

Непредельные карбоновые кислоты как полифункциональные лиганды в химии платиновых металлов¹

Монахов Кирилл Юрьевич, Стромнова Татьяна Алексеевна

студент, д.х.н.

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

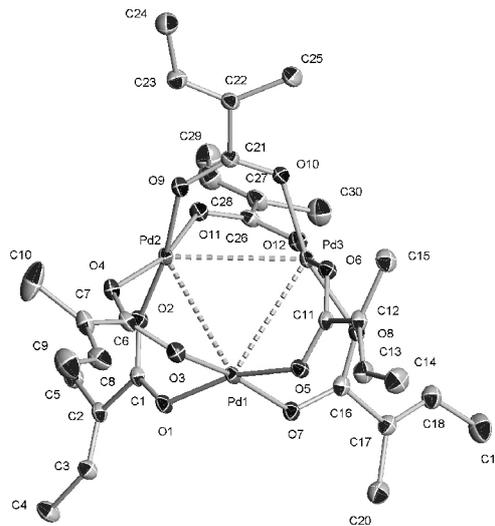
E-mail: diacos@rambler.ru

Непредельные карбоновые кислоты и их анионы как лиганды с возможными разнообразными формами координации представляют большой интерес в химии платиновых металлов, особенно в молекулярном дизайне (синтез оптически активных соединений) и металлокомплексном катализе (как интермедиаты или модели интермедиатов).

Квантово-химический анализ геометрии и электронного строения непредельных карбоновых кислот и их анионов *ab initio* методом с учетом электронной корреляции в варианте Меллера-Плессе второго порядка с использованием базисного набора 6-31G* выявил основную форму ВЗМО, как σ -, так и π -донорного характера. На основании расчетов сделан вывод, что анионы непредельных кислот, содержащих одну C=C связь (за исключением анионов непредельных ароматических кислот), будут преимущественно координироваться по карбоксилатной группе, а диеновые – по двойным связям.

К началу данной работы бинарные непредельные карбоксилаты платиновых металлов описаны не были. Нами синтезированы и охарактеризованы первые представители этого класса соединений палладия. Взаимодействием тримера Pd₃(μ -OSOMe)₆ (**1**) с соответствующими непредельными карбоновыми кислотами получены комплексы состава Pd₃[μ -OCO(R')C=CHMe]₆ (R' = Me (**2**) или H (**3**)) с мостиковыми карбоксилатными группами (*син,син*- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$) и [Pd(OOCR)_x]_n, где R = CH=CHC₆H₅ (**4**), (Me)C=CH₂ (**5**), CH=CH₂ (**6**). Комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии, масс-спектрометрии (электро-распыление) и ТГА. Строение комплекса **2** изучено методом РСА², согласно которому комплекс кристаллизуется в моноклинную систему с группой симметрии P2₁/n, имеет плоский циклический металлоостов симметрии D_{3h} с расстояниями Pd-Pd (3.0930 – 3.1707 Å) и шесть попарно координированных мостиковых карбоксилатных лигандов. Найдено, что в растворах неполярных и малополярных растворителей тримерные комплексы **2** и **3** находятся в диссоциированном состоянии с различной координацией карбоксилатных групп, причем переход от C₆D₆ к CD₂Cl₂ приводит к значительному увеличению диссоциации комплексов на различные молекулярные состояния. При взаимодействии комплексов **2-6** с 1,10-фенантролином происходит их деполимеризация с образованием комплексов с монодентантной координацией карбоксилатных групп Pd(OOCR)₂(phen) (**8-11**).

Синтезированные комплексы, имея два прохиральных центра в α - и β -положении каждого заместителя, а следовательно прооптически активные карбоксилатные анионы, могут быть использованы для синтеза в оптически активных средах комплексов металлов с хиральными лигандами, которые в последнее время привлекают внимание в связи с возможностью их использования в качестве катализаторов и стехиометрических реагентов для асимметрических синтезов энантиоселективного типа.



¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 04-03-32436.

² РСА выполнен Dr. J. Camproa (Институт Химических Исследований г. Севильи, Испания).