

# ИЗОЦИАНИДФОСФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИГАЛОГЕНИДОВ ПАЛЛАДИЯ(II): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЛИГАНДНОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

© 2022 г. Г. А. Гаврилов<sup>а</sup>, М. А. Кинжалов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 190034 Россия  
\*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Поступило в редакцию 10 сентября 2022 г.

После доработки 14 октября 2022 г.

Принято к печати 16 октября 2022 г.

Изучено строение изоцианидфосфиновых комплексов дигалогенидов палладия(II)  $[PdX_2(CNR)(PPh_3)]$  ( $X = Cl, Br, I$ ;  $R = 'Bu, Xyl, Mes$ ) в растворе  $CDCl_3$  и твердой фазе, а также их устойчивость в реакциях *цис/транс*-изомеризации и лигандного диспропорционирования. Изоцианидфосфиновые комплексы хлорида, бромиды и иодида палладия(II) в кристалле принимают *цис*-конфигурацию. В растворе изоцианидфосфиновые комплексы хлорида и бромиды палладия(II) существуют преимущественно в *цис*-конфигурации. Они устойчивы к лигандному диспропорционированию и могут быть получены смешением эквивалентных количеств соответствующих бисизоцианидных и бисфосфиновых комплексов. Напротив, смешанно-лигандные изоцианидфосфиновые комплексы иодида палладия в растворе быстро образуют смесь *цис*- и *транс*-изомеров, а также бисизоцианидных и бисфосфиновых комплексов.

**Ключевые слова:** комплексы палладия, изоцианиды, фосфины

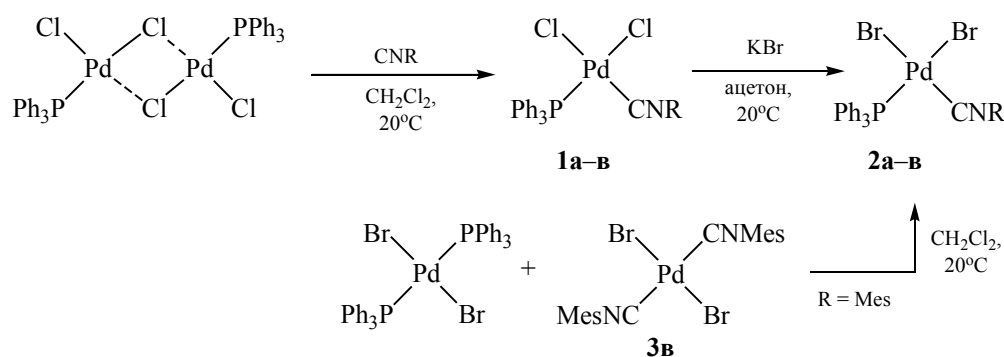
**DOI:** 10.31857/S0044460X22110129, **EDN:** LOLLXJ

Изоцианидные комплексы металлов платиновой группы успешно используются в качестве катализаторов процессов тонкого органического синтеза [1–18], при создании люминесцирующих материалов [19–29] и в супрамолекулярной химии [30–35]. Кроме того, изоцианидные комплексы служат прекурсорами в синтезе N-гетероциклических [36, 37], ациклических [38–42] и металло-N-гетероциклических [11, 43–47] аминокарбеновых комплексов. Особый интерес представляют комплексы со смешанным лигандным окружением, содержащие наряду с изоцианидными дополнительные вспомогательные нейтральные лиганды, например, такие как фосфины – в этом случае появляется возможность проводить тонкую настройку электронных и пространственных характеристик по заданным параметрам [48]. В частно-

сти, на основе изоцианидфосфиновых комплексов платины(II) предложены каталитические системы реакций гидроарилрования [49] и гидросилилирования [50], а также фотолюминесцентные материалы [50, 51], в то время как изоцианидфосфиновые комплексы палладия(II) использованы в качестве супрамолекулярных синтонов [34].

Ранее мы показали, что соединения типа  $[PdCl_2(CNR)(PPh_3)]$  в твердой фазе и в растворе существуют в *цис*-конфигурации и термодинамически устойчивы к лигандному диспропорционированию и изомеризации [34, 52]. В литературе отсутствуют сведения о изоцианидфосфиновых комплексах дибромиды и диодида палладия(II), поэтому остаются открытыми вопросы о геометрии таких комплексов в растворе и кристалле и о возможном лигандном диспропорционировании на

Схема 1.



R = *t*-Bu (**a**), Xyl (**б**), Mes (**в**).

бисфосфиновый и бисизоцианидный комплексы. В данной работе мы приводим данные по синтезу изоцианидфосфиновых комплексов дигалогенидов палладия(II) *cis*-[PdX<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I; R = *t*Bu, Xyl, Mes), установлению структуры в растворе (спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) и корреляционная спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY) и твердой фазе (РСА), а также изучению устойчивости в реакциях изомеризации и лигандного диспропорционирования.

Добавление стехиометрического количества изоцианида к суспензии димера [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в дихлорметане приводит к растворению димера и образованию смешанно-лигандных изоцианидфосфиновых комплексов *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] **1a–в**, которые выделены с хорошими выходами (92–98%) в качестве единственного продукта (схема 1). Наличие в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} раствора в CDCl<sub>3</sub> ранее не описанного соединения **1в** одного набора сигналов свидетельствует о нахождении в растворе только одного изомера и согласуется с данными для других соединений типа *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] [34, 52]. Используя метод корреляционной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY (подробное обсуждение приведено в следующем разделе), удалось установить, что соединение **1в** в растворе существует в *cis*-конфигурации. В твердой фазе *cis*-геометрия комплекса **1в** установлена методом РСА; *cis*-конфигурация в

кристалле также наблюдается и у ранее описанных соединений [PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)(PR<sub>3</sub><sup>2</sup>)] [34, 52–60]. Продолжительное нагревание раствора комплекса **1в** в CDCl<sub>3</sub> (50°C, 20 сут) не приводит к видимым изменениям в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, что свидетельствует об отсутствии *cis*/*транс*-изомеризации, характерной для бисизоцианидных [30, 61] и бисфосфиновых [62] комплексов хлорида палладия(II).

Изоцианидфосфиновые комплексы дибромиды палладия(II) *cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] [R = *t*Bu (**2a**), Xyl (**2б**), Mes (**2в**)] синтезированы по обменной реакции между комплексами дихлорида палладия(II) и бромидом калия (схема 1). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H аналитически чистых образцов комплексов **2a–в** обнаружены все сигналы, соответствующие предполагаемой структуре, а именно сигналы атомов водорода изоцианидного и трифенилфосфинового лигандов. Используя метод корреляционной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H NOESY, на примере соединения **2в** удалось установить, что сигналы соответствуют смешанно-лигандным комплексам [PdBr<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] в *cis*-конфигурации. В твердой фазе *cis*-геометрия комплексов **2a–в** установлена методом РСА.

Однако помимо интенсивных сигналов, отнесенных к *cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)], в спектрах соединений **2a–в** присутствует набор минорных сигналов (интенсивность минорных сигналов со-

ставляет около 5% от интенсивности сигналов *cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)]. Набор сигналов минорного компонента может соответствовать другому геометрическому изомеру или продуктам лигандного диспропорционирования, а именно *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] и *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Для ответа на этот вопрос произведено сравнение химических сдвигов минорного компонента с данными для *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] и установлено, что минорные сигналы в спектрах комплексов **2а–в** не соответствуют сигналам *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>]. Таким образом, можно заключить, что минорным компонентом является *trans*-изомер смешанно-лигандного комплекса дибромид палладия. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} комплексов **2а–в** также присутствуют основной и минорный сигналы (интенсивность минорного сигнала около 5%). Основные сигналы имеют δ<sub>p</sub> 27 м. д., что является типичной областью для сигналов атомов фосфора в *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)], поэтому их можно приписать сигналам атомов фосфора в *cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)]. Минорные сигналы с δ<sub>p</sub> 24 м. д. не принадлежат *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (δ<sub>p</sub> 22 м. д. [63]) и могут быть отнесены к *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)]. Продолжительное нагревание растворов соединений **2а–в** в CDCl<sub>3</sub> (50°C, 5 сут) не приводит к видимым изменениям в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

Для подтверждения предположения о термодинамическом характере смешанно-лигандных изоцианидфосфиновых комплексов бромид палладия(II) исследовано взаимодействие *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(CNMes)<sub>2</sub>] **3в** с *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Взаимодействие эквимольных количеств комплекса **3в** с *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в CDCl<sub>3</sub> протекает при комнатной температуре в течении суток и, по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, приводит к образованию такой же смеси *цис*- и *транс*-изомеров **2в**, как в случае растворения аналитически чистого комплекса **2в**. Соответственно, соединения **2а–в** претерпевают *цис/транс*-изомеризацию в растворе CDCl<sub>3</sub> (равновесная смесь содержит более 95% *цис*-изомера) и устойчивы к реакции лигандного диспропорционирования.

Геометрическая конфигурация бисизоцианидных и бисфосфиновых комплексов дигалогенидов палладия(II) полностью определяется анионным лигандом и остается неизменной при варьирова-

нии заместителей. Изоцианиды и фосфины – лиганды с высоким *транс*-влиянием, поэтому для их комплексов предпочтительна *цис*-геометрия [50, 64], которая и наблюдается в случае хлоридных производных. Для соединений с более объемными бромидными лигандами стерические взаимодействия превалируют над электронными эффектами, поэтому комплексы бромид палладия(II) [PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] [30–32, 65, 66] и [PdBr<sub>2</sub>(PAr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [67–69] в твердой фазе находятся в *транс*-форме. В растворе как бисизоцианидные [PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] [30], так и бисфосфиновые [PdBr<sub>2</sub>(PAr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [70] комплексы бромид палладия(II) почти нацело присутствуют в виде *транс*-изомера, находящегося в равновесии с небольшим количеством *цис*-изомера. В случае смешанно-лигандных изоцианидфосфиновых комплексов бромид палладия(II) объяснить наблюдаемую *цис*-геометрию можно, анализируя донорные и стерические факторы. С одной стороны, фосфиновые лиганды обладают большей донорной способностью по сравнению с изоцианидными [71], что должно приводить к стабилизации *цис*-изомера при переходе от бисизоцианидным к смешанолигандным изоцианидфосфиновым комплексам. С другой стороны, изоцианидные лиганды обладают меньшим стерическим объемом по сравнению с фосфиновыми, что должно приводить к стабилизации *цис*-изомера при переходе от бисфосфиновых к смешанно-лигандным изоцианидфосфиновым комплексам.

Проведение обменной реакции между комплексами **1а–в** и иодидом калия приводит к кристаллическому образцу, содержащему несколько типов кристаллов. Исследованием некоторых из них методом РСА показали присутствие в смеси *trans*-[PdI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и *trans*-[PdI<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>]; в случае комплекса с *трет*-бутильным заместителем также обнаружено несколько кристаллов смешанно-лигандного комплекса *cis*-[PdI<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)(PPh<sub>3</sub>)] **4а**, пригодного для изучения методом РСА. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} растворов поликристаллических образцов присутствует несколько наборов сигналов. Часть из наблюдаемых сигналов на основе значений химического сдвига может быть отнесена к *trans*-[PdI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [63, 72, 73] и *trans*-[PdI<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>], оставшиеся сигналы, вероятно, соответствуют *цис*- и *транс*-изомерам смешан-

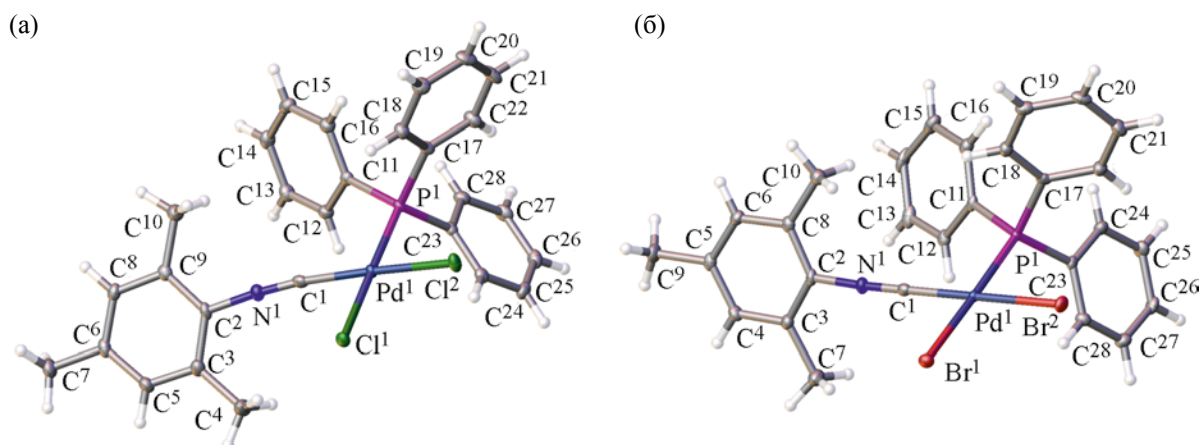


Рис. 1. Общий вид молекул комплексов **1в** (а) и **2в** (б) в кристалле (молекулы растворителей опущены для большей наглядности изображения).

но-лигандных комплексов  $[\text{PdI}_2(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{PPh}_3)]$ . Взаимодействие эквимольных количеств *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{CNMe}_s)_2]$  **5в** и *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , растворенных в  $\text{CDCl}_3$ , приводит к аналогичным спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , как и зарегистрированные для продуктов обменной реакции. Таким образом, смешанно-лигандные комплексы иодида палладия  $[\text{PdI}_2(\text{CNR})(\text{PPh}_3)]$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  претерпевают как *cis/trans*-изомеризацию, так и лигандное диспропорционирование.

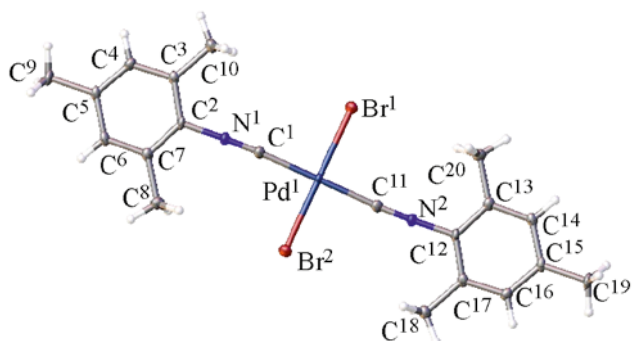
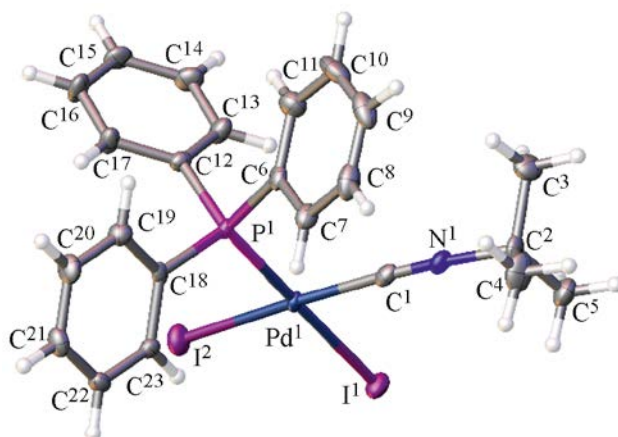
Соединения выделены в виде бледно-желтых (**1а–в**), желтых (**2а–в**, **3в**) и темно-красных (**5в**) мелкокристаллических порошков и охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии. Структура комплексов **1в**, **2а–в**, **3в**, **4а** и **5в** в твердой фазе также дополнительно подтверждена методом РСА.

Масс-спектры комплексов **1в**, **2а–в**, **3в** и **5в** содержат пики, соответствующие иону  $[M + \text{Na}]^+$ , а также продуктам фрагментации с отщеплением галогенид-аниона  $[M - X]^+$ . Пики имеют характерное изотопное распределение, что указывает на содержание атомов палладия и галогенов в ионах, соответствующее предложенной структуре. В ИК спектрах соединений **1в**, **2а–в**, **3в** и **5в** присутствует только одна полоса  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , максимум поглощения которой расположен в области  $2200\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ .

Применение метода спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$  NOESY для комплексов **1в** и **2в** позволило установить их пространственную структуру в растворе. В обоих случаях в спектрах ЯМР  $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$  NOESY наблюдаются кросс-пики между *орто*-метильными заместителями мезитильных колец изоцианид-ного лиганда и СН-протонами фенильных колец фосфинового лиганда. Наличие ядерного эффекта Оверхаузера между ними свидетельствует об их близком пространственном расположении, и, следовательно, комплексы **1в** и **2в** имеет *cis*-геометрию в растворе.

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплекса **1в** наблюдается только один сигнал с химическим сдвигом при 28.65 м. д., что свидетельствует о существовании данного комплекса в растворе только в одной форме. Для комплексов **2а–в** в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  наблюдается набор сигналов (основной сигнал лежит в области 26.08–27.05 м. д.), из чего следует, что в растворе изоцианидфосфиновых комплексов бромид палладия(II) наблюдается устойчивое равновесие с преобладанием *cis*-изомера.

Для доказательства структуры комплексов **1в**, **2а–в**, **3в**, **4а** и **5в** в твердой фазе использован метод РСА (рис. 1–3). Значения некоторых длин связей и валентных углов в комплексах приведены в табл. 1.

Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса **3в** в кристалле.Рис. 3. Общий вид молекулы комплекса **4а** в кристалле.

Согласно данным РСА, соединения кристаллизуются в моноклинной [ $P2_1/n$  (**2а**, **3в**, **4а**, **5в**),  $C2/c$  (**2в**)] и триклинной [ $P-1$  (**1в**, **2б**)] сингонии. Элементарная ячейка комплекса **2б** содержит 2 кристаллографически независимые молекулы комплекса (нумерация для атомов однотипная, с использованием знака «'» для атомов второй молекулы). Основа кристаллической структуры веществ **1в** и **2в** кроме металлокомплекса содержит также молекулы растворителя  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1в**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и  $\text{Et}_2\text{O}$  (**2в**· $\text{Et}_2\text{O}$ ).

Координационные многогранники в молекулярных структурах имеют типичную плоскоква-

дратную геометрию, степень искажения которой можно оценить, рассчитав геометрический индекс  $\tau$  [74]:

$$\tau = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – наибольшие углы в четырехкоординированном комплексе.

При  $\tau = 0$  геометрия будет соответствовать идеальному плоскому квадрату; при  $\tau = 1$  – идеальному тетраэдеру. В структурах **1в**, **2а-в**, **3в**, **4а** и **5в** геометрический индекс  $\tau$  имеет значения в ди-

Таблица 1. Значения геометрического индекса  $\tau_4$  и некоторых длин связей и валентных углов в комплексах **2–5**

№	$d, \text{Å}$					Угол, град		$\tau_4$
	Pd–P	Pd–C	C≡N	Pd–X <sup>1</sup>	Pd–X <sup>2</sup>	Pd–C≡N	C≡N–C	
<b>1в</b>	2.2583(5)	1.939(2)	1.146(3)	2.3504(5)	2.3068(5)	171.45(18)	175.0(2)	0.03
<b>2а</b>	2.2672(9)	1.945(4)	1.140(5)	2.4675(4)	2.4432(4)	177.1(3)	175.8(4)	0.02
<b>2б<sup>а</sup></b>	2.2804(15)	1.943(6)	1.144(8)	2.4662(7)	2.4316(7)	176.8(5)	174.1(6)	0.08
	2.2857(14)	1.957(6)	1.135(8)	2.4712(7)	2.4265(7)	174.5(5)	172.9(6)	0.09
<b>2в</b>	2.2795(6)	1.929(2)	1.154(3)	2.4820(3)	2.4411(3)	179.5(2)	176.8(3)	0.02
<b>4а</b>	2.2792(11)	1.951(5)	1.138(6)	2.6267(4)	2.6038(4)	176.7(4)	173.0(4)	0.03
<b>3в</b>	–	1.966(4),	1.141(5),	2.4185(4)	2.4185(4)	176.8(3),	176.6(4),	0.02
	–	1.966(4)	1.141(5)	–	–	176.8(3)	176.6(4)	
<b>5в</b>	–	1.959(3),	1.152(4),	1.959(3)	1.959(3)	177.1(3),	175.8(4),	0.00
	–	1.959(3)	1.152(4)	–	–	177.1(3)	175.8(4)	

<sup>а</sup> Элементарная ячейка комплекса **2б** содержит 2 кристаллографически независимые молекулы.

апазоне 0.00–0.09, что указывает на практически неискаженную плоскоквадратную геометрию. Во всех случаях атомы галогенидных лигандов находятся в *цис*-расположении друг к другу.

В комплексах **1в**, **2а–в** и **4а**, связи Pd–Hg с галогенидными лигандами в *транс*-положении к трифенилфосфину длиннее (2.3504–2.6267 Å), чем с галогенидными лигандами в *транс*-положении к изоцианиду (2.3068–2.6038 Å), что связано с большим *транс*-влиянием фосфинового лиганда по сравнению с изоцианидными [50]. Значения длин связей C≡N являются типичными для изоцианидных комплексов палладия(II) [4, 30, 75–84] (табл. 1).

Таким образом, изучено строение комплексов дигалогенидов палладия(II) в кристалле и растворе. Показано, что изоцианидфосфиновые комплексы галогенидов палладия(II) в кристалле принимают *цис*-конфигурацию. В растворе изоцианидфосфиновые комплексы хлорида и бромида палладия(II) существуют в *цис*-конфигурации и в отличие от смешанно-лигандных изоцианидфосфиновых комплексов иодида палладия устойчивы к лигандному диспропорционированию и могут быть получены из эквивалентной смеси соответствующих бисизоцианидных и бисфосфиновых комплексов.

Обнаруженные данные являются важными для установления строения ключевых интермедиатов в металлокатализируемых реакциях с использованием изоцианидов в качестве C1-синтонов. Большинство из имеющихся имеющихся на сегодняшний день каталитических систем тонкого органического синтеза реакций с участием изоцианидов основано на использовании солей палладия(II) и третичного фосфина в качестве со-катализатора [60, 85–93], причем в ряде из них каталитический цикл включает промежуточное образование ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II) [86]. Выявленные закономерности могут быть использованы в рациональном дизайне новых высокоэффективных катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы и растворители (Aldrich, Вектон) без дополнительной очистки, кроме CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, который предварительно осушали перегонкой над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Комплексы

[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [94], [PdCl<sub>2</sub>(CNMes)<sub>2</sub>] [95], синтезировали по литературным методикам.

Элементный анализ (C,H,N) проведен на элементном анализаторе Euro EA3028-HT. Масс-спектрометрический анализ проведен на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением. Растворитель – метанол. Значения *m/z* приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Инфракрасные спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 (4000–400 см<sup>-1</sup>, KBr). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P} и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance II+ при комнатной температуре, растворитель – CDCl<sub>3</sub>.

Рентгеноструктурный анализ комплексов **1в** (CCDC 1568480), **2а** (CCDC 2212305), **2б** (CCDC 2212306), **2в** (CCDC 1568481), **3в** (CCDC 2212302), **5в** (CCDC 2212304) и **4а** (CCDC 2212307) выполняли на дифрактометре Xcalibur, Eos. Измерения проводили при 100 К с использованием монохроматического MoK<sub>α</sub>-излучения (λ 0.71073 нм) и CuK<sub>α</sub>-излучения (λ 1.54184 нм). Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELX [96], встроенной в комплекс OLEX2 [97]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [98]. Атомы водорода уточнены в расчетных позициях.

**Общая методика получения комплексов 1а–в.** К суспензии [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (46 мг, 0.05 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 мл) по каплям добавляли раствор соответствующего изоцианида (0.10 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 мл). Полученный желтый раствор фильтровали через складчатый фильтр, фильтрат упаривали досуха при 20–25°C и пониженном давлении. Образовавшийся бледно-желтый порошок **1а**–использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} соединений **1а** [52] и **1б** [53] совпадают с литературными данными.

**[PdCl<sub>2</sub>(CNMes)(PPh<sub>3</sub>)] (1в).** Выход 56 мг (96%), бледно-желтый мелкокристаллический порошок. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3047 с, 2925 с (C–H); 2201 с (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.98 с (6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.26 с (3H, *n*-CH<sub>3</sub>), 6.76 с (2H, *m*-H, Mes), 7.38–7.46

м (6H, *m*-H, Ph), 7.47–7.54 м (3H, *n*-H, Ph), 7.70–7.80 м (6H, *o*-H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 18.11 (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.25 (*n*-CH<sub>3</sub>), 128.60 (*m*-CH, Mes), 128.71 (*m*-CH, Ph), 129.26 (C–P, Ph), 131.78 (*n*-CH, Ph), 134.41 (*o*-CH, Ph), 135.41 (*o*-C, Mes), 140.76 (*n*-C, Mes). Сигналы C≡N–C не детектированы. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{P}}$  28.65 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 548.0542 [ $M - \text{Cl}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>NCIPPd<sup>+</sup>: 548.0534). Найдено, %: С 57.36; Н 4.46; N 2.35. C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>NCl<sub>2</sub>PPd. Вычислено, %: С 57.51; Н 4.48; N 2.40. Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>4</sub>NPPd,  $M$  669.69, сингония триклинная, пространственная группа *P*-1,  $a$  11.1509(4),  $b$  11.4211(4),  $c$  12.1276(4) Å,  $\alpha$  88.581(3),  $\beta$  77.082(3),  $\gamma$  75.036(3)°,  $V$  1453.48(10) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2,  $d_{\text{выч}}$  1.530 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  1.081 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.2×0.2×0.2 мм, всего отражений – 23601, независимых отражений с  $I > 2\sigma(I) - 6661$  ( $R_{\text{int}}$  0.0325),  $R_1(|F_o| \geq 4\sigma_F)/R_1$  (все данные) = 0.0250/0.0315,  $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma_F)/wR_2$  (все данные) = 0.0535/0.0573,  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}} = 0.54/-0.52$  e/Å<sup>3</sup>.

**Общая методика синтеза комплексов 2а–в.** К раствору комплекса **1а–в** (0.05 ммоль) в ацетоне (5 мл) добавляли твердый КВг (59.5 мг, 0.5 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 4 сут, затем упаривали досуха при 20–25°C и пониженном давлении. Продукт экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×1 мл), затем осаждали паровой диффузией Et<sub>2</sub>O в экстракт при комнатной температуре. Образовавшиеся желтые кристаллы отделяли и сушили на воздухе при комнатной температуре.

***cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)(PPh<sub>3</sub>)] (2а).** Выход 25 мг (82%), желтый мелкокристаллический порошок. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3046 с, 2981 с, 2825 с (C–H), 2231 с (C≡N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.19 с (9H, CH<sub>3</sub>, *t*-Bu), 7.47–7.50 м (6H, *m*-H<sub>Ar</sub>, Ph), 7.53–7.57 м (3H, *n*-H<sub>Ar</sub>, Ph), 7.73–7.76 м (6H, *o*-H<sub>Ar</sub>, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 29.30 (CH<sub>3</sub>), 128.62 (*o*-CH, Ph), 131.61 (*n*-CH, Ph), 134.58 (*m*-CH, Ph). Сигналы C≡N–C и P–C не детектированы. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{P}}$  26.08 м. д. Масс-спектр,  $m/z$ : 529.9869 [ $M - \text{Br}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>NBrPPd<sup>+</sup>: 529.9864). Найдено, %: С 44.93; Н 3.81; N 2.18. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>NBr<sub>2</sub>PPd. Вычислено, %: С 45.16; Н 3.96; N 2.29. Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>NPPd,  $M$  611.62, сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $a$  9.01460(10),

$b$  16.7083(3),  $c$  16.8148(3) Å,  $\beta$  92.8410(10)°,  $V$  2529.51(7) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d_{\text{выч}}$  1.606 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  10.269 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.1×0.06×0.04 мм, всего отражений – 16427, независимых отражений с  $I > 2\sigma(I) - 4845$  ( $R_{\text{int}}$  0.0377),  $R_1(|F_o| \geq 4\sigma_F)/R_1$  (все данные) = 0.0345/0.0371,  $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma_F)/wR_2$  (все данные) = 0.0885/0.0901,  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}} = 1.20/-0.93$  e/Å<sup>3</sup>.

***cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CNXyl)(PPh<sub>3</sub>)] (2б).** Выход 25 мг (76%), желтый мелкокристаллический порошок. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3052, 2924, 2854 (C–H), 2200 (C≡N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 20:1, сигналы относятся к *цис*-изомеру, если не указано другое): 2.04 с (6H, *o*-CH<sub>3</sub>, Xyl), 2.52 с (6H, *o*-CH<sub>3</sub>, Xyl, *транс*-изомер), 6.99 д (1H, *m*-H, Xyl,  $J$  7.6 Гц), 7.17 т (1H, *n*-H, Xyl,  $J$  7.8 Гц), 7.38–7.52 м (9H, *m*-H и *n*-H, Ph), 7.71–7.81 м (6H, *o*-H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 18.34 (*o*-CH<sub>3</sub>, Xyl), 127.91 (*m*-CH, Xyl), 128.66 (*o*-CH, Ph), 131.70 (*n*-CH, Ph), 134.50 (*m*-CH, Ph), 135.66 (*n*-CH, Xyl). Сигналы C≡N–C и P–C не детектированы. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 26.93 (*цис*-изомер), 24.10 (*транс*-изомер). Масс-спектр,  $m/z$ : 579.9861 [ $M - \text{Br}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>NBrPPd<sup>+</sup>: 579.9868). Найдено, %: С 49.43; Н 3.40; N 2.01. C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>NBr<sub>2</sub>PPd. Вычислено, %: С 49.16; Н 3.67; N 2.12. Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>NPPd,  $M$  659.69, сингония триклинная, пространственная группа *P*-1,  $a$  10.6992(2),  $b$  12.5454(3),  $c$  19.0606(5) Å,  $\alpha$  105.189(2),  $\beta$  92.980(2),  $\gamma$  90.576(2)°,  $V$  2464.97(10) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d_{\text{выч}}$  1.778 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  10.596 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.16×0.12×0.1 мм, всего отражений – 35710, независимых отражений с  $I > 2\sigma(I) - 8876$  ( $R_{\text{int}}$  0.0607),  $R_1(|F_o| \geq 4\sigma_F)/R_1$  (все данные) = 0.0447/0.0519,  $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma_F)/wR_2$  (все данные) = 0.1233/0.1272,  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}} = 1.86/-1.03$  e/Å<sup>3</sup>.

***cis*-[PdBr<sub>2</sub>(CNMes)(PPh<sub>3</sub>)] (2в).** Выход 59 мг (72%), желтый мелкокристаллический порошок. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2973 с (C–H), 2200 с (C≡N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 20:1, сигналы относятся к *цис*-изомеру, если не указано другое): 1.98 с (6H, *o*-CH<sub>3</sub>, Mes), 2.25 с (3H, *n*-CH<sub>3</sub>, Mes), 2.30 с (6H, *o*-CH<sub>3</sub>, Mes, *транс*-изомер), 2.46 с (3H, *n*-CH<sub>3</sub>, Mes, *транс*-изомер), 6.78 с (2H, *m*-H, Mes), 7.36–7.52 м (9H, *m*-H и *n*-H, Ph), 7.70–7.80 м (6H, *o*-H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 18.21 (*o*-CH<sub>3</sub>,

Mes), 21.25 (*n*-CH<sub>3</sub>, Mes), 128.62 (*m*-CH, Ph), 128.63 (*m*-CH, Mes), 130.13 (C–P, Ph), 131.66 (*n*-CH, Ph), 134.50 (*o*-CH, Ph), 135.40 (*o*-C, Mes), 140.67 (*n*-C, Mes). Сигналы C≡N–C не детектированы. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, δ<sub>p</sub>, м. д.: 27.05 (*цис*-изомер), 24.06 (*транс*-изомер). Масс-спектр, *m/z*: 594.0003 [*M* – Br]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>NBrPPd<sup>+</sup>: 594.0025). Найдено, %: C 49.38; H 3.96; N 2.15. C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>NBr<sub>2</sub>PPd. Вычислено, %: C 49.92; H 3.89; N 2.08. Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>NOPPd, *M* 747.83, сингония моноклинная, пространственная группа *C2/c*, *a* 34.4404(14), *b* 8.9180(3), *c* 18.9627(8) Å, β 102.030(4), *V* 5696.3(4) Å<sup>3</sup>, *Z* 4, *d*<sub>выч</sub> 1.658 г/см<sup>3</sup>, μ 3.535 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.2×0.2×0.2 мм, всего отражений – 27358, независимых отражений с *I* > 2σ(*I*) – 6551 (*R*<sub>int</sub> 0.0310), *R*<sub>1</sub>(|*F*<sub>o</sub>| ≥ 4σ<sub>F</sub>)/*R*<sub>1</sub> (все данные) = 0.0251/0.0328, *wR*<sub>2</sub>(|*F*<sub>o</sub>| ≥ 4σ<sub>F</sub>)/*wR*<sub>2</sub> (все данные) = 0.0516/0.0542, ρ<sub>max</sub>/ρ<sub>min</sub> = 1.79/–0.79 e/Å<sup>3</sup>.

**Общая методика синтеза комплексов 3в и 5в.** Синтез проводили аналогично синтезу соединений **2а–в**, используя в качестве исходного соединения [PdCl<sub>2</sub>(CNMes)<sub>2</sub>] (23 мг, 0.05 ммоль). В случае комплекса **5в** также был использован KI (83 мг, 0.5 ммоль) вместо KBr.

***trans*-[PdBr<sub>2</sub>(CNMes)<sub>2</sub>] (3в).** Выход 17 мг (76%), желтый мелкокристаллический порошок. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2953 с, 2920 с (C–H), 2209 с (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.33 с (6H, *n*-CH<sub>3</sub>), 2.47 с (12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.94 с (4H, H<sub>Ar</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, δ<sub>C</sub>, м. д.: 18.58 (CH<sub>3</sub>, Mes), 21.38 (CH<sub>3</sub>, Mes), 128.86 (CH, Mes), 136.36 (*o*-C, Mes), 141.2 (*n*-C, Mes). Сигналы C≡N–C не детектированы. Масс-спектр, *m/z*: 474.9994 [*M* – Br]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>BrPd<sup>+</sup>: 474.9996). Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd, *M* 556.63, сингония моноклинная, пространственная группа *P2<sub>1</sub>/n*, *a* 8.5967(3), *b* 16.1069(7), *c* 7.4212(3) Å, β 90.823(3)°, *V* 1027.49(7) Å<sup>3</sup>, *Z* 2, *d*<sub>выч</sub> 1.799 г/см<sup>3</sup>, μ 11.866 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.2×0.2×0.2 мм, всего отражений – 9020, независимых отражений с *I* > 2σ(*I*) – 2133 (*R*<sub>int</sub> 0.0688), *R*<sub>1</sub>(|*F*<sub>o</sub>| ≥ 4σ<sub>F</sub>)/*R*<sub>1</sub> (все данные) = 0.0412/0.0435, *wR*<sub>2</sub>(|*F*<sub>o</sub>| ≥ 4σ<sub>F</sub>)/*wR*<sub>2</sub> (все данные) = 0.1053/0.1075, ρ<sub>max</sub>/ρ<sub>min</sub> = 1.03/–1.23 e/Å<sup>3</sup>.

***trans*-[PdI<sub>2</sub>(CNMes)<sub>2</sub>] (5в).** Выход 23 мг (72%), темно-красный мелкокристаллический порошок.

ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2921 с (C–H), 2197 с (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.33 с (6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.52 с (12H, *n*-CH<sub>3</sub>), 6.94 с (4H, H<sub>Ar</sub>, Mes). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, δ<sub>C</sub>, м. д.: 18.96 (*o*-CH<sub>3</sub>, Mes), 21.38 (*n*-CH<sub>3</sub>, Mes), 128.89 (CH, Mes), 136.57 (*o*-C, Mes), 141.05 (*n*-C, Mes). Сигналы C≡N–C не детектированы. Масс-спектр, *m/z*: 523.7260 [*M* – I]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>IPd<sup>+</sup>: 523.7266). Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd, *M* 649.89, сингония моноклинная, пространственная группа *P2<sub>1</sub>/n*, *a* 9.2703(2), *b* 15.6622(4), *c* 7.5664(2) Å, β 90.918(2)°, *V* 1098.45(15) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d*<sub>выч</sub> 1.967 г/см<sup>3</sup>, μ 3.660 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0.14×0.1×0.05 мм, всего отражений – 9649, независимых отражений с *I* > 2σ(*I*) – 2434 (*R*<sub>int</sub> 0.0286), *R*<sub>1</sub>(|*F*<sub>o</sub>| ≥ 4σ<sub>F</sub>)/*R*<sub>1</sub> (все данные) = 0.0256/0.0311, *wR*<sub>2</sub>(|*F*<sub>o</sub>| ≥ 4σ<sub>F</sub>)/*wR*<sub>2</sub> (все данные) = 0.0479/0.0498, ρ<sub>max</sub>/ρ<sub>min</sub> = 0.70/–0.50 e/Å<sup>3</sup>.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гаврилов Георгий Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9126-1713>

Кинжалов Михаил Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5055-1212>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.В. Булдакову (Санкт-Петербургский государственный университет) за проведение тестовых экспериментов на начальных этапах работы.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00008).



### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P., Haukka M., Kukushkin V.Y.* // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. P. 5212. doi 10.1021/om4007592
2. *Timofeeva S.A., Kinzhalov M.A., Valishina E.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P., Buslaeva T.M., Haukka M., Kukushkin V.Y.* // *J. Catal.* 2015. Vol. 329. P. 449. doi 10.1016/j.jcat.2015.06.001
3. *Islamova R.M., Dobrynin M.V., Vlasov A.V., Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Kolesnikov I.E., Zolotarev A.A., Masloborodova E.A., Luzyanin K.V.* // *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7. P. 5843. doi 10.1039/C7CY02013A
4. *Luzyanin K.V., Tskhovrebov A.G., Carias M.C., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Y.* // *Organometallics* 2009. Vol. 28. P. 6559. doi 10.1021/om900682v
5. *Mancuso J., Lautens M.* // *Org. Lett.* 2003. Vol. 5. P. 1653. doi 10.1021/ol034284e
6. *Villemain D., Jullien A., Bar N.* // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. P. 4191. doi 10.1016/j.tetlet.2007.04.070
7. *Barnett B.R., Labios L.A., Stauber J.M., Moore C.E., Rheingold A.L., Figueroa J.S.* // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. P. 944. doi 10.1021/acs.organomet.7b00035
8. *Savicheva E.A., Kurandina D.V., Nikiforov V.A., Boyarskiy V.P.* // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 2101. doi 10.1016/j.tetlet.2014.02.044
9. *Knorn M., Lutsker E., Reiser O.* // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. P. 4515. doi 10.1021/acs.organomet.5b00516
10. *Chay R.S., Rocha B.G.M., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Y., Luzyanin K.V.* // *ACS Omega*. 2018. Vol. 3. P. 863. doi 10.1021/acsomega.7b01688
11. *Gee J.C., Fuller B.A., Lockett H.-M., Sedghi G., Robertson C.M., Luzyanin K.V.* // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54. P. 9450. doi 10.1039/C8CC04287J
12. *Rocha B.G.M., Valishina E.A., Chay R.S., Guedes da Silva M.F.C., Buslaeva T.M., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Y., Luzyanin K.V.* // *J. Catal.* 2014. Vol. 309. P. 79. doi 10.1016/j.jcat.2013.09.003
13. *Hubbert C., Breunig M., Carroll K.J., Rominger F., Hashmi A.S.K.* // *Aust. J. Chem.* 2014. Vol. 67. P. 469. doi 10.1071/CH13546
14. *Miltsov S.A., Karavan V.S., Boyarskiy V.P., Gómez-de Pedro S., Alonso-Chamarro J., Puyol M.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54. P. 1202. doi 10.1016/j.tetlet.2012.12.060
15. *Ryabukhin D.S., Sorokoumov V.N., Savicheva E.A., Boyarskiy V.P., Balova I.A., Vasilyev A.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54. P. 2369. doi 10.1016/j.tetlet.2013.02.086
16. *Мухайлов В.Н., Савичева Е.А., Сорокоунов В.Н., Боярский В.П.* // *ЖОрХ*. 2013. Т. 49. Вып. 4. С. 567; *Mikhailov V.N., Savicheva E.A., Sorokoumov V.N., Boyarskiy V.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. Vol. 49. P. 551. doi 10.1134/S107042801304009X
17. *Larsen C.B., Wenger O.S.* // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. P. 2965. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b03258
18. *Cadierno V., Crochet P., Díez J., García-Garrido S.E., Gimeno J.* // *Organometallics*. 2004. Vol. 23. P. 4836. doi 10.1021/om0400651
19. *Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Cheranyova A.M., Ivanov D.M., Kukushkin V.Y., Bokach N.A.* // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. P. 34454. doi 10.1021/acsomega.2c04110
20. *Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V.* // *Inorg. Chem. Front.* 2022. Vol. 9. P. 417. doi 10.1039/D1QI01288F
21. *Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V., Novikov A.S., Starova G.L., Kinzhalov M.A.* // *J. Mol. Struct.* 2022. Vol. 1253. P. 132230. doi 10.1016/j.molstruc.2021.132230
22. *Katkova S.A., Luzyanin K.V., Novikov A.S., Kinzhalov M.A.* // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 2948. doi 10.1039/D0NJ05457G
23. *Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A., Smirnov A.S., Andrusenko E.V., Pidko E.A., Suslonov V.V., Luzyanin K.V.* // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. P. 2209. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b02833
24. *Sutton G.D., Olumba M.E., Nguyen Y.H., Teets T.S.* // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 17851. doi 10.1039/D1DT03312C
25. *Na H., Maity A., Teets T.S.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 5008. doi 10.1039/C7DT00694B
26. *Shahsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Hossein-Abadi M., Golbon Haghghi M., Notash B., Fereidoonzehad M.* // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41. P. 15347. doi 10.1039/C7NJ03110F
27. *Ho P.-Y., Cheng S.-C., Yiu S.-M., Au V.K.-M., Xiang J., Leung C.-F., Ko C.-C.* // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. P. 11372. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b00560

28. *Nguyen Y.H., Soares J.V., Nguyen S.H., Wu Y., Wu J.I., Teets T.S.* // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61. P. 8498. doi 10.1021/acs.inorgchem.2c00510
29. *Dobrynin M.V., Kasatkina S.O., Baykov S.V., Savko P.Y., Antonov N.S., Mikherdov A.S., Boyarskiy V.P., Islamova R.M.* // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 14994. doi 10.1039/D1DT02823E
30. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S., Mozheeva E.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Kryukova M.A., Ivanov A.Y., Smirnov S.N., Kukushkin V.Y., Luzyanin K.V.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. P. 12785. doi 10.1002/anie.201807642
31. *Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Bokach N.A., Kukushkin V.Y.* // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 13671. doi 10.1002/chem.201902264
32. *Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Y.* // *Chem. Asian J.* 2019. Vol. 14. P. 3915. doi 10.1002/asia.201901127
33. *Bulatova M., Ivanov D.M., Rautiainen J.M., Kinzhalov M.A., Truong K.-N., Lahtinen M., Haukka M.* // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. P. 13200. doi 10.1021/acs.inorgchem.1c01591
34. *Buldaikov A.V., Kinzhalov M.A., Kryukova M.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Smirnov A.S., Starova G.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 3. P. 1975. doi 10.1021/acs.cgd.9b01631
35. *Sluch I.M., Miranda A.J., Slaughter L.M.* // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9. P. 1267. doi 10.1021/cg801116q
36. *Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F.* // *Nature.* 2014. Vol. 510. P. 485. doi 10.1038/nature13384
37. *Нуньн Н.В.* // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 9457. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00067
38. *Кинжалов М.А., Лузянин К.В.* // *ЖХХ.* 2022. Т. 67. Вып. 1. С. С. 54; *Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 48. doi 10.1134/S0036023622010065
39. *Кинжалов М.А., Боярский В.П.* // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 1681; *Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. P. 2313. doi 10.1134/S1070363215100175
40. *Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 399. P. 213014. doi 10.1016/j.ccr.2019.213014
41. *Boyarskiy V.P., Bokach N.A., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y.* // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. P. 2698. doi 10.1021/cr500380d
42. *Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y.* // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 2029. doi 10.1016/j.ccr.2012.04.022
43. *Kashina M.V., Luzyanin K.V., Katlenok E.A., Novikov A.S., Kinzhalov M.A.* // *Dalton Trans.* 2022. Vol. 51. P. 6718. doi 10.1039/D2DT00252C
44. *Ruiz J., Garcia L., Perandones B.F., Vivanco M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 3010. doi 10.1002/anie.201007937
45. *Ruiz J., Garcia L., Mejuto C., Vivanco M., Diaz M.R., Garcia-Granda S.* // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 2129. doi 10.1039/C3CC47987K
46. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Boyarskaya I.A., Dar'in D.V., Starova G.L., Kukushkin V.Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138. P. 14129. doi 10.1021/jacs.6b09133
47. *Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Dolgushin F.M., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Y.* // *Organometallics.* 2011. Vol. 30. P. 3362. doi 10.1021/om2002574
48. *Chatt J., Richards, R.H., Royston, G.H.D.* // *Inorg. Chim. Acta* 1972. Vol. 6. P. 669. doi
49. *Vicenzi D., Sgarbossa P., Biffis A., Tubaro C., Basato M., Michelin R.A., Lanza A., Nestola F., Bogioli S., Pastore P., Venzo A.* // *Organometallics.* 2013. Vol. 32. P. 7153. doi 10.1021/om400859q
50. *Dobrynin M.V., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Starova G.L., Kukushkin V.Y., Islamova R.M.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. Vol. 3. P. 857. doi 10.1021/acsapm.0c01190
51. *Fuertes S., Chueca A.J., Arnal L., Martín A., Giovannella U., Botta C., Sicilia V.* // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 4829. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b02826
52. *Кинжалов М.А., Булдаков А.В., Петров А.В., Махмудов К.Т., Иванов А.Ю., Суслонов В.В.* // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1865; *Kinzhalov M.A., Buldaikov A.V., Petrov A.V., Mahmudov K.T., Ivanov A.Y., Suslonov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. P. 2605. doi 10.1134/s1070363217110159
53. *Martínez-Martínez A.J., Chicote M.T., Bautista D.* // *Inorg. Chim. Acta* 2012. Vol. 382. P. 203. doi 10.1016/j.ica.2011.11.038
54. *Braunstein P., Knorr M., Strampfer M., Dusauso Y., Bayeul D., DeCian A., Fischer J., Zanello P.* // *Dalton Trans.* 1994. Vol. P. 1533. doi 10.1039/DT9940001533
55. *Koprowski M., Sebastián R.-M., Maraval V., Zablocka M., Cadierno V., Donnadiu B., Igau A., Caminade A.-M., Majoral J.-P.* // *Organometallics.* 2002. Vol. 21. P. 4680. doi 10.1021/om011076m

56. Casellato U., Corain B., Zecca M., Michelin R.A., Mozzon M., Graziani R. // *Inorg. Chim. Acta*. 1989. Vol. 156. P. 165. doi [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83492-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83492-1)
57. Cobleby C.J., Ellis D.D., Orpen A.G., Pringle P.G. // *Dalton Trans.* 2000. Vol. P. 1101. doi 10.1039/A908960H
58. De Munno G., Bruno G., Arena C.G., Drommi D., Faraone F. // *J. Organomet. Chem.* 1993. Vol. 450. P. 263. doi [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)80165-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)80165-8)
59. Cadierno V., Diez J., Garcia-Alvarez J., Gimeno J., Nebra N., Rubio-Garcia J. // *Dalton Trans.* 2006. Vol. P. 5593. doi 10.1039/B609359K
60. Liu Z., Cao S., Wu J., Zaroni G., Sivaguru P., Bi X. // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10. P. 12881. doi 10.1021/acscatal.0c02867
61. Yakimanskiy A., Boyarskaya I., Boyarskiy V. // *J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 66. P. 3592. doi 10.1080/00958972.2013.847185
62. Klingenberg M.A., Bogachenkov A.S., Kinzhalov M.A., Vasilyev A.V., Boyarskiy V.P. // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. P. 3336. doi 10.1039/C5NJ03038B
63. Do J.-L., Tan D., Friščić T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. P. 2667. doi 10.1002/anie.201712602
64. Gregson M., Lu E., Mills D.P., Tuna F., McInnes E.J.L., Hennig C., Scheinost A.C., McMaster J., Lewis W., Blake A.J., Kerridge A., Liddle S.T. // *Nature Commun.* 2017. Vol. 8. P. 14137. doi 10.1038/ncomms14137
65. Kashina M.V., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. // *Crystals*. 2021. Vol. 11. P. 799. doi 10.3390/cryst11070799
66. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V., Boyarskaya I.A., Starova G.L., Boyarskiy V.P. // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1068. P. 222. doi 10.1016/j.molstruc.2014.04.025
67. Kirsten L., Steyl G., Roodt A. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2009. Vol. 65. P. m1564. doi 10.1107/S1600536809045401
68. Coalter N.L., Concolino T.E., Streib W.E., Hughes C.G., Rheingold A.L., Zaleski J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 3112. doi 10.1021/ja9944094
69. Lo K.M., Ng S.W. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2009. Vol. 65. P. m940. doi 10.1107/S1600536809027408
70. Kar G., Privér S.H., Jones L.A., Guo S.-X., Torriero A.A.J., Bond A.M., Bennett M.A., Bhargava S.K. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 3367. doi 10.1039/C4DT03268C
71. Reinholdt A., Bendix J. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 12492. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b01956
72. Eseola A.O., Görls H., Orighomisan Woods J.A., Plass W. // *Polyhedron* 2020. Vol. 182. P. 114507. doi 10.1016/j.poly.2020.114507
73. Theissmann T., Bolte M. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2006. Vol. 62. P. m1056. doi 10.1107/S1600536806013262
74. Yang L., Powell D.R., Houser R.P. // *Dalton Trans.* 2007. Vol. P. 955. doi 10.1039/b617136b
75. Popov R.A., Mikherdov A.S., Boyarskiy V.P. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 2022. P. e202200217. doi 10.1002/ejic.202200217
76. Popov R.A., Mikherdov A.S., Novikov A.S., Myznikov L.V., Boyarskiy V.P. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 1785. doi 10.1039/D0NJ05386D
77. Luzyanin K.V., Pombeiro A.J.L., Haukka M., Kukushkin V.Y. // *Organometallics*. 2008. Vol. 27. P. 5379. doi 10.1021/om800517c
78. Luzyanin K.V., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. // *Inorg. Chim. Acta*. 2009. Vol. 362. P. 833. doi 10.1016/j.ica.2008.02.026
79. Chay R.S., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L. // *Organometallics*. 2012. Vol. 31. P. 2379. doi 10.1021/om300020j
80. Anisimova T.B., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L., Luzyanin K.V. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 15861. doi 10.1039/c4dt01917b
81. Rassadin V.A., Yakimanskiy A.A., Eliseenkov E.V., Boyarskiy V.P. // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. Vol. 61. P. 21. doi 10.1016/j.inoche.2015.08.008
82. Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Kuznetsov M.L., Sorokoumov V.N., Balova I.A., Haukka M., Kukushkin V.Y. // *Organometallics*. 2011. Vol. 30. P. 863. doi 10.1021/om101041g
83. Boyarskaya D.V., Bulatov E., Boyarskaya I.A., Chulkova T.G., Rassadin V.A., Tolstopjatova E.G., Kolesnikov I.E., Avdontceva M.S., Panikorovskii T.L., Suslonov V.V., Haukka M. // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. P. 300. doi 10.1021/acs.organomet.8b00725
84. Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Novikov A.S., Melnik M.V., Tskhovrebov A.G., Balova I.A. // *J. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 912. P. 121174. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121174
85. Wu W., Li M., Zheng J., Hu W., Li C., Jiang H. // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54. P. 6855. doi 10.1039/C8CC02028K
86. Zheng Q., Ding Q., Wang C., Chen W., Peng Y. // *Tetrahedron*. 2016. Vol. 72. P. 952. doi 10.1016/j.tet.2015.12.060
87. Mampuy P., Neumann H., Sergeev S., Orru R.V.A., Jiao H., Spannenberg A., Maes B.U.W., Beller M. //

- ACS Catal. 2017. Vol. 7. P. 5549. doi 10.1021/acscatal.7b01503
88. Vlaar T., Ruijter E., Maes B.U.W., Orru R.V.A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013. Vol. 52. P. 7084. doi 10.1002/anie.201300942
89. Saluste C.G., Whitby R.J., Furber M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39. P. 4156. doi 10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4156::aid-anie4156>3.3.co;2-2
90. Saluste C.G., Whitby R.J., Furber M. // *Tetrahedron Lett.* 2001. Vol. 42. P. 6191. doi 10.1016/s0040-4039(01)01201-1
91. Zhou F., Ding K., Cai Q. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. P. 12268. doi 10.1002/chem.201102459
92. Tobisu M., Imoto S., Ito S., Chatani N. // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. P. 4835. doi 10.1021/jo1009728
93. Liu B., Li Y., Yin M., Wu W., Jiang H. // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 11446. doi 10.1039/c2cc35802f
94. Noskowska M., Śliwińska E., Duczmal W. // *Trans. Met. Chem.* 2003. Vol. 28. P. 756. doi 10.1023/a:1026064708867
95. Кинжалов М.А., Золотарев А.А., Боярский В.П. // *ЖСХ.* 2016. Т. 57. № 4. С. 861; Kinzhalov M.A., Zolotarev A.A., Boyarskiy V.P. // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57. P. 822. doi 10.1134/s0022476616040302
96. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
97. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
98. CrysAlisPro A.T., Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).

## Isocyanide-Phosphine Complexes of Palladium(II) Dihalides: Synthesis, Structure, and Stability in Ligand Disproportionation Reactions

G. A. Gavrilov<sup>a</sup> and M. A. Kinzhalov<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia

\*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Received September 10, 2022; revised October 14, 2022; accepted October 16, 2022

We studied the structure of isocyanide-phosphine complexes of palladium(II) dihalides [PdX<sub>2</sub>(CNR)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br, I; R = *t*-Bu, Xyl, Mes) in a CDCl<sub>3</sub> solution and solid phase, as well as their stability in *cis/trans*-isomerization and ligands disproportionation. Isocyanide-phosphine complexes of palladium(II) chloride, bromide, and iodide in the crystals assume the *cis*-configuration. In the solution, isocyanide-phosphine complexes of palladium(II) chloride and bromide exist predominantly in the *cis*-configuration. They are resistant to ligands disproportionation and can be prepared by mixing equivalent amounts of the corresponding bisisocyanide and bisphosphine complexes. In contrast, mixed-ligands isocyanide-phosphine complexes of palladium iodide in solution rapidly form a mixture of *cis*- and *trans*-isomers, as well as bisisocyanide and bisphosphine complexes.

**Keywords:** palladium complex, isocyanide, phosphine