия комплексов «гость—хозяин». Под ред. Ф. Фегле, Э. Вебера. М.: Мир, 1988, 511 с.
3. Давыдова С.П. Удивительные макроциклы. Л.: Химия, 1989, 69 с.
4. Pedersen C.J. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 7017—7036.
5. Pedersen C.J. J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 2, p. 254—256.
6. Bencini A., Bianchi A., Dapporto P. e. a. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, p. 753—755.
7. Малиновский С.Т., Симонов Ю.А., Малиновский Т. И., Бойко А.Н. Ж. структ. химии, 1986, т. 27, № 4, с. 113—116.
8. Беклемишев М.К., Формановский А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Ж. общей химии, 1986, т. 31, с. 2617—2622.
9. Chayama K., Sekido E. Bull. Chem. Soc. Jap., 1990, v. 63, p. 2420—2422.
10. Yamashita K., Kurita K., Ohara K. Reactive and functional Polymers, 1996, v. 31, p. 47—55.
11. Saito K., Masuda Y., Sekido E. Anal. Chim. Acta, 1993, v. 151, p. 447—455.
12. Sekido E., Chayama K. Talanta, 1985, v. 32, p. 797—802.
13. Qin Y., Yang J. Anal. Chim. Acta, 1996, v. 286, p. 265—270.
14. Sekido E., Nakabayashi A. Ibid., 1989, v. 221, p. 99—108.
15. Abramov A.A., Anisimov A.V., Bobyleva A.A. Chem. Heter. Comp., 2002, v. 38, p. 261—273.
16. Wolf R.E., Judith J., Hartmann A.R. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 4328—4335.
17. Grant G.J., Galas D.F., Jones M.W. e. a. Inorg. Chem., 1998, v. 37, p. 5299—5305.
18. Groot B., Hanan G.S., Loeb S. Ibid., 1991, v. 30, p. 4644—4647.
19. Blake A.J., Grould R.O., Radek C., Schröder M. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1995, p. 4045—4050.
20. Williams A.F., Floriani C., Merbach A.E. Pers. in Coord. Chem. Basel: Helv. Chim. Acta, 1992, 486 p.
21. Thom V.J., Shaikjee M.S., Hancock R.D. Inorg. Chem., 1986, v. 25, p. 2992—3000.
22. Hancock R.D., Wade P.W., Ngwenya M.P., de Sousa A.S., Damu K.V. Ibid., 1990, v. 29, p. 1968—1974.

23. *Izatt R.M., Wu G., Jiang W., Dalley N.K.* Ibid., 1990, v. 29, p. 3828—3832.
24. *Blake A.J., Holder A.J., Hyde T.I., Roberts Y.V.* J. Organomet. Chem., 1987, v. 323, p. 261—270.
25. *Blake A.J., Reid G., Schröder M.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, p. 3363—3368.
26. *Metz B., Moras D., Weiss R.* J. Inorg. Chem., 1974, v. 36, p. 785—790.
27. *Bell M.N., Blake A.J., Gould R.O. e. a.* J. Incl. Phen., 1987, v. 5, p. 169—172.
28. *Lucas C.R., Liang W., Miller D.O., Bridson J.N.* Inorg. Chem., 1997, v. 36., p. 4508—4513.
29. *Blake A.J., Rhona D. Crofts, Broer de Groot, Schröder M.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1993, p. 485—486.
30. *Blake A.J., Grould R.O., Hyde T.I., Schröder M.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, p. 1730—1732.
31. *Blake A.J., Grould R.O., Hyde T.I., Schröder M.* Ibid., 1987, p. 431—433.
32. *Lai Y., Ma L., Mok K.F.* New J. Chem., 1997, v. 21, p. 985—991.
33. *Groot B., Loeb S.* Inorg. Chem., 1990, v. 29, p. 4084—4052.
34. *Chandrasekhar S., McAuley A.* Ibid., 1992, v. 31, p. 2663—2665.
35. *Arca M., Blake A.J., Casabo J. e. a.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2001, p. 1180—1188.
36. *Blake A.J., Holder A.J., Hyde T.I., Schröder M.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, p. 987—988.
37. *Яцимирский К.Б., Бидзиля Б.А., Бойко А.Н.* Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 152—156.
38. *Blake A.J., Gordon L.M., Holder A.J., Hyde T.I., Reid G., Schroder M.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1988, p. 1452—1454.
39. *Blake A.J., Fallis Ian A., Heppeler A., Panson S., Ross S.A., Schröder M.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, p. 31—43.
40. *Blake A.J., Fallis Ian A., Panson S., Ross S.A., Schröder M.* Ibid., 1996, p. 525—532.
41. *Behcini A., Bianchi A., Dappoto P.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, p. 1382—1384.
42. *Bazzicalupi C., Bencini A., Bianchi A., Giorgi C., Valtancoli B.* Coord. Chemistry Rev., 1999, v. 184, p. 243—270.
43. *Vetrichelvan M., Lai Y., Mok K.F.* Inorg. Chim. Acta, 2004, v. 357, p. 1397—1404.
44. *Behcini A., Bianchi A., Fusi V.* Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 2064—2070.
45. *Toriumi K., Yamashita M., Ito H., Ito T.* Acta Crystallogr., 1986, p. 963—965.
46. *Haas K., Ponikwar W., Nuth H., Beck W.* Angew. Chem. Ed., 1998, v. 37, № 8, p. 1086—1088.
47. *Bernhardt P.V., Lawrance G.A.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, p. 2853—2955.
48. *Grant G.J., Spander N.J., Setzer W.N., VanDerveer D.G., Mehne L.F.* Inorg. Chim. Acta, 1996, v. 246, p. 31—40.
49. *Chak B., McAuley A., Whitcombe T.W.* Ibid., 1996, v. 246, p. 349—360.
50. *Bencini A., Bianchi A., Dapporto P. e. a.* Inorg. Chem., 1993, v. 32, p. 1204—1208.