

На правах рукописи

Мулагалеев Руслан Фаатович



**ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) В СМЕСИ АЗОТНОЙ И
УКСУСНОЙ КИСЛОТ**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Красноярск 2008

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Кирик Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Фёдоров Владимир Ефимович

доктор технических наук, профессор
Ступко Татьяна Владиславовна

Ведущая организация:

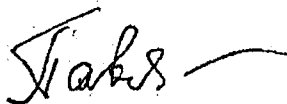
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится « 23 » декабря 2008 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.041.01 при Институте химии и химической технологии СО РАН по адресу: 660049, г. Красноярск, ул. К.Маркса, 42, конференц-зал
e-mail: icst.ru, факс: 8-391-2124720

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института химии и химической технологии СО РАН

Автореферат разослан « 17 » ноября 2008 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Павленко Н.И.

2008А

18838

Общая характеристика работы

Ацетат палладия является одним из соединений палладия, широко применяемых как в лабораторной практике, так и промышленности. Его синтетические достоинства состоят в хорошей растворимости в органических растворителях и отсутствии в своем составе галогенов, которые во многих случаях нежелательны. Ацетат палладия входит в состав катализаторов для многих реакций превращений органических веществ, используется как прекурсор для синтеза разнообразных химических соединений и катализаторов. Имеются сведения о применении ацетата палладия для получения: наноструктурированных порошков палладия, композитных плёнок, нано-трубок и нано-проводников. Однако, несмотря на широкое применение, получение ацетата палладия до настоящего времени остается недостаточно изученным процессом. Недостаток знаний о происходящих взаимодействиях в системе, не позволяет избегать негативных явлений, как при лабораторных, так и промышленных синтезах, которые, в частности, выражаются в низком выходе либо получении продуктов с иными качествами, например, с плохой растворимостью или иным составом. Поскольку, химические соединения, содержащие металлы платиновой группы, отличаются высокой стоимостью, имеется необходимость в более уверенных и эффективных методах синтеза, что может быть достигнуто в результате детального изучения химических взаимодействий, приводящих к образованию целевого соединения. Это, в частности, справедливо относится к ацетату палладия и определяет актуальность детального исследования химических реакций, приводящих к синтезу ацетата палладия и разработки эффективных процессов.

В известных методиках получения ацетата палладия исходным является металлический палладий, который подвергают окислительному растворению в азотной кислоте. Конечной стадией является кристаллизация целевого продукта. Сложный состав реакционного раствора, содержащий нитрато-, нитрито- и нитрозогруппы, проводит к многообразию возможностей координации палладия (II) и возникновению различных химических форм. Присутствие ацетат-ионов, обладающих бидентантностью, обеспечивает дополнительные возможности в координации, в том числе с образованием многоядерных ионов. Для обеспечения высокого выхода целевого продукта необходимо выбрать оптимальный способ изменения реакционной среды при синтезе. Для этого большое значение имеют сведения о комплексообразовании палладия (II) в смеси азотной и уксусной кислот.

До момента выполнения настоящего исследования в литературе отсутствовали результаты систематических исследований соединений палладия(II) с нитритными,

нитрозильными и ацетатными лигандами. Учитывая важность и актуальность данной задачи для практики, в настоящей диссертационной работе предпринято исследование реакций комплексообразования в условной системе Pd(II)-HNO₃-CH₃COOH при изменении среды от азотнокислой до уксуснокислой.

Актуальность темы. Актуальность работы определяется: необходимостью разработки надежной, воспроизводимой методики синтеза ацетата палладия, который является промышленным катализатором и прекурсором для синтеза различных продуктов, содержащих палладий; необходимостью более полного исследования систем, из которых получается ацетат палладия, и условий на получение целевого продукта.

Цель работы состояла в исследовании образования кристаллических соединений палладия из смесей азотной и уксусной кислот и на основании этого формулировки условий для эффективного синтеза ацетата палладия. Для достижения цели были решены следующие задачи: 1) выделение и исследование соединений палладия из смесей азотной и уксусной кислот при различных концентрационных и температурных условиях; 2) исследование строения полученных новых соединений; 3) объяснение причин происходящих превращений в изучаемой системе; 4) подбор условий для эффективных методов синтеза ацетата палладия.

Научная новизна. Синтезировано десять новых координационных соединения палладия, для которых определена кристаллическая структура. Выделена и изучена новая кристаллическая полимерная модификация ацетата палладия. Показано, что аналогичная полимерная форма образуется с муравьиной кислотой, тогда как с пропионовой кислотой образуется только молекулярная трёхъядерная форма соединения. Предложена оригинальная схема превращений, происходящих в смеси азотной и уксусной кислот при синтезе ацетата палладия.

Практическая значимость. Разработаны новые способы получения ацетата палладия, один из которых нашел промышленное применение на КЗЦМ им. В.Н. Гулидова (Красноярск). Разработаны методики синтеза соединений палладия ацетато-нитрито-нитрозильного и нитрозильно-хлоридного типа. Результаты исследований по влиянию экспериментальных условий на состав и свойства полученных соединений могут быть использованы при направленном синтезе новых координационных соединений палладия. Полученные при выполнении работы рентгенографические данные (более 100 рентгенографических стандартов) внесены в порошковую базу данных (JCPDS-ICDD), и могут быть использованы для идентификации. Результаты ряда структурных исследований внесены в Кембриджскую базу структурных данных.

На защиту выносятся:

- разработанные методики синтеза соединений палладия(II) с нитритными, нитрозильными и ацетатными лигандами;
- результаты по влиянию условий синтеза на состав и свойства полученных соединений палладия и интерпретация происходящих процессов;
- данные по кристаллическому строению исследованных соединений палладия;
- разработанные методы синтеза ацетата палладия $[Pd_3(CH_3COO)_6]$.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на Всероссийском симпозиуме “Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах” (Красноярск, 2006), Международной конференции “Золото Сибири” (Красноярск 2006).

Публикации. Результаты работы изложены в трёх статьях, две из которых опубликованы в международных журналах, в трёх Российских патентах, в материалах конференций, в публикациях материалов международного центра по дифракционным данным JCPDS-ICDD (более 100 карточек дифракционных стандартов).

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 176 страницах, содержит 95 рисунков, 39 таблиц и приложение. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения результатов (гл. 3), выводов, и списка цитируемой литературы (515 наименований).

Работа проводилась в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии и химической технологии СО РАН и гранта JCPDS-ICDD.

Автор выражает благодарность д.х.н., профессору Кирику С.Д. и Соловьёву Л.А. за содействие в определении кристаллических структур методом порошковой рентгенографии, к.ф.-м.н. Васильеву А.Д. за определение кристаллических структур методом монокристаллической дифракции, к.х.н. Павленко Н.И. и Корольковой И.В. за съёмку ИК-спектров, д.х.н. Михлину Ю.Л. за съёмку и анализ фотоэлектронных спектров и к.х.н. Верещагину С.Н. за анализ твердофазного термического разложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 приведены литературные сведения по нитратным и ацетатным соединениям палладия. Из приведённого в работе литературного обзора можно сделать вывод, что известная совокупность соединений палладия с ацетатными или нитратными группами в качестве лигандов обнаруживают многообразие форм устройства центрального комплекса. Если для нитратной группы более характерным является образование изолированных комплексов палладия, то для ацетатной группы характерно образование более сложных координационных соединений, что выделяет эту комбинацию среди других

структурообразующих пар. В литературе представлены ацетатные соединения палладия как моноядерные, так с двумя и тремя ядрами, либо их комбинации с образованием более сложных комплексов. Разнообразие достигается, в первую очередь, из-за сохранения плоскоквадратной геометрии координационной сферы палладия, способной к достраиванию в аксиальном направлении за счет метал-метал взаимодействий. Способность палладия образовывать несколько весьма прочных связей с лигандами, обуславливает его роль как узлового, связующего, «сеточного» структурного элемента. Другим структурообразующим фактором является геометрические возможности к координации ацетато групп. Ацетато группа, образуя координационную связь с атомом палладия, является моно- или/и бидентантным лигандом. Причем, в бидентантном состоянии более характерным является образование мостиковой связи с двумя атомами палладия, чем обращение на один центр с образованием хелатной структуры. Эта особенность вызывает дополнительное связывание ацетато группы с другими центрами, давая более протяженные структуры. Такая координация ацетато группы приводит к образованию соединений палладия с наличием взаимодействий Pd...Pd так и без него, при этом происходит образование линейной (бидерная, трёхядерная) и треугольной (трёхядерная) конфигураций полиядерных группировок.

В главе 2 приведено описание методов синтеза соединений и использованных методов исследования. Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на дифрактометре ДРОН-4 с использованием медного излучения и графитового монохроматора. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD. Использовалось излучение Mo-K α ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$) с графитовым монохроматором. Содержание C, H, N - элементов определяли на автоматическом CHN-анализаторе Carlo Erba 1106. Анализ на палладий проводился термическим восстановлением соединений палладия в токе водорода и гравиметрическим определением остатка. ИК-спектры снимали для образцов в виде таблеток с бромидом калия в диапазоне 4000-400 см $^{-1}$ на Фурье-спектрофотометре Bruker IFS-85. Определение степени окисления палладия основывалось на сравнении энергий связи его 3d $_{5/2}$ и 3d $_{3/2}$ электронного подуровня, определённых на фотоэлектронном спектрометре SPECS, оснащённым полусферическим энергоанализатором «PHOBIOS» 150 MCD-9. Спектры записывали при энергии пропускания энергоанализатора 8 эВ.

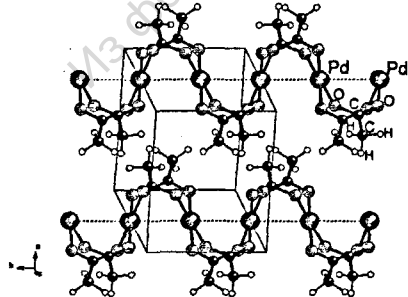
В главе 3 приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Диссертационное исследование инициировалось проблемой получения трёхядерного ацетата палладия в промышленных масштабах. Рассмотрение известных способов получения

ацетата палладия выявило, что выделение трёхъядерного ацетата палладия $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ характеризуется относительно узким диапазоном экспериментальных условий, при несоблюдении которых синтез может сопровождаться выделением других соединений, в частности, неизвестной ранее кристаллической модификации ацетата палладия - катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ и нитритоацетатного комплекса палладия - $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$. При поиске оптимальных условий синтеза было выявлено влияние соединений азота, присутствующих в растворе, на результат синтеза. Для вывода соединений азота из среды реакции использовали этилацетат или оксид азота(II), как восстанавливающие агенты. При добавлении этилацетата или введении оксида азота(II) к раствору азотнокислого палладия были выделены соединения состава $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ и $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_{6-x}(\text{NO})_x](\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3$, где $x=0-3$. При этом $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_{6-x}(\text{NO})_x](\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3$ является промежуточным на пути образования $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, а $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ является побочным результатом нитрирования при более высокой концентрации нитрирующих агентов в растворе. Чтобы понять причины появления в синтезе побочных соединений были исследованы условия их образования, состав, строение и свойства.

Получение и кристаллическая структура катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$. Проведённые исследования показали, что в чистом состоянии соединение катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ можно получить из раствора азотнокислого палладия прибавлением уксусной кислоты при температурах выше 80°C . Если проводить синтез в присутствии палладиевой черни, то необходимо создать избыток азотной кислоты.

Методом порошковой дифракции была определена кристаллическая структура катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ (рис. 1). Атомы палладия располагаются в прямолинейные ряды (параллельные направлению b) с равными расстояниями $\text{Pd}\dots\text{Pd}$ 2.919(1)Å. Для сравнения та

Рис. 1. Кристаллическая структура катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$
(Пр. гр. $P1$ 2₁/m, $a=7.4467(1)\text{Å}$, $b=5.8383(1)\text{Å}$,
 $c=7.9900(1)\text{Å}$, $\beta=93.46(1)^\circ$, $V=346.7(2)\text{Å}^3$, $Z=2$)



же связь в трёхъядерной форме ацетата палладия лежит в пределах 3.10-3.20Å. Несмотря на мостиковый характер координации ацетатных групп координация палладия близка к квадратно-планарной. В силу определённой напряжённости координатные плоскости соседних атомов палладия наклонены навстречу друг другу под углом примерно 20° . При определенных условиях $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ может быть необратимо переведен в катена-

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$. Химическая активность последнего практически не проявляется из-за его нерастворимости.

Синтез $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$. Экспериментально установлено, что образование $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$ происходит при добавлении уксусной кислоты в раствор азотнокислого палладия, содержащего оксиды азота(II-IV) в температурном интервале 15-90°C. Другой способ синтеза состоит в ведении в раствор $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ в уксусной кислоте оксидов азота(II-IV) при температуре 15-90°C. Кристаллическая структура $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$ описана в литературе.

Кристаллическая структура $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ определена методом порошковой дифракции. Строительными блоками структуры являются фрагменты из двух атомов палладия, между которыми координированы две мостиковые ацетатные группы. Ацетатные группы находятся в цис-положении. Расстояние Pd...Pd составляет 2.865(5)Å. Фрагменты $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ соединены между собой мостиковыми NO-группами в молекулярный комплекс $[\text{Pd}_8(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{NO})_8]$, представляющий прямоугольную призму с атомами палладия в вершинах. Вдоль длинных ребер призмы координируются NO-группы, а по коротким ребрам, вне объема призмы, координируются ацетатные группы. Строение комплекса $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ и его окружение показано на рисунках 2 и 3.

Рис. 2. Строение комплексного аниона в кристаллической структуре $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ (Пр.гр. 14/m, $a=b=17.5504(3)$ Å, $c=6.8504(2)$ Å, $V=2110.04(8)$ Å³, $Z=2$)

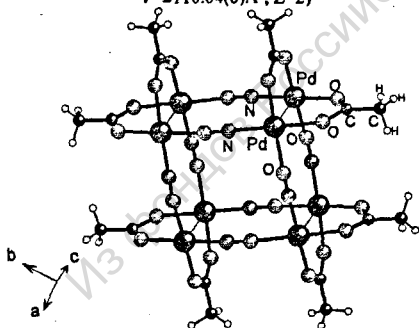
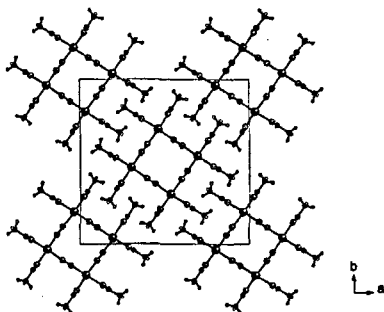


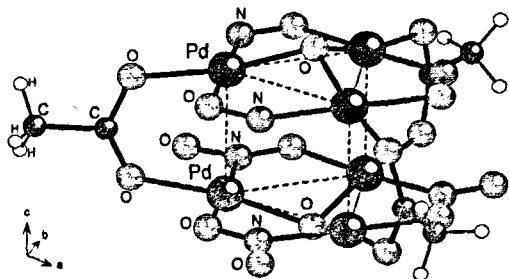
Рис. 3. Упаковка комплексов $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$



Кристаллическая структура $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO})_{6-x}(\text{NO})_x(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (где $x=0-3$) определена методом порошковой дифракции (Пр.гр. P63/m $a=12.09(1)$ Å, $c=10.78(1)$ Å, $V=1364(2)$ Å³, $Z=2$). Её основой является тригональная призма, в вершинах которой располагаются атомы палладия (Рис. 4). Вокруг каждого атома палладия реализуется искажённое плоское координационное окружение из трёх атомов кислорода и атома азота.

Расстояния Pd...Pd в основании треугольной призмы Pd₆ составляют 3.22(1)Å, а аналогичные расстояния по вертикальным ребрам призмы - 3.06(1)Å. Над треугольными основаниями

Рис.4. Строение комплексного аниона в кристаллической структуре $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_{6-x}(NO)_x](H_2O)_3$ (где $x=0-3$)

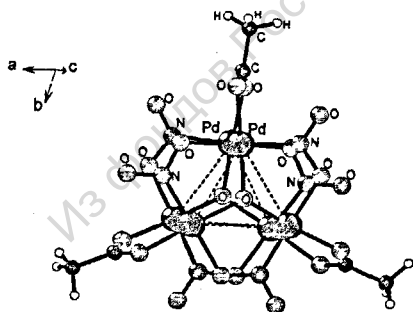


призмы Pd₆ расположены атомы кислорода, координирующие по три атома палладия. Над рёбрами треугольных граней располагаются мостиковые NO или NO₂-группы с образованием связей Pd-N-O-Pd. При этом если две нитритные группы располагаются друг над другом, то они располагаются в заслонённой (син-) конформации. Ацетатные группы координируются вдоль вертикальных

ребер призмы Pd₆. В пустотах между комплексами располагаются сольватированные молекулами воды катионы гидроксония, которые находятся в разориентированном состоянии.

Получение и кристаллическая структура $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_{6-x}(NO)_x]M^+(H_2O)_n$. При добавлении в восстановленный этилацетатом раствор азотнокислого палладия нитратных или ацетатных солей однозарядных катионов можно получить соединения состава

Рис. 5. Строение комплексного аниона в кристаллической структуре $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_6]\{NH_2(C_2H_5)_2\}(H_2O)$



ячейки и одинаковой пространственной группой симметрии (пр.гр. P63/m), являются изоморфными с $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_{6-x}(NO)_x](H_3O)^+(H_2O)_3$. При добавлении в раствор азотнокислого палладия, восстановленный этилацетатом, более объёмных катионов, происходит искажение

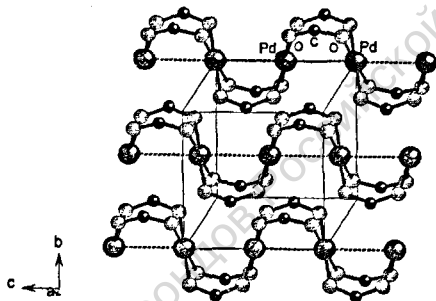
решетки до триклинной, в которой, тем не менее, анионные фрагменты имеют подобное строение. Кристаллические структуры $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_6]\{NH_2(C_2H_5)_2\}(H_2O)$ (Пр.гр. триклинная P-1, $a=11.0776(9)Å$, $b=11.7245(9)Å$, $c=12.866(1)Å$, $\alpha=83.17(2)^\circ$, $\beta=75.89(2)^\circ$,

$\gamma=70.05(3)^\circ$, $V=1522.3(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$) и $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_6]\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\}$ (Пр.гр. моноклинная $P2_1/c$, $a=11.2278(9)\text{\AA}$, $b=23.762(1)\text{\AA}$, $c=12.6864(6)\text{\AA}$, $\beta=106.16(5)^\circ$, $V=3251(1)\text{\AA}^3$, $Z=4$) были определены монокристалльным методом. Отличительной особенностью их строения является то, что нитритные группы, располагающиеся друг над другом, находятся в незаслонённой (анти-) конформации (рис.5).

Взаимодействие азотнокислого палладия с муравьиной и пропионовой кислотами. Для получения дополнительных аргументов о роли соединений азота в работе было исследовано взаимодействие азотнокислого палладия с соседями по гомологическому ряду монокарбоновых кислот – муравьиной и пропионовой кислотами. Установлено, что взаимодействие азотнокислого палладия с пропионовой кислотой, в условиях аналогичных описанным выше, приводит к образованию трёхъядерного пропионата палладия – $[\text{Pd}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$. Образования полимерной формы обнаружено не было. Исследование системы: раствор азотнокислого палладия – муравьиная кислота показало, что происходит образование только полимерной формы формиата палладия – катена- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$.

Кристаллическая структура катена- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$ определена методом порошковой

Рис. 7. Кристаллическая структура катена- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$ и ближайшее окружение палладия (водородные атомы формиатных групп не локализованы)
(Пр.гр. орторомбическая $Cmcm$, $a=12.3332(5)\text{\AA}$, $b=5.9484(2)\text{\AA}$, $c=5.7853(2)\text{\AA}$, $V=424.43(3)\text{\AA}^3$, $Z=4$)



дифракции. Основным структурным элементом кристаллической структуры является комплекс $[\text{Pd}(\text{HCOO})_4]_2$. Атомы палладия располагаются в прямолинейные ряды с равными расстояниями $\text{Pd}\dots\text{Pd}$ $2.893(1)\text{\AA}$. Формиатные группы образуют «мостики» на связи $\text{Pd}\dots\text{Pd}$. Координатные плоскости соседних атомов палладия попарно наклонены навстречу друг другу под углом примерно 20° . (рис.7)

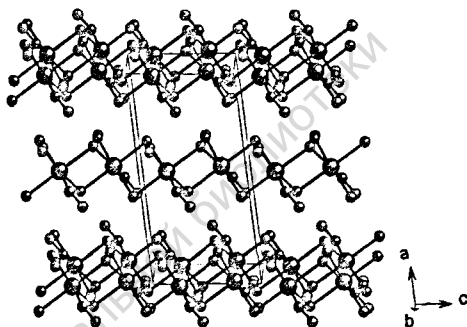
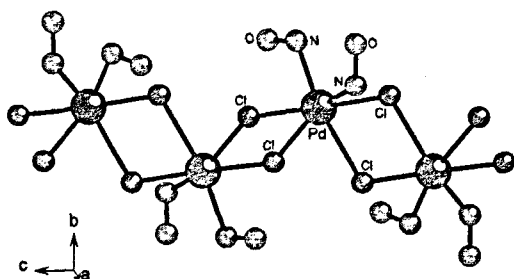
Нитрозильно-хлоридные соединения палладия и их строение. В рамках изучения роли кислородных соединений азота исследован процесс восстановления раствора азотнокислого палладия муравьиной кислотой с добавлением в процессе восстановления соляной кислоты. Выделены и структурно охарактеризованы следующие нитрозильно-хлоридные соединения палладия катена- $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$, катена- $[\text{Pd}(\text{NO})\text{Cl}]_n$ и $[\text{Pd}_4(\text{NO})_2\text{Cl}_4]_n$.

Основу строения полимера $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ составляют комплексы $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_4]_2$ (рис.8,9). Вокруг атомов палладия формируется искажённая октаэдрическая координация из

двух атомов азота нитрозильных групп и четырёх атомов хлора. Расстояния между атомами палладия соседних комплексов составляют 3.621(1)Å. Атомы палладия образуют полимерные “зигзагообразные” цепи посредством образования мостиковых связей Pd-Cl-Pd. В структуре все атомы хлора являются мостиковыми.

Рис. 8. Строение комплексов $[Pd(NO)_2Cl_2]$ и их окружения в кристаллической структуре $[Pd(NO)_2Cl_2]_n$, (Пр.гр. моноклинная $C1\ 2/c_1$, $a=11.834(1)Å$, $b=7.375(1)Å$, $c=6.265(1)Å$, $\beta=97.5(1)^\circ$, $V=542.1(7)Å^3$, $Z=4$)

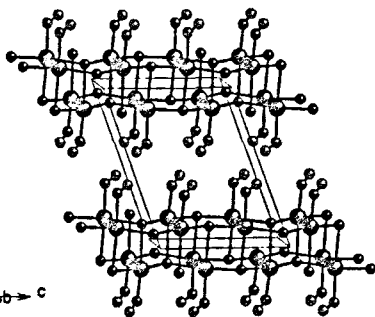
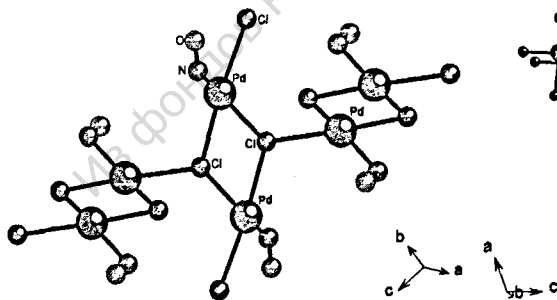
Рис. 9. Слоевое расположение комплексов $[Pd(NO)_2Cl_2]$ в кристаллической структуре $[Pd(NO)_2Cl_2]_n$



В кристаллической структуре $[Pd(NO)Cl]_n$ (рис.10,11) палладий имеет искажённую плоскую координационную сферу из трёх атомов хлора и атома азота нитрозильной группы $[Pd(NO)Cl_3]$. Расстояния между атомами палладия соседних комплексов находятся в интервале 3.92-4.08Å. В структуре имеются полимерные слои, образуемые за счёт мостиковых атомов хлора, каждый из которых связан с тремя атомами палладия.

Рис. 10. Строение комплексов $[Pd(NO)Cl_3]$ и их окружения в кристаллической структуре $[Pd(NO)Cl]_n$, (Пр.гр. моноклинная $P2_1/c$, $a=10.265(1)Å$, $b=4.075(1)Å$, $c=7.846(1)Å$, $\beta=111.1(1)^\circ$, $V=306.1(6)Å^3$, $Z=4$)

Рис. 11. Слоевое расположение комплексов $[Pd(NO)Cl_3]$ в кристаллической структуре $[Pd(NO)Cl]_n$



Основными фрагментами кристаллической структуры $[Pd_4(NO)_2Cl_4]_n$ являются комплексы $[Pd_4(NO)_2Cl_{12/3}]$ (рис.12,13), в которых атомы палладия образуют тетраэдр. Расстояния Pd...Pd составляют $4 \times 2.742(1)$ и $2 \times 2.981(1)Å$. Каждый атом палладия имеет

искажённое октаэдрическое окружение, состоящее из: трех атомов хлора, атома азота NO-группы, двух атомов палладия на расстоянии 2.742(1)Å. Дополнительно палладий имеет контакт с третьим атомом палладия на расстоянии (2.981(1)Å). Нитрозильные группы координируются атомами азота с двумя атомами палладия с образованием мостиковой связи Pd-N-Pd.

Рис. 12. Строение комплекса $[Pd_4(NO)_2Cl_{12}]_n$ в кристаллической структуре $[Pd_4(NO)_2Cl_4]_n$ (Пр.гр. 1-43m, $a=11.0846(1)Å$, $V=1361.95(2)Å^3$, $Z=6$)

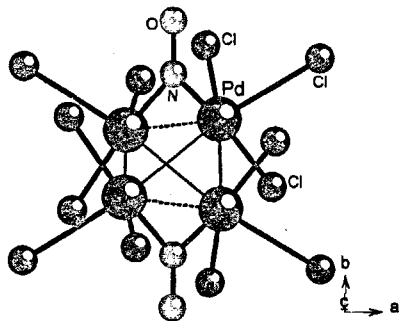
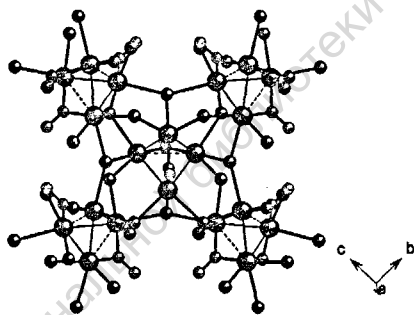


Рис. 13. Окружение комплексов $[Pd_4(NO)_2Cl_{12}]_n$ в кристаллической структуре $[Pd_4(NO)_2Cl_4]_n$

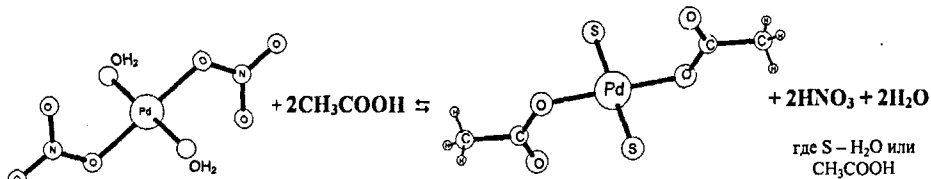


Обобщая полученные результаты можно заключить, что условия образования, строение и порядок взаимных переходов для ацетатных и хлоридных соединений имеют элементы подобия. Тем не менее, полной аналогии нет. Существенное различие состоит в том, что хлорид-ион не способствует образованию палладий-палладий взаимодействий, хотя сам хлорид-ион хорошо известен в роли бидентантного лиганда, не препятствующего образованию коротких металл-металл связей. Дополнительно отметим, что известны молекулярная и полимерная формы хлорида палладия, в которых отсутствуют Pd...Pd контакты. Нитрозильные группы, как агенты среды могут активно взаимодействовать с палладий содержащими частицами, давая промежуточные соединения. Переходы одних соединений в другие в присутствии нитрозильных групп могут осуществляться в сравнительно мягких условиях. Нитрозильные группы способствуют изменению и фиксации нового валентного состояния палладия, при этом возможно возникновение коротких металл-металл контактов, что зафиксировано и в системе Pd(II) – азотная кислота – уксусная кислота.

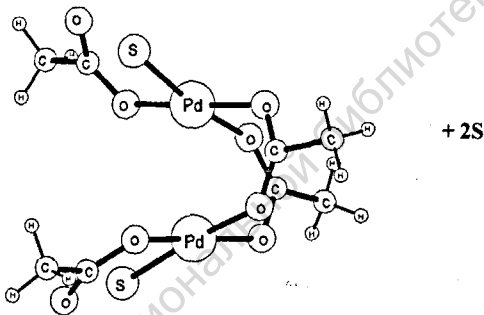
Предполагаемые схемы образования ацетатных соединений палладия. Полученные сведения о химических превращениях в системе Pd(II) – азотная кислота – уксусная кислота позволили предложить схему образования ацетатных соединений палладия. При образовании молекулы $[Pd_3(CH_3COO)_6]_n$ можно выделить по крайней мере четыре стадии, (рис. 6). На

Рис. 6. Предполагаемая схема образования $[Pd_3(CH_3COO)_6]$

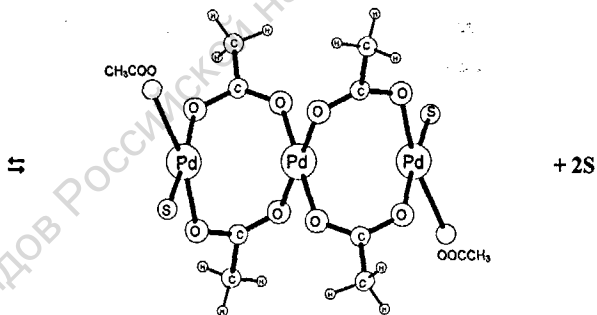
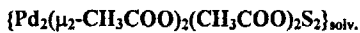
1. Образование моноядерного ацетатного комплекса палладия



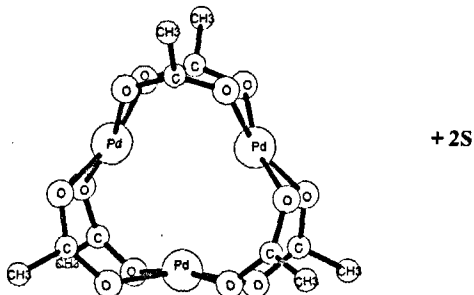
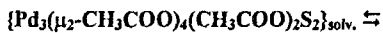
2. Образование биядерного ацетатного комплекса палладия



3. Образование трёхядерного линейного ацетатного комплекса палладия



4. Образование трёхядерного циклического ацетатного комплекса палладия



первой стадии происходит замещение нитратных групп в транс-[Pd(NO₃)₂(OH₂)₂] на ацетатные. В результате образуется моноядерный ацетатный комплекс, дополнительно координированный молекулами воды или молекулами уксусной кислоты (рис. 6, стадия 1). Второй стадией является соконденсация моноядерных ацетатных комплексов палладия в биядерный (рис. 6, стадия 2). Движущей силой объединения моноядерных комплексов является стремление ацетатных групп к образованию мостиковой связи с двумя атомами палладия. На третьей стадии происходит соконденсация моно- и биядерных ацетатных комплексов с первоначальным образованием трёхъядерного «открытого» комплекса. Если в терминальных позициях находятся ацетатные ионы, то может происходить циклизация, которая является четвертым – заключительным этапом образования [Pd₃(CH₃COO)₆].¹ Образование циклической структуры имеет кинетические причины. Очевидно, что в растворе существуют частицы с меньшим и большим числом атомов палладия. Однако, циклические молекулы являются нейтральными и могут выводиться из раствора посредством кристаллизации, тогда как крупные (как впрочем и мелкие) заряженные анионы для кристаллизации требуют подходящих по размерам катионов, которые отсутствуют. По этой причине реакция смещается в сторону кристаллизации [Pd₃(CH₃COO)₆].

Механизм образования [Pd₃(CH₃COO)₅NO₂], основанный на замещении мостиковой ацетатной группы нитритной, представляется не очень убедительным. Во-первых, для нитритной группы «мостиковая» координация является менее характерной, чем для ацетатной. Во-вторых, предположение о таком механизме не дает ответа на вопрос об отсутствии ряда соединений состава [Pd₃(CH₃COO)_{6-n}(NO₂)_n]. На основании рассмотренного выше механизма «циклизации» можно объяснить причину отсутствия соединений состава [Pd₃(CH₃COO)_{6-n}(NO₂)_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 [Pd₃(CH₃COO)₅NO₂] нейтральна и поэтому может выводиться из реакционной среды посредством кристаллизации. Это смещает равновесие в сторону образования рассматриваемого соединения.

Переход из молекулярной трёхъядерной формы в полимерную имеет необратимый характер. Имеются основания полагать, что полимер более термодинамически стабилен. В

¹ Длины межатомных расстояний Pd...Pd в кристаллической структуре [Pd₃(CH₃COO)₆] находятся в диапазоне 3.098(2)-3.196(7)Å (Лялина Н.Н., Даргина С.В., Соболев А.Н., Буслева Т.М., Ромм И.П. // Координационная химия. 1993, т.19, № 1, с. 57-63.). Их неравенство и сравнительно высокое значение указывают на отсутствие Pd...Pd взаимодействий.

основе повышения стабильности лежит перестройка структуры. Хотя ацетатные группы в катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ по-прежнему занимают мостиковые положения, расстояния $\text{Pd}\dots\text{Pd}$, сокращаются до значения $2.919(1)\text{Å}$, а координационные плоскости палладия поворачиваются друг к другу. Происходящие структурные изменения можно квалифицировать, как возникновение $\text{Pd}\dots\text{Pd}$ взаимодействия. Связывание вдоль цепочки усиливается, что должно отразиться на энергетических характеристиках соединения. Процесс конденсации, с большой вероятностью имеет каталитический характер. Так как образование катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ происходит при более высоких температурах, чем образование $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ или $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$ можно допустить возможность окисления отдельных атомов палладия до состояния (IV) кислородными соединениями азота. Удаление одного или двух электронов с $4d$ – уровня палладия(II) значительно усиливает его аксиальную активность и приводит к перестройке плоскоквадратной координационной сферы в октаэдрическую. Если окисленный до состояния (IV) атом палладия находится на конце линейной цепочки атомов палладия, соединенных ацетатными мостиками (фрагмент раскрывшегося цикла), он может вовлечь в аксиальное взаимодействие с образованием связи соседний по цепочке атом палладия и оттянуть на себя электроны с его $4d$ уровня. Таким образом, произойдет сближение атомов, выравнивание цепочки по прямой линии за счет образования $\text{Pd}\dots\text{Pd}$ взаимодействий, и передача заряда вдоль цепочки. Если процесс распространится дальше по цепочке, 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 $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. 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 взаимодействий $\text{Pd}\dots\text{Pd}$ и т.д. Возможно, что после n -ого цикла рост полимерной цепи прерывается восстановлением концевых атомов Pd(IV) до Pd(II) .

В качестве основы для построения возможного механизма образования $[\text{Pd}_x\text{O}_x(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_{6-x}(\text{NO})_x]\text{H}_2\text{O}$, где $x=0-3$ можно воспользоваться экспериментальным наблюдением, согласно которому плохо кристаллизующиеся системы развиваются по пути конденсации возможных частиц с образованием агрегатов с минимальным зарядом, для построения устойчивой кристаллической решетки. И на самом деле, рассматриваемая реакционная среда содержит большое разнообразие частиц, находящихся в равновесии. Существенным фактором является то, что практически все тяжелые частицы (содержащие

палладий) заряжены отрицательно. Противоионом является протон. Кристаллизация в такой системе крайне затруднена из-за кулоновского отталкивания частиц. Заряд может быть понижен в результате образования более крупных частиц. Поэтому, если возникает вариант таких частиц, происходит вывод вещества из раствора путем кристаллизации и смещение всех равновесий в растворе в этом направлении. В рассматриваемом случае установлен результат, т.е. форма, в которой вещество выводится из раствора это - $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_6]$. По-видимому, данный ион является компромиссом между значением заряда и его сложностью. Очевидно, что образование комплексного иона $[Pd_6O_2(CH_3COO)_3(NO_2)_6]$ происходит в несколько стадий. Возможно, что на начальном этапе происходит взаимодействие палладиевого прекурсора (нитрата или ацетата палладия) с нитрозирующим агентом в результате чего образуются ацетато-нитритные комплексы палладия(II), возможно, имеющие состав $PdNO_2(CH_3COO)L_2$ (где L- молекулы уксусной кислоты или воды). Такие комплексы проявляют склонность к конденсации в биядерные фрагменты предположительного состава $Pd_2(CH_3COO)_2(NO_2)_2L_2$, которые являются переходными к более сложным агрегатам (ионам). Возможно, что процесс образования соединения с шестью атомами палладия в виде треугольной призмы является стадийным, и реализуется через конденсацию биядерных нитрито-ацетатных комплексов палладия сначала в тетраядерный и затем конденсацией биядерного и тетраядерного комплексов в шестиядерный. По всей видимости, не происходит образования шестиядерного комплекса по пути объединения двух трёхядерных циклических комплексов из-за невозможности циклизации трёхядерного линейного комплекса с более чем одной нитритной группой, что было обсуждено выше в молекулярной схеме образования $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$.

Структура соединения $[Pd_2(CH_3COO)_2(NO)_2]_4$ «подсказывает», что исходными при его образовании были биядерные фрагменты ацетато-нитрозильного типа. Особенностью таких фрагментов является сравнительно короткое расстояние Pd...Pd (2.865(5)Å). Плоскоквадратная координация палладия, оказывается, хорошо сочетается со способностью нитрозильной группы проявлять бидентантность с образованием связей вдоль своей оси. В результате конденсации возникает структура с прямоугольно-ориентированными связями, Возможно, что это является причиной стабильности и малорастворимости соединения $[Pd_2(CH_3COO)_2(NO)_2]_4$.

Проведенные исследования позволили понять роль участвующих во взаимодействии химических частиц и разработать новые способы получения $[Pd_3(CH_3COO)_6]$. В работе разработано четыре способа получения $[Pd_3(CH_3COO)_6]$, один из которых прошёл испытания для промышленного использования на КЗЦМ им. В.Н.Гулидова (Красноярск). Сущность

первого способа состоит в замещении нитратогруппы в комплексном нитрате палладия на ацетатную при разбавлении водой в температурном интервале от 15°C до 40°C. Разбавление применялось для подавления побочных процессов. Второй способ состоит в первоначальном синтезе соединения $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$, которое затем переводили в $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ выдерживанием при 120°C-140°C в уксусной кислоте с добавками этилацетата. В третьем и четвертом способах удаление нитратных и других азотсодержащих частиц из раствора проводилось добавлением этилацетата или введением оксидов азота(II) при 60°C и дальнейшем прогревании раствора при 120°C при добавлении уксусной кислоты. При этом Pd(II) не восстанавливался до металла и не образовывал побочных нерастворимых соединений палладия.

Выводы

1. Путем выделения из реакционной среды индивидуальных химических соединений изучены закономерности образования соединений палладия(II) в присутствии HNO_3 и CH_3COOH . Показано, что в растворе в процессе замещения азотной кислоты уксусной координация палладия осуществляется совместно нитритными, нитрозильными и ацетатными группами, при этом образуется ряд сложных многоядерных соединений. На конечной стадии, в зависимости от условий процесса возможно образование одной из двух форм ацетата палладия.

2. В индивидуальной поликристаллической форме выделены более 100 соединений с нитратными, ацетатными, формиатными, нитритными и нитрозильными лигандами, для которых получены рентгенографические и структурные характеристики, кристаллические структуры определены для соединений: катена- $[Pd(\mu_2-CH_3COO-O, O')_2]_n$, $[Pd_2(\mu_2-NO-N, O)_2(\mu_2-CH_3COO-O, O')_2]_4$, $[Pd_6(\mu_3-O)_2(\mu_2-CH_3COO-O, O')_3(\mu_2-NO_2-N, O)_6]\{NH(C_2H_5)_2\}(H_2O)$, $[Pd_6(\mu_3-O)_2(\mu_2-CH_3COO-O, O')_3(\mu_2-NO_2-N, O)_6]\{N(C_2H_5)_4\}$, $[Pd_6(\mu_3-O)_2(\mu_2-CH_3COO-O, O')_3(\mu_2-NO_2-N, O)_{6-x}(\mu_2-NO-N, O)_x](H_2O)(H_2O)_3$ (где $x=0-3$), катена- $[Pd(\mu_2-HCOO-O, O')_2]_n$, катена- $[Pd(NO-N)_2(\mu_2-Cl)_2]_n$, катена- $[Pd(NO-N)(\mu_3-Cl)]_n$ и $[Pd_4(\mu_2-NO-N, N)_2(\mu_3-Cl)_4]_n$.

3. Показано, что ацетат палладия(II) может быть выделен в двух кристаллических модификациях: в виде трёхъядерного молекулярного соединения - $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ и полимерного катена- $[Pd(CH_3COO)_2]_n$, которое выделено и охарактеризовано впервые. Показано, что при образовании катена-поли-ацетата палладия важную роль играют нитрозильные частицы. Высказано предположение о каталитической роли нитрозильных частиц.

4. Предложена схема процесса образования ацетатных соединений палладия(II) из азотнокислого палладия. Показано, что возможно возникновение соединений двух и шести ядерного типа со смешанными азотсодержащими и ацетатными лигандами: $[\text{Pd}_2(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ и $[\text{Pd}_6(\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_6]^{(c)}$, которые были впервые выделены и охарактеризованы в работе. Устойчивость шестиядерного анионного комплекса палладия в растворе, как химической формы $[\text{Pd}_6(\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_6]^{(c)}$ продемонстрировано на примере выделения ряда солей. Распад комплекса происходит с образованием трёхъядерной формы ацетата палладия(II). Химическое поведение $[\text{Pd}_2(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ более близко к катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$, что выражается в нерастворимости и химической инертности.

5. Установлено, что в изученных экспериментальных условиях при взаимодействии азотнокислого палладия и муравьиной кислоты происходит образование только катена-полиформината палладия, который выделен впервые. При взаимодействии раствора азотнокислого палладия с пропионовой кислотой наблюдалось образование только трёхъядерного молекулярного пропионата палладия ($[\text{Pd}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$).

6. При изучении роли нитритных и нитрозильных лигандов установлено, что в системе: раствор азотнокислого палладия – муравьиная кислота в различных условиях с добавками хлоридного лиганда можно выделить ряд нитрозильно-хлоридных соединений палладия (катена- $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$, катена- $[\text{Pd}(\text{NO})\text{Cl}]_n$ и $[\text{Pd}_4(\text{NO})_2\text{Cl}_4]_n$), в которых палладий проявляет различную степень окисления и склонность к конденсации с образованием Pd...Pd взаимодействий.

7. На основании проведённых исследований разработаны новые способы получения трёхъядерного ацетата палладия, сущность которых состоит в замещении нитратной группы или её восстановлении и удалении азота из реакционной системы в виде оксидов и координации палладия ацетатной группой.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Kirik S.D., Mulagaleev R.F., Blokhin A.I. / $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ from X-ray powder diffraction data // Acta Crystallogr. Sect. C: Crystal Structure Communications. - 2004. - с60. - m449-m450.

2. Kirik S.D., Mulagaleev R.F., Blokhin A.I. / $[\text{Pd}_8(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{NO})_8]$: solution from X-ray powder diffraction data // Acta Crystallogr. Sect. C: Crystal Structure Communications 2005. - с61. - m445-m447.

3. Мулагалеев Р.Ф., Блохин А.И., Кирик С.Д., Иванова Л.В., Востриков В.А. / Способ получения ацетата палладия // Патент РФ на изобретение №2288214. - 27.11.2006. - Бюл. №33. - Приоритет от 16.06.2006.

4. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., Соловьёв Л.А. / Способ получения ацетата палладия // Патент РФ на изобретение №2333195. - 10.09.2008. - Бюл. №25. - Приоритет от 7.03.2007.
5. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., Соловьёв Л.А. / Способ получения ацетата палладия // Патент РФ на изобретение №2333196. - 10.09.2008. - Бюл. №25. - Приоритет от 12.04.2007.
6. Мулагалеев Р.Ф., Соловьёв Л.А., Блохин А.И., Иванова Л.В., Востриков В.А., Кирик С.Д. / Эффекты среды при синтезе ацетатных соединений палладия из азотнокислых растворов // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума “Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах”. - Красноярск. - 2006г. - с.172.
7. Мулагалеев Р.Ф., Соловьёв Л.А., Иванова Л.В., Кирик С.Д. / Синтез ацетатных соединений палладия из азотнокислых растворов // Тезисы докладов международной конференции “Золото Сибири”. - Красноярск. - 2006 г. - с.183.
8. Мулагалеев Р.Ф., Головнёв Н.Н., Кирик С.Д. / Ацетаты палладия: молекулярная схема взаимного превращения // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия. - 2008. - Т.1. - №3. - с.252-266.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

Заказ № 12/11 Тираж 120 экз.

Отпечатано ООО «Новые компьютерные технологии»
660049 г. Красноярск, ул. К. Маркса, 62; офис 120;
тел.: (391)226-31-31, 226-31-11.

2008A

18838

08-18838

Из фондов Российской национальной библиотеки