

# КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{PdBr}_4]$ , $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{PdBr}_4]$ , $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$ , $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ . СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. В. В. Шарутин<sup>a,\*</sup>, О. К. Шарутина<sup>a</sup>, В. С. Сенчурин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,  
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2022 г.

После доработки 10 марта 2022 г.

Принято к печати 7 апреля 2022 г.

При взаимодействии бромидов органилтрифенилфосфония с бромидом палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила, диметилсульфоксида или диэтилсульфоксида получены фосфониевые комплексы палладия с моноядерными анионами:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$ . Выдерживание комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$  в ацетонитриле с добавлением диамилсульфоксида приводило к образованию комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ . По данным рентгеноструктурного анализа, моноядерные ( $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$ ) и биядерные ( $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ) анионы в комплексах имеют плоское строение.

**Ключевые слова:** комплексы палладия, катионы тетраорганилфосфония, диэтилсульфоксид, рентгеноструктурные исследования

**DOI:** 10.31857/S0044460X22070204, **EDN:** CSPUCR

Комплексы палладия представляют интерес из-за их эффективного применения в катализе [1–5], а также использования в органическом и элементо-органическом синтезе [6–10]. Интенсивно изучаются структурные особенности координационных соединений палладия. В многочисленных структурно охарактеризованных ионных комплексах анионы, включающие палладий, как правило, имеют состав  $[\text{PdHlg}_4]^{2-}$  и, реже,  $[\text{Pd}_2\text{Hlg}_6]^{2-}$  [11], рассматривалось влияние растворителей на дизайн анионов [12]. Сообщалось о синтезе комплексов с S-координированной молекулой диметилсульфоксида в моноядерных анионах  $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$  [13–23]. Нами синтезированы новые комплексы палладия и исследовано влияние растворителя на дизайн бромпалладат(II)-анионов.

Для получения ионных фосфониевых комплексов палладия водный раствор бромида тетраор-

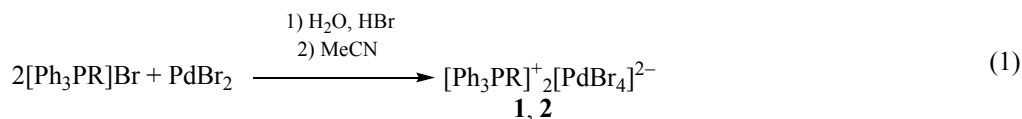
ганилфосфония приливали к раствору бромида палладия(II) в бромоводородной кислоте. Наблюдалось образование коричневого осадка, который после фильтрования и высушивания перекристаллизовывали из ацетонитрила. После удаления растворителя получали тетрабромпалладаты цианометилтрифенилфосфония **1** и тетрафенилфосфония **2** в виде коричневых кристаллов (1). В реакции (2) с участием бромида циклопентилтрифенилфосфония в аналогичных условиях также наблюдалось образование коричневого осадка, при перекристаллизации которого из диэтилсульфоксида происходило замещение брома в координационной сфере атома палладия на диэтилсульфоксид с образованием комплекса **3**. Выдерживание смеси эквимольных количеств соединения **2** и диамилсульфоксида в ацетонитриле не приводило к

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов 1–4

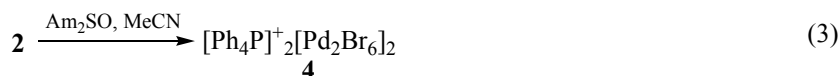
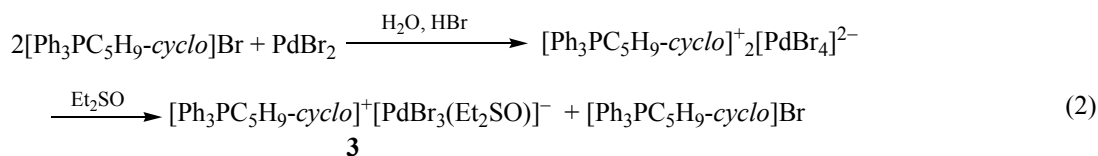
Параметр	1	2	3	4
<i>M</i>	1030.67	1104.78	781.69	685.50
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	9.579(8)	10.458(14)	17.446(14)	10.571(5)
<i>b</i> , Å	12.294(10)	14.204(13)	9.951(10)	11.055(7)
<i>c</i> , Å	17.13(2)	15.060(13)	35.78(3)	11.109(6)
$\alpha$ , град	90.00	91.78(3)	90.00	79.67(3)
$\beta$ , град	91.91(4)	92.54(6)	99.09(2)	79.308(19)
$\gamma$ , град	90.00	100.92(4)	90.00	71.74(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2017(3)	2193(4)	6134(9)	1201.2(11)
<i>Z</i>	2	2	8	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.697	1.673	1.693	1.895
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.532	4.174	4.651	5.837
<i>F</i> (000)	1008.0	1088.0	3072.0	660.0
Размер кристалла, мм	0.46×0.29×0.1	0.64×0.51×0.19	0.36×0.23×0.08	0.63×0.51×0.18
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	5.8–54.4	5.84–46.68	5.64–65.42	5.78–79.1
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$	$-26 \leq h \leq 26$ $-15 \leq k \leq 15$ $-53 \leq l \leq 54$	$-18 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	24190	32130	71447	83175
Независимых отражений	4466 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0437)	6249 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0448)	10914 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0980)	14292 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0679)
Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3602	5229	5705	7117
Переменных уточнения	223	499	309	263
GOOF	1.031	1.030	1.063	1.021
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0291, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0618	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0409, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0930	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0846, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1992	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0586, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1093
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0429, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0665	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0526, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1012	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.1611, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.2296	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.1406, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.1360
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	0.38/–0.62	0.83/–0.91	1.21/–1.56	1.73/–1.70

замещению атома брома в координационной сфере металла на *n*-донорный лиганд, а происходила

димеризация (3) аниона с образованием комплекса [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] (4).



R = CH<sub>2</sub>CN (1), Ph (2).



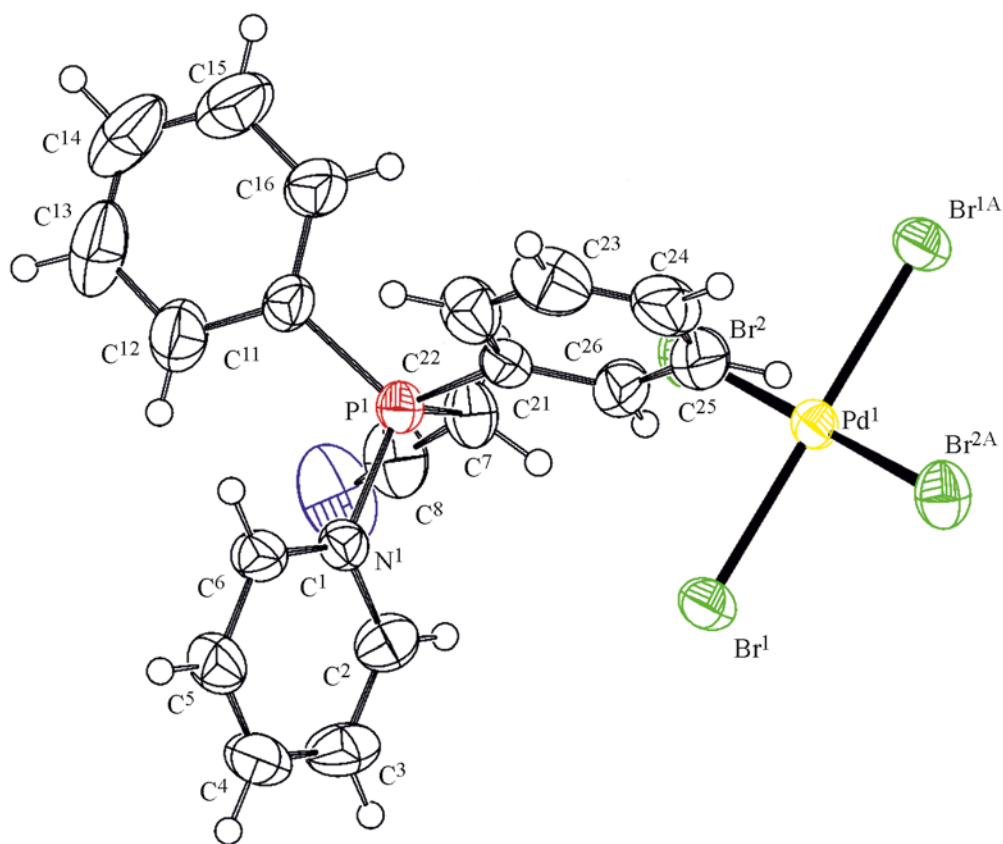


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **1** в кристалле.

Соединения **1–4** – коричневые кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ацетонитриле, хлороформе, тетрагидрофуране и не растворимые в алифатических углеводородах. В ИК спектрах комплексов **1–4** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1439–1475 и 997–995  $\text{см}^{-1}$ , которые характеризуют валентные колебания связи P–C<sub>Ph</sub>. Цианогруппа в комплексе **1** проявляется узкой полосой поглощения слабой интенсивности при 2255  $\text{см}^{-1}$  [24].

По данным РСА, кристаллы комплексов **1–3** состоят из тетраэдрических катионов органилтрифенилфосфония и моноядерных квадратных анионов  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  или  $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$  (табл. 1, рис. 1–3). Кристалл комплекса **2** образован двумя видами кристаллографически независимых катионов и анионов.

Атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с ва-

лентными углами СРС 106.69(15)–111.29(14) (**1**), 106.6(2)–113.5(2) (**2**), 108.0(4)–111.1(4) $^\circ$  (**3**), которые практически не отличаются от теоретического значения, и с близкими значениями длин связей P–C [1.780(3)–1.816(3), 1.791(5)–1.809(5), 1.776(13)–1.812(8) Å соответственно]. Связи P–C<sub>Alk</sub> длиннее, чем связи P–C<sub>Ph</sub> (табл. 2).

В центросимметричных квадратных анионах  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  длины связей Pd–Br [2.4363(16), 2.4438(14) Å (**1**) и 2.4403(18)–2.466(3) Å (**2**)] сопоставимы с аналогичными расстояниями в квадратном несимметричном анионе **3** [2.4337(19)–2.4517(19) Å], расстояние S–Pd [2.269(3) Å] несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2.34 Å [25]). В комплексе **3** *цис*-углы BrPdBr [89.49(7), 89.64(8) $^\circ$ ] мало отличаются от теоретического значения (90 $^\circ$ ); *транс*-углы BrPdBr и SPdBr имеют значения 176.47(5) и 175.65(8) $^\circ$  соответственно. Если в анионах комплексов **1** и **2** атом палладия находится в плоско-

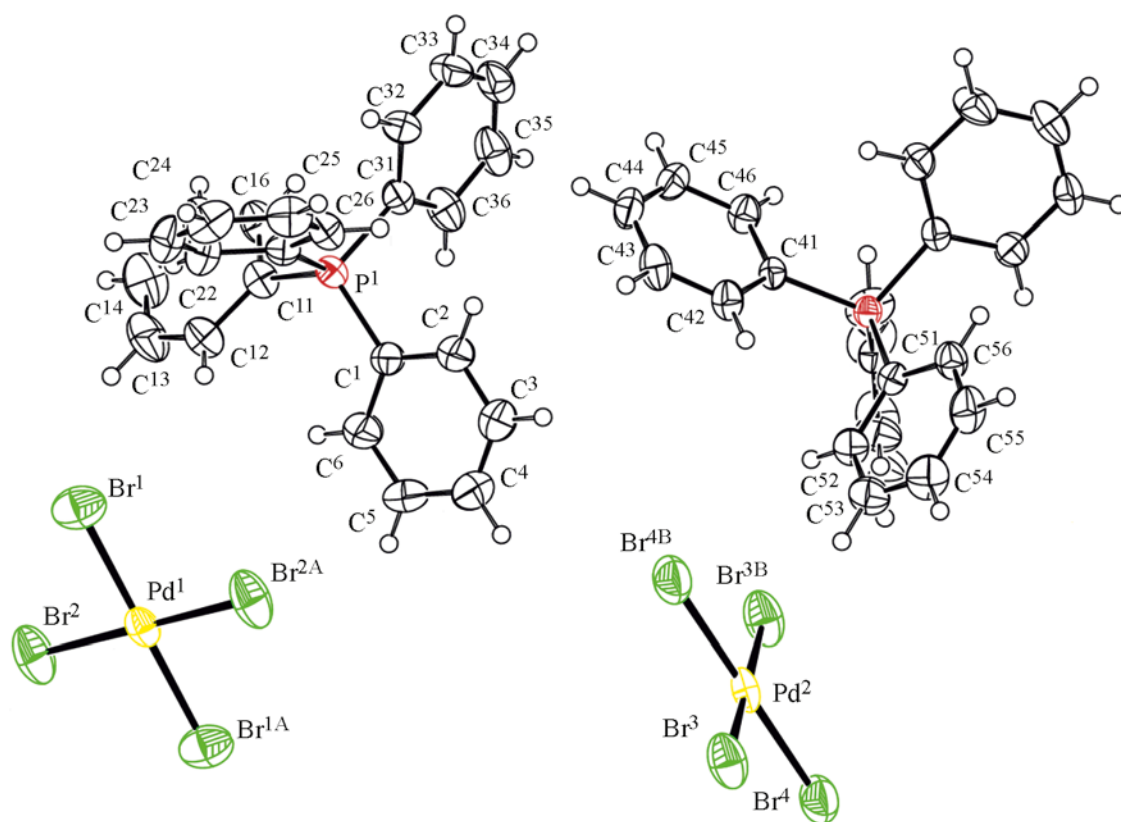


Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса 2 в кристалле.

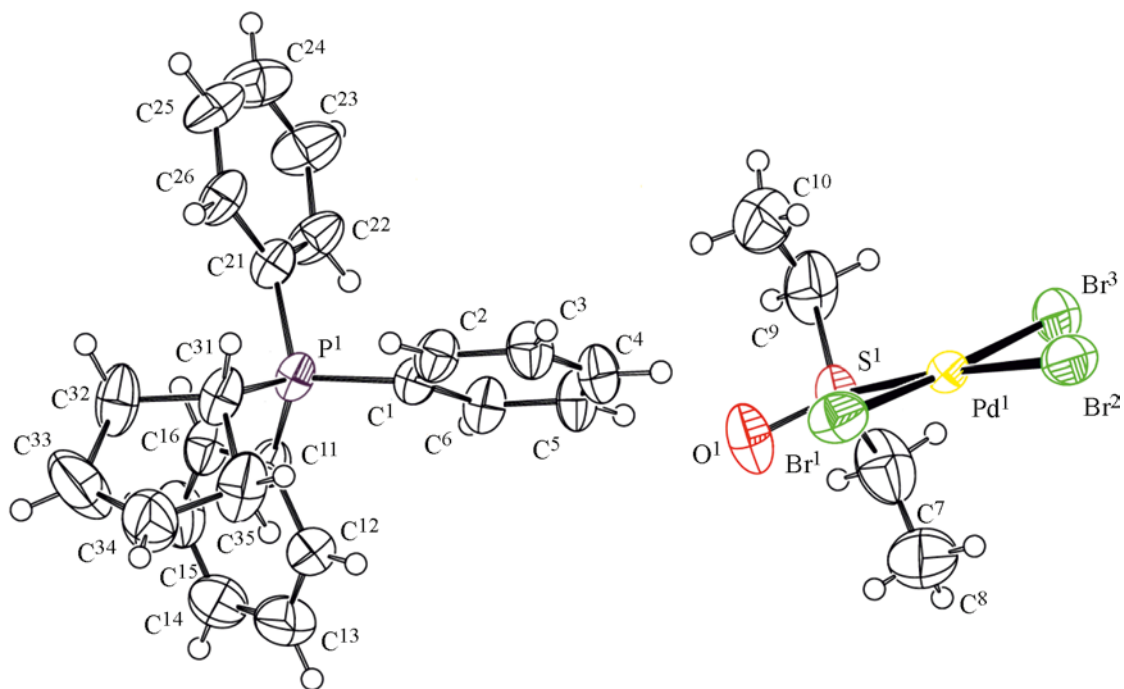


Рис. 3. Общий вид молекулы комплекса 3 в кристалле.

Таблица 2. Основные длины связей и валентных углов в структурах 1–4

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
<b>1</b>			
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>1A</sup>	2.4438(14)	Br <sup>1A</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1</sup>	180.000(12)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>1</sup>	2.4438(14)	Br <sup>2A</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1A</sup>	90.73(7)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>2A</sup>	2.4363(16)	Br <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1</sup>	90.73(7)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>2</sup>	2.4364(16)	Br <sup>2A</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1</sup>	89.27(7)
P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.783(3)	Br <sup>2A</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>2</sup>	180.0
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.780(3)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	111.25(15)
P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.790(3)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>7</sup>	106.69(15)
P <sup>1</sup> –C <sup>7</sup>	1.816(3)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	111.29(14)
N <sup>1</sup> –C <sup>8</sup>	1.136(5)	C <sup>21</sup> P <sup>1</sup> C <sup>7</sup>	107.14(15)
Преобразования симметрии: а) 1– $x$ , 1– $y$ , 1– $z$ .			
<b>2</b>			
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>1</sup>	2.454(3)	Br <sup>1A</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1</sup>	180.00(3)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>1A</sup>	2.454(3)	Br <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1A</sup>	90.24(6)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>2</sup>	2.4402(18)	Br <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1</sup>	89.76(6)
Pd <sup>2</sup> –Br <sup>3</sup>	2.4428(18)	Br <sup>3b</sup> Pd <sup>2</sup> Br <sup>3</sup>	179.999(1)
Pd <sup>2</sup> –Br <sup>3B</sup>	2.4428(18)	Br <sup>3</sup> Pd <sup>2</sup> Br <sup>4</sup>	89.59(6)
Pd <sup>2</sup> –Br <sup>4</sup>	2.466(3)	Br <sup>3B</sup> Pd <sup>2</sup> Br <sup>4</sup>	90.41(6)
P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.809(5)	Br <sup>4</sup> Pd <sup>2</sup> Br <sup>4B</sup>	180.00(3)
P <sup>1</sup> –C <sup>31</sup>	1.791(5)	C <sup>1</sup> P <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	106.6(2)
P <sup>2</sup> –C <sup>71</sup>	1.806(5)	C <sup>11</sup> P <sup>1</sup> C <sup>1</sup>	113.5(2)
P <sup>2</sup> –C <sup>61</sup>	1.795(5)	C <sup>71</sup> P <sup>2</sup> C <sup>41</sup>	111.2(2)
Преобразования симметрии: а) 1– $x$ , 2– $y$ , 1– $z$ ; б) – $x$ , 1– $y$ , 2– $z$ .			
<b>3</b>			
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>1</sup>	2.4337(19)	Br <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>2</sup>	89.49(7)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>2</sup>	2.4357(19)	Br <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>3</sup>	176.47(5)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>3</sup>	2.4517(19)	Br <sup>2</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>3</sup>	89.64(8)
Pd <sup>1</sup> –S <sup>1</sup>	2.269(3)	S <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>1</sup>	90.50(9)
S <sup>1</sup> –O <sup>1</sup>	1.457(7)	S <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>2</sup>	175.65(8)
S <sup>1</sup> –C <sup>9</sup>	1.800(12)	S <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup> Br <sup>3</sup>	90.62(9)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.795(8)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup>	118.7(3)
P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.792(9)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>9</sup>	108.5(5)
P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.778(8)	O <sup>1</sup> S <sup>1</sup> C <sup>7</sup>	105.9(6)
P <sup>1</sup> –C <sup>31</sup>	1.812(8)	C <sup>9</sup> S <sup>1</sup> Pd <sup>1</sup>	110.8(4)
<b>4</b>			
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>1</sup>	2.4141(11)	O <sup>1</sup> Sb <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	174.16(5)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>2a</sup>	2.4541(14)	O <sup>1</sup> Sb <sup>1</sup> C <sup>21</sup>	94.75(7)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>2</sup>	2.4740(12)	C <sup>1</sup> Sb <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	88.74(8)
Pd <sup>1</sup> –Br <sup>3</sup>	2.4064(13)	C <sup>21</sup> Sb <sup>1</sup> C <sup>1</sup>	119.95(9)
Br <sup>2</sup> –Pd <sup>1a</sup>	2.4542(14)	C <sup>21</sup> Sb <sup>1</sup> C <sup>11</sup>	118.71(9)
P <sup>1</sup> –C <sup>1</sup>	1.805(3)	C <sup>11</sup> Sb <sup>1</sup> C <sup>1</sup>	120.02(9)
P <sup>1</sup> –C <sup>31</sup>	1.806(3)	O <sup>2</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	103.70(11)
P <sup>1</sup> –C <sup>21</sup>	1.804(3)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> O <sup>2</sup>	110.92(12)
P <sup>1</sup> –C <sup>11</sup>	1.803(3)	O <sup>3</sup> S <sup>1</sup> C <sup>31</sup>	105.16(12)
Преобразования симметрии: а) – $x$ , 2– $y$ , 1– $z$ .			

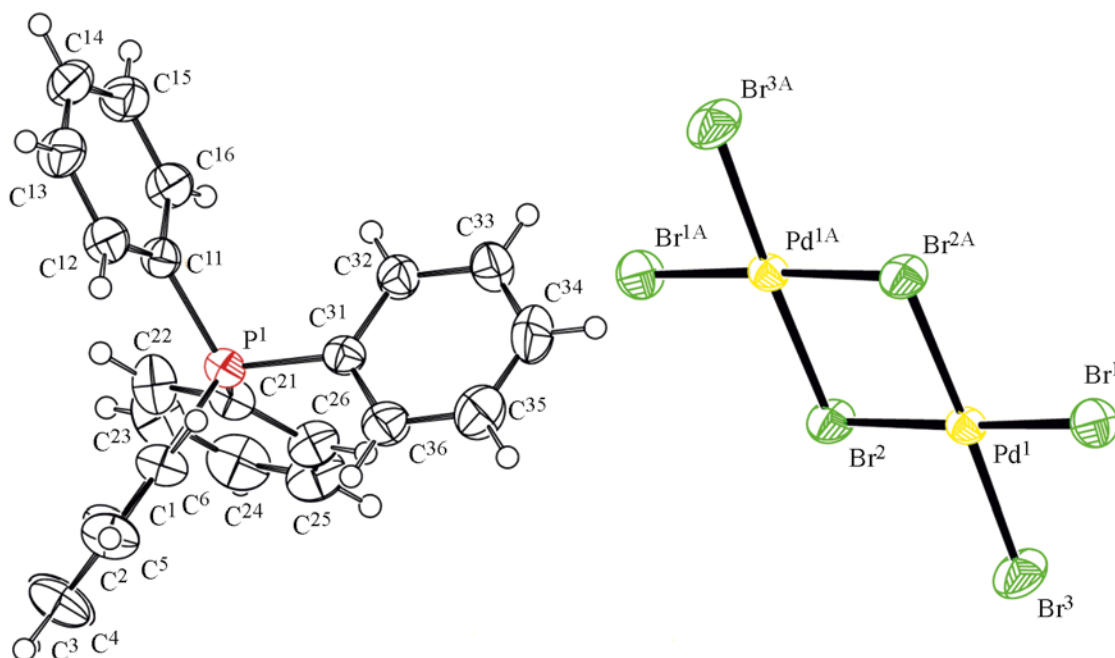


Рис. 4. Общий вид молекулы комплекса 4 в кристалле.

сти, образуемой четырьмя атомами Br, то в анионе 3 атом палладия отклоняется от плоскости  $\text{Br}_3\text{S}$  на 0.008 Å.

Кристалл комплекса 4 (рис. 4) состоит из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония [углы  $\text{CPC}$  108.50(15)–110.61(15)°, связи  $\text{P-C}$  1.803(3)–1.806(3) Å] и centrosymmetric биядерных анионов  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ , в которых расстояния между атомом палладия и терминальными атомами брома [2.4064(13), 2.4141(11) Å] значительно короче, чем длины связей с мостиковыми атомами брома [2.4541(14), 2.4740(12) Å].

Упаковка ионов в кристаллах комплексов 1–4 обусловлена слабыми межмолекулярными контактами с участием атомов водорода и гетероатомов Br, N и O. В комплексе 1 наблюдаются контакты трех типов:  $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H-C}$  2.58 Å,  $\text{Pd-Br}\cdots\text{H-C}_{\text{метил}} 2.61, 3.01$  Å и  $\text{Pd-Br}\cdots\text{H-C}_{\text{Ph}}$  3.00 Å. В кристаллах комплексов 2 и 4 тетрафенилфосфониевые катионы связаны с анионами водородными связями  $\text{Pd-Br}\cdots\text{H-C}$  [2.93–3.02 (2) и 2.97 Å (4)]. Более разнообразны контакты в комплексе 3. Катионы с анионами связаны посредством водородных связей ( $\text{Pd-Br}\cdots\text{H-C}_{\text{циклопент}}$  2.90,  $\text{Pd-Br}\cdots\text{H-C}_{\text{Ph}}$  2.94 и  $\text{S=O}\cdots\text{H-C}_{\text{Ph}}$  2.61, 2.65 Å). Самый короткий контакт ( $\text{S=O}\cdots\text{H-C}_{\text{сульфоксид}}$  2.43 Å) на 0.19 Å меньше

суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода (2.62 Å [26]) и наблюдается между диэтилсульфоксидными лигандами анионов. Упаковка ионов и система межмолекулярных контактов в кристалле комплекса 3 показаны на рис. 5.

Таким образом, из бромидов органилтрифенилфосфония и дибромидов палладия в присутствии бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с моноядерными анионами  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$ . Выдерживание смеси эквимольных количеств  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$  и диэтилсульфоксида в ацетонитриле приводит к образованию комплекса  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ . По данным рентгеноструктурного анализа, в фосфониевых комплексах палладия  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$  находятся квадратные моноядерные анионы  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$ , а в комплексе  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  – плоские биядерные анионы  $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры образцов в таблетках KBr записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.



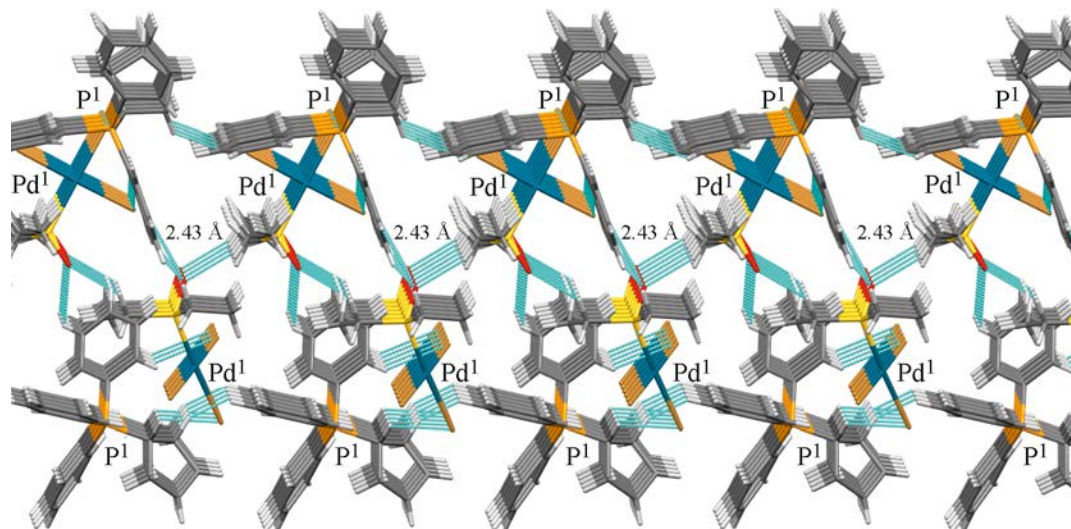


Рис. 5. Система межмолекулярных контактов в комплексе **3** (проекция вдоль кристаллографической оси *b*).

РСА кристаллов комплексов **1–4** выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичную обработку данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по программам [27–29]. Структуры определяли прямым методом и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не водородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2115219 (**1**), 1898988 (**2**), 1908755 (**3**), 1898990 (**4**)].

**Комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{PdBr}_4]$  (**1**).** В 2 мл 48 %-ной бромистоводородной кислоты растворяли 0.15 г дибромид палладия (0.56 ммоль) и при перемешивании прибавляли раствор 0.43 г (1.12 ммоль) бромида трифенилцианометилфосфония в 20 мл горячей воды. Коричневый осадок отфильтровывали, сушили и растворяли в 20 мл ацетонитрила. После испарения растворителя получали 0.51 г (88%) коричневых кристаллов, т. разл. 215°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3057, 3030, 2922, 2830, 2731, 2255, 1584, 1483, 1437, 1375, 1337, 1231, 1196, 1167, 1113, 995, 822, 743, 725, 685,

550, 509, 492, 442. Найдено, %: С 46.54; Н 3.38.  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ . Вычислено, %: С 46.61; Н 3.33.

**Комплекс  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{PdBr}_4]$  (**2**)** получали аналогично. Выход 93%, коричневые кристаллы, т. разл. 248°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3075, 3051, 3021, 3005, 2990, 1584, 1481, 1437, 1337, 1315, 1186, 1161, 1107, 1026, 995, 752, 723, 689, 615, 527, 461, 432. Найдено, %: С 52.09; Н 3.61.  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{P}_2\text{Pd}$ . Вычислено, %: С 52.18; Н 3.65.

**Комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$  (**3**)** получали по аналогичной методике с последующей перекристаллизацией осадка в диэтилсульфоксиде. Выход 72%, коричневые кристаллы, т. разл. 149°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3075, 3051, 3034, 2968, 2932, 2920, 2909, 2868, 1585, 1483, 1439, 1406, 1325, 1277, 1252, 1188, 1136, 1111, 995, 789, 762, 745, 725, 692, 525, 449. Найдено, %: С 41.48; Н 4.22.  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{Br}_3\text{OPPdS}$ . Вычислено, %: С 41.49; Н 4.13.

**Комплекс  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  (**4**)** получен по аналогичной методике с последующей перекристаллизацией осадка из смеси диамилсульфоксид–ацетонитрил. Выход 63%, коричневые кристаллы, т. разл. 252°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3075, 3051, 3005, 2988, 1583, 1481, 1437, 1339, 1315, 1186, 1161, 1107, 1026, 997, 752, 723, 689, 527, 461, 434.

Найдено, %: С 41.94; Н 3.02.  $C_{48}H_{40}Br_6PPd_2$ . Вычислено, %: С 42.05; Н 2.94.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шарутин Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2582-4893>

Сенчурин Владислав Станиславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2758-9068>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 746 с.
2. Gardiner M.G., Ho C.C., McGuinness D.S., Liu Y.L. // *Austr. J. Chem.* 2020. Vol. 73. P. 1158. doi 10.1071/CH20194
3. Gacal E., Denizalti S., Kinal A., Gökçe A.G., Türkmen H. // *Tetrahedron.* 2018. Vol. 74. N 47. P. 6829. doi 10.1016/j.tet.2018.10.003
4. Mansour W., Fettouhi M., El Ali B. // *ACS Omega.* 2020. Vol. 5 N 50. P. 32515. doi 10.1021/acsomega.0c04706
5. Mansour W., Suleiman R., Fettouhi M., El Ali B. // *ACS Omega.* 2020. Vol. 5 N 50. P. 23687. doi 10.1021/acsomega.0c02413
6. Wolfe M.M.W., Shanahan J.P., Kampf J.W., Szymczak N.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. N 43. P. 18698. doi 10.1021/jacs.0c09505
7. Mori M., Sunatsuki Y., Suzuki T. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. N 24. P. 18225. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c02706
8. Behnia A., Fard M.A., Blacquiere J.M., Puddephatt R.J. // *Organometallics.* 2020. Vol. 39. N 22. P. 4037. doi 10.1021/acs.organomet.0c00615
9. Materne K., Braun-Cula B., Herwig C., Frank N., Limberg C. // *Chem.-Eur. J.* 2017. Vol. 23. P. 11797. doi 10.1002/chem.201703489
10. Lin T.-P., Ke I.-Sh., Gabbai F.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. P. 4985. doi 10.1002/anie.201200854
11. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ильченко И.А., Андреев П.В. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 128; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko B.A., Andreev P.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 1. P. 122. doi 10.1134/S1070363217010194
13. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // *ЖНХ.* 2013. Т. 58. № 5. С. 616; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58. N 5. P. 543. doi 10.1134/S0036023613050203
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ильченко И.А. // *Коорд. хим.* 2015. Т. 41. № 7. С. 430; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko B.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 41. N 7. P. 462. doi 10.1134/S1070328415070088
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A. // *Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem.* 2015. Vol. 7. N 2. P. 11.
16. Ярыгина Д.М., Баталов А.Е., Сенчурин В.С. // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия.* 2018. Т. 10. № 3. С. 51. doi 10.14529/chem180306
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В. // *ЖНХ.* 2018. Т. 63. № 6. С. 712; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63. N 6. P. 747. doi 10.1134/S0036023618060220.
18. Дмитриев М.В., Слепухин П.А., Глушков В.А., Ерошенко Д.В., Шавкунов С.П., Денисов М.С. // *ЖНХ.* 2019. Т. 64. № 1. С. 38; Dmitriev M.V., Slepukhin P.A., Glushkov V.A., Eroshenko D.V., Shavkunov S.P., Denisov M.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 1. P. 56. doi 10.1134/S0036023619010054
19. Gupta A., Deka R., Butcher R.J., Singh H.B. // *Acta Crystallogr. (E).* 2020. Vol. 76. P. 1520. doi 10.1107/S2056989020011482
20. Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. N 11. P. 1751. doi 10.1039/a800602d
21. Geary W.J., Mason N.J., Nixon L.A., Nowell I.W. // *Chem. Commun.* 1980. N 22. P. 1064. doi 10.1039/c39800001064
22. Schroeter F., Soellner J., Strassner T. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 2527. doi 10.1002/chem.201804431
23. Lang C., Pahnke K., Kiefer C., Goldmann A.S., Roesky P.W., Barner-Kowollik C. // *Polym. Chem.* 2013. Vol. 4. N 21. P. 5456. doi 10.1039/C3PY00648D
24. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
25. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragana F., Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2008. Vol. 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J



26. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 113. N 19. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
27. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Bruker AXS Inc., 1998.
28. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, 1998.
29. 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

## Palladium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{PdBr}_4]$ , $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{PdBr}_4]$ , $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$ , $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ . Synthesis and Structure

V. V. Sharutin<sup>a,\*</sup>, O. K. Sharutina<sup>a</sup>, and V. S. Senchurin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> National Research South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Received March 10, 2022; revised March 10, 2022; accepted April 7, 2022

The reaction of organyltriphenylphosphonium bromides with palladium(II) bromide in the presence of hydrobromic acid followed by recrystallization from acetonitrile, dimethyl sulfoxide, or diethyl sulfoxide gave palladium phosphonium complexes with mononuclear anions:  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]$ . Keeping the  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PdBr}_4]$  complex in acetonitrile with the addition of diamyl sulfoxide led to the formation of the  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$  complex. According to single crystal X-ray diffraction analysis, mononuclear ( $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdBr}_3(\text{Et}_2\text{SO})]^-$ ) and binuclear ( $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ) anions in the complexes have a planar structure.

**Keywords:** palladium complexes, tetraorganylphosphonium cations, diethyl sulfoxide, X-ray diffraction studies