

# Взаимодействие карбонилкарбоксилатных кластеров палладия с газообразным монооксидом азота<sup>1</sup>

*Шишилов Олег Николаевич, студент ВХК РАН*

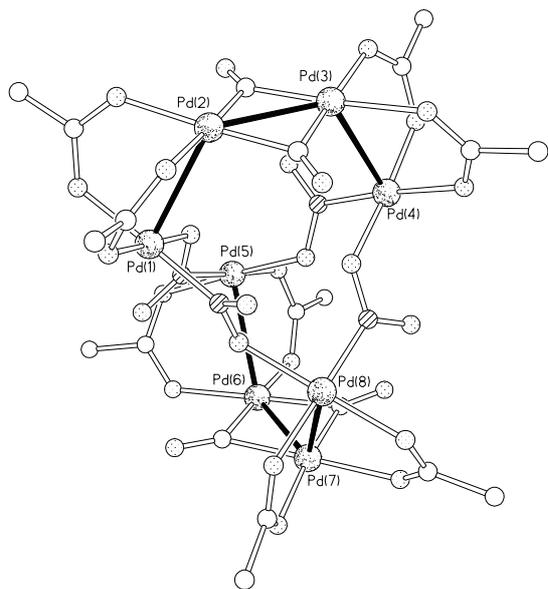
*Стромнова Татьяна Алексеевна, науч. руковод., д.х.н., в.н.с.*

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

*E-mail: [olgerdan@inbox.ru](mailto:olgerdan@inbox.ru)*

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие с участием нитрозильных, нитрито- и нитро-комплексов платиновых металлов, включают в себя широкий круг проблем – от химических основ извлечения и переработки платиновых металлов до экологически важных процессов каталитической очистки газов от оксидов азота. В рамках этой проблемы нами изучено взаимодействие комплексов  $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{OCOR})_2]_n$  (**I**, R = Bu, *i*-Bu, *tert*-Bu, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; n = 2, 3) с монооксидом азота. Комплексы **I** – это кластеры с циклическим металлоостовом с попарно координированными карбонильными или карбоксилатными группами. Направление реакции и состав образующихся продуктов в значительной степени зависят от донорно-акцепторных свойств заместителя R в карбоксилатной группе исходного кластера. В ранее изученной реакции кластеров, содержащих электроноакцепторные заместители в карбоксилатных группах (R = CF<sub>3</sub> или CCl<sub>3</sub>), с NO наблюдается быстрое полное замещение всех карбонильных групп нитрозильными, за которым следует диспропорционирование в растворе, приводящее к трехъядерным кластерам состава Pd<sub>3</sub>(OCOR)<sub>4</sub>(NO)<sub>2</sub>(ArH)<sub>2</sub> (**II**: R = CF<sub>3</sub>, Ar = Tol; **III**: R = CCl<sub>3</sub>, Ar = Ph).

Нами установлено, что при действии NO на комплексы **I**, содержащие электронодонорные заместители (R = Bu, *i*-Bu, *tert*-Bu, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), половина молекул CO остается в координационной сфере комплекса, приводя к образованию кластеров состава Pd<sub>8</sub>(CO)<sub>4</sub>(OCOR)<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**IV**; R = *i*-Bu, *tert*-Bu), строение которых изучено методом PCA<sup>2</sup>. Кластер состоит из двух изогнутых 4-ядерных металлоцепей состава Pd(μ-OOCR)<sub>2</sub>Pd(μ-CO)<sub>2</sub>Pd(μ-OOCR)<sub>2</sub>Pd. Все 4 атома Pd металлоцепи лежат практически в одной плоскости, а плоскости металлоцепей взаимно перпендикулярны. Каждый концевой атом Pd каждой металлоцепи связан с двумя концевыми атомами металла второй металлоцепи двумя нитритными мостиками μ-O-N(=O)-, все 4 нитритных мостика, связывающих концы металлоцепей, эквивалентны. Окружение атомов Pd, находящихся в середине металлоцепи эквивалентно окружению Pd в исходных карбонилкарбоксилатных кластерах, где атом металла имеет формальную степень окисления (+1). Концевые атомы металла связаны с четырьмя однозарядными



ацидолигандами, их окружение аналогично окружению металла в ацидокомплексах Pd (+2). По всей видимости, атомы металла в кластере неэквивалентны, и 4 “внутренних” атома имеют формальную степень окисления (+1), а 4 “концевых” атома – (+2). Этот вывод хорошо согласуется с электронейтральностью кластера, где на суммарный заряд на атомах Pd, равный  $4 \times 1 + 4 \times 2 = 12$ , приходится 12 однозарядных ацидолигандов.

Можно предположить, что в отсутствие потенциальных окислителей (кислорода воздуха) и в присутствии восстановителей (монооксида углерода) NO<sub>2</sub>-группа – продукт окисления NO – образуется в результате диспропорционирования монооксида азота, протекающего в координационной сфере палладиевого кластера.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 04-03-32436.

<sup>2</sup> PCA выполнен к.х.н., с.н.с. А.В. Чураковым и д.х.н., в.н.с. Л.Г. Кузьминой (ИОНХ РАН)