

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ *бис*-ИЗОНИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
 ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ
 МЕТАЛЛА С ЛИГАНДОМ

Т. С. КУРТИКЯН и В. Т. АЛЕКСАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

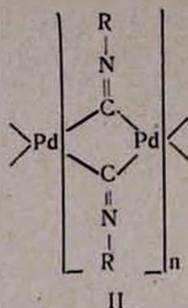
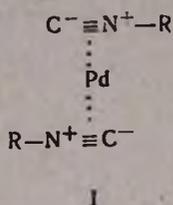
Поступило 4 VI 1979

Исследовано взаимодействие паров Pd с RNC ($R=CH_3, C_6H_{11}$) в условиях изоляции атомов металла в матрице самого реагента. Показано, что вторичные реакции, протекающие в нагреваемом соконденсате, приводят к образованию желтой формы *бис*-изонитрильного комплекса палладия $Pd(CNR)_2$. Полученные данные говорят в пользу реализации для этих соединений полимерных структур с мостиково- и терминально-связанными изонитрильными лигандами.

Рис. 2, библиографических ссылок 8.

Комплексы палладия общей формулы $Pd(CNR)_2$ занимают особое место в ряду изонитрильных комплексов переходных металлов. Они являются первыми известными примерами изонитрильных комплексов нульвалентного металла, для которых при обычных условиях не существует соответствующих карбониллов [1]. (Дикарбонил палладия $Pd(CO)_2$ был получен лишь при низких температурах в матрице инертного газа [2]). Они являются также единственными из изонитрильных комплексов, в которых металл формально координационно ненасыщен, если не учитывать изонитрильные комплексы Ni промежуточного стехиометрического состава, полученные в матрице [3].

Изонитрильные комплексы $Pd(O)$ существуют в двух модификациях—желтой и черной. В ИК спектрах желтой формы этих соединений наблюдаются две полосы валентных колебаний $\nu(N^+ \equiv C^-)$ координированного лиганда в области 1700—1800 и 2100—2200 $см^{-1}$. Исходя из частоты 1757 $см^{-1}$ в ИК спектре желтой формы соединения $Pd(CNC_6H_{11})_2$ Фишер [4] предложил строение комплекса с π -связью металл—лиганд (I). Малатеста [1], в свою очередь, предлагает для этих соединений структуру (II) с мостиковыми и терминальными изонитрильными лигандами. Рентгеноструктурные данные для этих комплексов отсутствуют.



Ранее нами было показано [5], что одновременная конденсация паров Pd с CH_3NC на охлаждаемую подложку приводит к их взаимодействию с образованием в матрице самого реагента σ -изонитрильного комплекса Pd. Было также обнаружено, что в процессе нагрева подложки в соконденсате протекают вторичные реакции, приводящие к образованию некоторого конечного продукта. В настоящей работе произведена ИК спектральная идентификация продукта и обсуждено его строение на основе полученных и литературных данных.

Экспериментальная часть

Образцы для исследований получали путем одновременной конденсации паров Pd и RNC ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$) на охлаждаемую жидким азотом подложку из KBr внутри вакуумного стеклянного криостата ($P = 10^{-5}$ тор). Температуру подложки измеряли термопарой медь—константан, спай которой плотно входил в отверстие, просверленное в кристалле. Промежуточные между азотной и комнатной температуры получали, меняя скорость прикапывания жидкого азота в криостат. При этом большая теплоемкость медного блока, на котором крепилась подложка, давала возможность поддерживать температуру в пределах $5-6^\circ$. Органический лиганд подавали на подложку через вентиль тонкой регулировки. Металлический палладий испаряли с поверхности резистивно-нагреваемой вольфрамовой спирали, на которую его предварительно осаждали гальванически. Для приготовления электролитов пользовались хлористым палладием марки «х. ч.». В качестве анода применяли платиновый электрод. Концентрацию и температуру электролита, а также плотность тока устанавливали согласно [6]. Осаждение вели в течение 3—5 час. Чистота CH_3NC и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$, согласно данным ГЖХ, составляла не менее 98,5%. ИК спектры измеряли на спектрофотометре UR-20 в области $400-3200 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Нагрев соконденсата Pd с CH_3NC до комнатной температуры и откачка избытка лиганда (напыление вели с большим избытком лиганда) приводят к образованию на подложке соединения желтого цвета, ИК

спектр которого в области $\nu(N^+ \equiv C^-)$ обнаруживает две полосы при 1765 и 2165 $см^{-1}$ (рис. 1в).

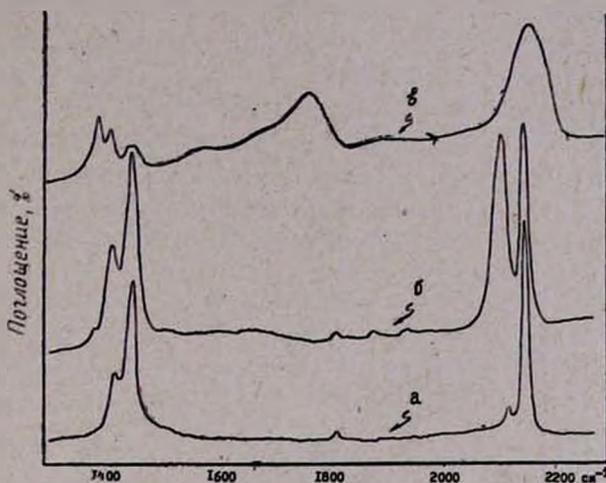


Рис. 1. ИК спектры соконденсатов Pd с CH_3NC : а — спектр чистого лиганда при 80°K, б — спектр соконденсата Pd с CH_3NC при 80°K, в — спектр соконденсата с Pd при комнатной температуре после откачки избытка лиганда.

Аналогичные эксперименты были проведены с циклогексилизонитрилом $C_6H_{11}NC$, для комплексов которого с Pd в литературе имеются спектральные данные [4]. На рис. 2 приведены ИК спектры соконденсата Pd с $C_6H_{11}NC$ в области $\nu(N^+ \equiv C^-)$ при различных температурах отпуска образца. Спектр, измеренный непосредственно после соконденсации компонент, представляет собой довольно сложную картину (рис. 2а). Нагрев образца через ряд неидентифицированных промежуточных соединений, кривые ИК поглощения которых приведены на рис. 2б, в, приводит к конечному продукту желтого цвета (рис. 2г) с двумя полосами поглощения в области $\nu(N^+ \equiv C^-)$ 1753 и 2122 $см^{-1}$. Судя по ИК спектру, полученное соединение представляет собой синтезированную Фишером желтую форму бис(циклогексилизонитрил)палладия $Pd(CNC_6H_{11})_2$ (приведенные в работе [4] значения волновых чисел $\nu(N^+ \equiv C^-)$ равны 1757 и 2125 $см^{-1}$). По аналогии можно полагать, что и в экспериментах с CH_3NC образуется бис(метилизонитрил)палладий $Pd(CNCH_3)_2$.

Идентифицированные соединения при комнатной температуре устойчивы в вакууме. Так, ИК спектр комплекса Pd с $C_6H_{11}NC$, оставленного в вакууме в течение недели, не претерпел каких-либо изменений. В атмосфере же воздуха они разлагаются. При этом, согласно ИК спектрам, $Pd(CNCH_3)_2$ разлагается быстрее $Pd(CNC_6H_{11})_2$.

Что касается строения образующихся конечных продуктов, то нам кажется, что эти соединения имеют скорее строение (II), предложенное для них Малатестой, чем π -связанную структуру (I): Наше предположе-

ние основывается на следующих соображениях. а). Если низкочастотную из двух наблюдаемых в области ν ($N^+ \equiv C^-$) полосу следует отнести к мостиковой изонитрильной группе, а высокочастотную — к терминальной, то соотношение интенсивностей этих полос будет зависеть от длины полимерной цепи. В ряде экспериментов, действительно, было обнаружено перераспределение интенсивностей полос при 1753 и 2122 $см^{-1}$ в сторону увеличения интенсивности первой полосы, что для предполагаемой структуры может служить свидетельством удлинения полимерной цепочки. б). Частота 1757 $см^{-1}$ близка к частоте 1704 $см^{-1}$, наблюдаемой в известном из литературы изонитрильном комплексе железа [7], в котором мостиковое расположение изонитрильного лиганда установлено рентгеноструктурным методом.

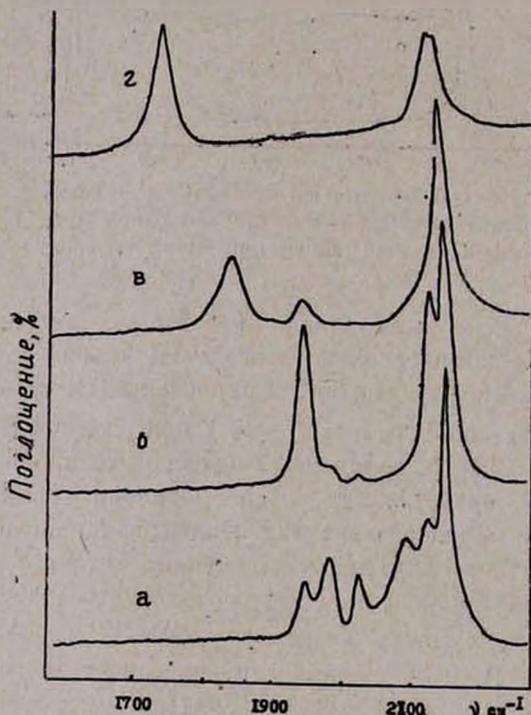


Рис. 2. ИК спектры соконденсата Pd с $C_6H_{11}NC$ в области ν ($N^+ \equiv C^-$) при $80^\circ K$: а — после осаждения, б — после отпуска матрицы при $132^\circ K$, в — после отпуска при $185^\circ K$, г — после откачки избытка лиганда при комнатной температуре.

Отметим, что в изонитрильном лиганде, образующем мостик между атомами Pd, существенно изменяются частоты не только валентных колебаний ν ($N^+ \equiv C^-$). Как это видно, например, из рис. 1 в, в значительной мере претерпевают также изменения частоты и интенсивности деформационных колебаний CH_3 группы, лежащие в области 1400 $см^{-1}$, а частота валентных колебаний ν ($C-N$) свободного лиганда при 919 $см^{-1}$ возрастает при координации примерно на 30 $см^{-1}$. Возможно,

такая сильная деформация спектра обусловлена нелинейным строением координированного лиганда с $L_{CNC} < 180^\circ$, как это наблюдается, например, в отмеченном выше изонитрильном комплексе железа [7] и в недавно синтезированном $Co_2(CNBu^1)_8$ [8].

ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԲԻՍ-ԻԶՈՆԻՏՐԻԼԱՑԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԳՈՑԱՑՈՒՄԸ ՄԵՏԱԼԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԵՎ ԼԻԳԱՆԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒԾ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ ԵՎ Վ. Տ. ԱԵԲՍԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Pd գոլորշիների փոխազդեցությունը RNC (R=CH₃, C₆H₁₁) միացությունների հետ, ինչ սպեկտրոսկոպիայի միջոցով ցույց է տրված պալադիումի բիս-իզոնիտրիլային կոմպլեքսների առաջացումը: Ստացված միացություններն ունեն պոլիմերային կառուցվածք կամրջաձև և ծայրային կապի մեջ մտած իզոնիտրիլ լիգանդներով:

DIRECT SYNTHESIS OF PALLADIUM-BISISOCYANIDE COMPLEXES

T. S. KURTIKIAN and V. T. ALEKSANIAN

The compound Pd(CHR)₂ (R=CH₃, C₆H₁₁) have been directly synthesized in CNR matrices by the interaction of the latter with Pd vapours. It has been shown by IR spectroscopy that these compounds have a polymeric structure with bridged and terminal isocyanide ligands.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Malatesta, F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, Wiley-Inter. Publ., 1969.
2. E. P. Kundig, M. Moscovits, G. A. Ozin, Can. J. Chem., 50, 3587 (1972).
3. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1526.
4. E. O. Fisher, H. Werner, Chem. Ber., 95, 703 (1962).
5. Т. С. Куртикян, Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, Координационная химия, 3, 1482 (1977).
6. А. М. Ямпольский, В. А. Ильин, Справочник по гальванотехнике, Изд. «Машиностроение», Л., 1972.
7. K. K. Joshi, O. S. Mills, P. L. Pauson, B. W. Shaw, W. H. Stubbs, Chem. Comm., 1965, 181.
8. G. K. Barker, A. M. Galas, M. Green, J. A. Howard, F. Gordon, A. Stone, T. W. Turney, A. W. Welch, P. Woodward, Chem. Comm., 1977, 257.