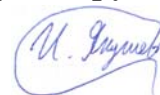


На правах рукописи



ЯКУШЕВ ИЛЬЯ АРКАДЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПАЛЛАДИЯ(II) С N- И O-ОСНОВАНИЯМИ**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2015

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН**

Научные руководители: кандидат химических наук Козицына Наталья Юрьевна
чл.-корр. РАН, профессор Гехман Александр Ефимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Цодиков Марк Вениаминович
(ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук)

доктор химических наук, профессор
Калия Олег Леонидович
(ФГУП Государственный научный центр «НИОПИК»)

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится 27 октября 2015 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат и диссертацию см. на сайте: <http://www.igic.ras.ru/union/diss/diss2/ad.php>

Автореферат разослан 25 сентября 2015 года.

**Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент**



Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Одной из важнейших задач современной химии является поиск высокоэффективных катализаторов для различных отраслей промышленности – от крекинга и риформинга в нефтехимии и процессов получения возобновляемого органического сырья, до высокоселективных гомогенных и гетерогенных катализаторов тонкого органического синтеза. При этом в качестве катализаторов могут выступать как гомо-, так и гетерометаллические координационные соединения, синтезу и изучению каталитических возможностей которых посвящена данная работа.

Биметаллические катализаторы на основе платиновых металлов, благодаря более высокой активности и селективности по сравнению с монометаллическими аналогами, уже сейчас применяют в процессах нефтехимии, а известные палладийсодержащие биметаллические соединения и материалы перспективны для процессов гидрирования, парового риформинга метана, метанирования CO_2 и многих других.

Традиционный подход к приготовлению смешанно-металлических катализаторов включает отдельное нанесение металлсодержащих прекурсоров (как правило, простых солей) с последующим их восстановлением.

Альтернативный подход основан на использовании в качестве предшественников катализатора заранее полученных биметаллических комплексов. Примером может служить недавно полученный нанесенный катализатор на основе гетерометаллического комплекса $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$, который проявил высокую активность и селективность в восстановительной дегидратации этанола и парциальном гидрировании ацетиленов до алкенов.

Цель работы – исследование реакционной способности палладийсодержащих координационных соединений и поиск новых гетерометаллических комплексов палладия, а также синтез и изучение каталитических свойств самих комплексов и получаемых из них наноматериалов.

Научная новизна и практическая значимость работы: Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы карбоксилатные комплексы палладия с переходными и непереходными металлами, в частности, с 3d-металлами, кальцием, стронцием, барием и индием.

Обнаружена новая необычная реакция – внутрисферное дегидросочетание пиридина в 2,2'-бипиридин при термоллизе пятиядерных комплексов $Pd_3M_2(C_5H_5N)_2(OOCR)_{10}$. Выход бипиридина зависит как от природы дополнительного металла, так и от природы мостиковых лигандов. Реакция открывает новые синтетические перспективы в химии гетероциклических ароматических соединений.

Впервые получены и структурно охарактеризованы пятиядерные комплексы $[PdM(OOCMe_4)]_2Pd(OOCMe)_2(Py)_2$, образующиеся в результате реакции комплексов $PdM(OOCMe)_4$ ($M = Zn, Ni, Co, Mn$) с пиридином.

Обнаружено, что при взаимодействии с бидентатными N-донорами – 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином (L) исходная пятиядерная структура сохраняется даже при наличии только двух ацетатных мостиков, а азотсодержащий лиганд атакует не атом палладия, а атом дополнительного металла; при этом образуются комплексы типа $Pd(OOCMe)_4M(L)$.

Показано, что при взаимодействии гетерометаллических комплексов типа «китайского фонарика» и пятиядерных комплексов с пивалевой и бензойной кислотой происходит полный обмен всех ацетатных мостиковых и терминальных лигандов на пивалатные и бензоатные.

Изучены состав и свойства продуктов восстановительного термоллиза пятиядерных комплексов $Pd_3M_2(C_5H_5N)_2(OOCR)_{10}$, ($M = Zn, Co, Ni, Mn$). Из комплекса $[Pd(\mu-OOCMe)_4Zn]_2(\mu-OOCMe)_2Pd(Py)_2$ получены биметаллические наночастицы $Pd_{0.9}Zn_{0.1}$ и фаза стехиометрически избыточного цинка в виде ZnO. Восстановительный термоллиз комплекса $[Pd(\mu-OOCMe)_4Ni]_2(\mu-OOCMe)_2Pd(Py)_2$ приводит к образованию смеси наночастиц Pd_3Ni и $Pd_{0.9}Ni_{0.1}$. Из комплекса $[Pd(\mu-OOCMe)_4Co]_2(\mu-OOCMe)_2Pd(Py)_2$ получены наноразмерные частицы состава $Pd_{0.7}Co_{0.3}$ и $Pd_{0.85}Co_{0.15}$. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ)

определена микроструктура всех полученных твердофазных продуктов восстановительного термоллиза гетерометаллических комплексов.

Обнаружено образование иона $\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_4^+$ в газовой фазе при термическом разложении моноядерного комплекса $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$.

Исследованы каталитические свойства широкого ряда биметаллических ацетатных комплексов на основе палладия в гомогенном гидрировании фенилацетиленов и стирола и выявлены наиболее активные и перспективные соединения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработка метода синтеза и получения монокристаллов биметаллических комплексов на основе палладия и широкого круга дополнительных металлов.
- Закономерности взаимодействия карбоксилатных комплексов палладия с моно-, би-, тридентатными азотсодержащими ароматическими лигандами.
- Получение и характеристика различными методами новых наноструктурированных сплавов палладия с 3d-металлами.
- Использование масс-спектрометрических методов для изучения процессов термических превращений гомо- и гетерометаллических комплексов палладия, и их состояния в растворах.
- Применение квантовохимических расчетов для исследования особенностей электронного строения и выявления вероятности образования связи металл-металл в биядерных карбоксилатных структурах.
- Каталитическая активность карбоксилатных комплексов в селективном гомогенном гидрировании ненасыщенных субстратов.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач работы, проводил исследование литературных данных; планировал и проводил эксперименты по подготовке исходных материалов, синтезу гетерометаллических комплексов и исследованию особенностей их химического поведения в различных условиях; участвовал в физико-химических исследованиях и квантово-химических

расчетах полученных соединений, в обсуждении полученных результатов и подготовке их для публикации, а также для представления на научных семинарах и конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям, а также к.х.н. И.П. Столярову, д.х.н. С.Е. Нефедову, д.х.н. А.П. Клягиной, д.х.н. В.К. Иванову, к.х.н. А.А. Маркову, к.х.н. В.М. Мартыненко и д.х.н. М.Н. Варгафтику за помощь в выполнении этой работы.

Степень достоверности результатов подтверждается использованием высококлассного аналитического оборудования, широкого спектра современных и надежных методов исследования физико-химических свойств веществ и материалов, методиками сбора и обработки исходных данных.

Апробация работы. Результаты выполненных исследований были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня: XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Одесса, Украина, 2007), IV Семинар «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (п. Листвянка, Иркутская область, 2010), VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (Новосибирск, 2012), 3rd International Conference Nanomaterials: Application & Properties'2013 (Алушта, Украина, 2013),

XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013), XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 5 статей в квалификационных российских и международных научных журналах из списка ВАК, и тезисы 7 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, представляющих основное содержание работы (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), раздела выводов и списка литературы. Диссертационная работа содержит 111 страниц, 57 рисунков, 12 таблиц. Библиографический список содержит 68 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** приводится обоснование темы диссертационной работы, выдвигаются цели и задачи работы, показывается научная новизна и практическая значимость выполненных исследований.

Глава 1 – обзор литературы, посвящена анализу публикаций по теме диссертационной работы. Она включает обзор опубликованных данных по гетерометаллическим комплексам карбоксилатов палладия(II), в частности, методам их синтеза и результатам изучения каталитической активности как самих комплексов $PdM(OAc)_n$, так и продуктов их термического восстановления в различных модельных и промышленно важных реакциях. Подробно рассматривается переход от монометаллических палладийсодержащих каталитических материалов (в т.ч. кластеров) к гетерогенным системам и их преимуществам применительно к катализу. Также приводятся известные литературные данные о химии гетерометаллических ацетатных комплексов палладия (в частности, о взаимодействии комплекса $PdCo(OAc)_4 \times MeCN$ с 1,10-фенантролином, пивалиновой и бензойной кислотами).

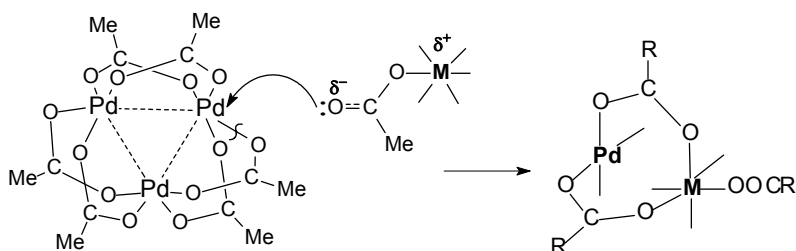
Глава 2 – экспериментальная часть содержит подробные методики синтеза всех используемых в работе карбоксилатных комплексов

палладия, результаты/данные характеристики индивидуальных соединений методами элементного анализа, РСА (рентгеноструктурного анализа), данные ИК-спектров, а также масс-спектров ESI-MS (масс-спектрометрия с ионизацией образца методом распыления в электрическом поле); кроме того, приводится описание установок для изучения термических превращений комплексов в инертной и восстановительной среде и изучения активности катализаторов в гидрировании стирола и фенилацетилена. Приводятся особенности физико-химических экспериментов, синтетических методов и подходов, квантовохимических расчетов, использованных для получения информации о составе и свойствах полученных комплексов и материалов на их основе.

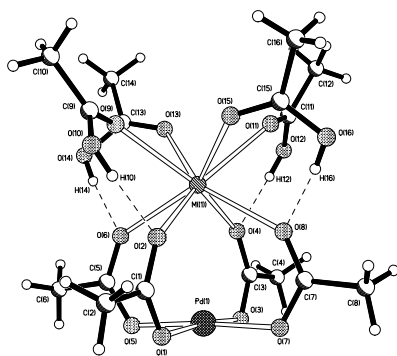
Глава 3 – Основные результаты и их обсуждение

3.1. Синтез новых биметаллических ацетатных комплексов.

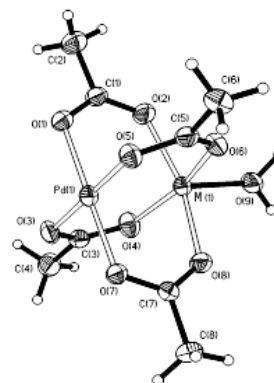
Обнаружено, что $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ реагирует с ацетатами бария(II), кальция(II), стронция(II), кобальта(II), цинка(II), марганца(II), никеля(II), индия(III) и галлия(III) в уксусной кислоте по схеме:



Синтезированы и структурно охарактеризованы методом РСА новые ацетат-мостиковые комплексы:



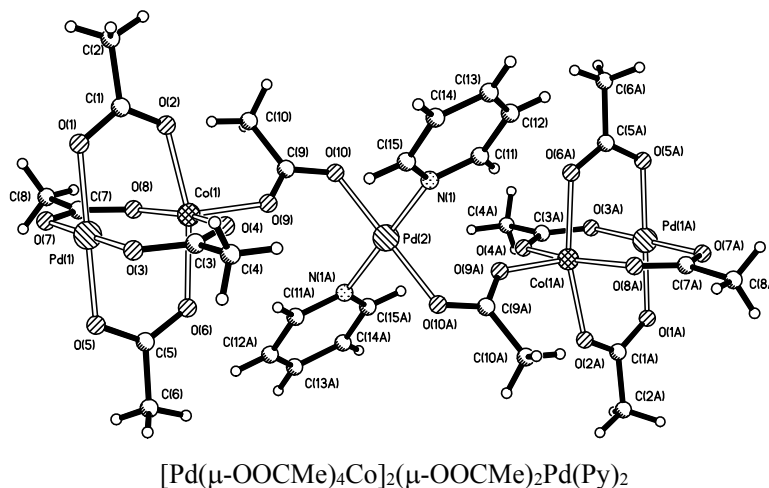
$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{HOOCMe})_4$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$)



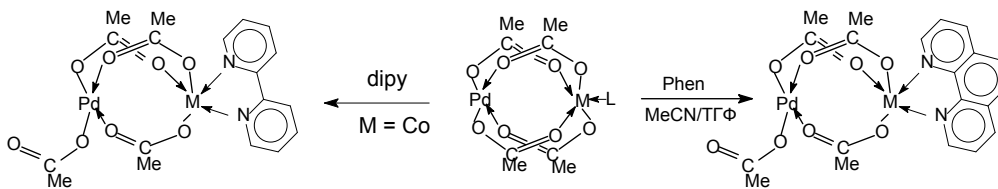
$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$ ($M = \text{Zn, Co, Mn, Ni}$)

3.2. Особенности взаимодействия гетерометаллических комплексов палладия с N-донорными основаниями.

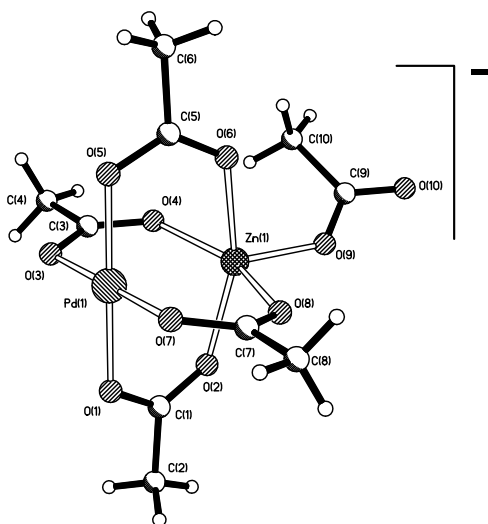
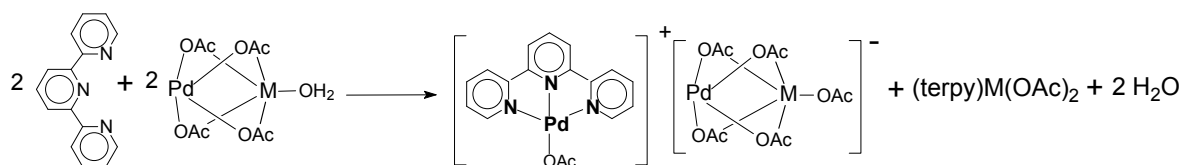
Изучены реакции карбоксилатных комплексов, содержащих 3d-металлы, с N-основаниями – пиридином, 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином, терпиридином и азобензолом. При взаимодействии комплекса $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}(\text{MeCN})$ с пиридином получен пятиядерный комплекс $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$:



При реакции 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина с биядерными комплексами $\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) сохраняется биядерная структура:



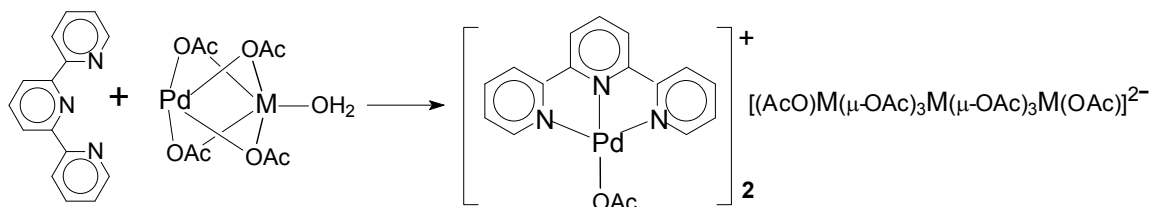
В случае использования в качестве реагента тридентатного N-донора терпиридина с комплексами $\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) происходит частичное разрушение исходных комплексов-«фонариков», и освобожденные ацетатные группы присоединяются к атому дополнительного металла с образованием катион-анионного комплекса $[(\text{terpy})\text{PdOOCMe}]^+[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OOCMe})]^-$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$),



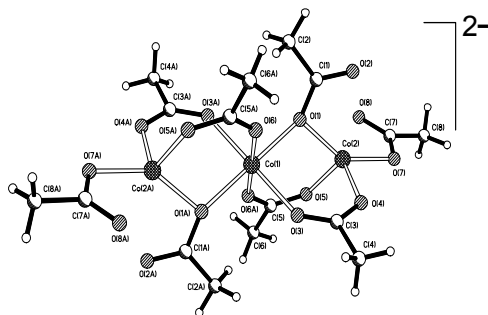
$\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_4\text{MOAc}]^-$ (M = Zn, Ni)

в анионном фрагменте которого окружение атома дополнительного металла завершено концевой ацетатной группой. В случае нечетно-электронных атомов кобальта и марганца действие терпиридина приводит к полному разрушению структуры исходного «китайского фонарика» с образованием палладийсодержащего катиона и трехъядерных карбоксилатных анионов

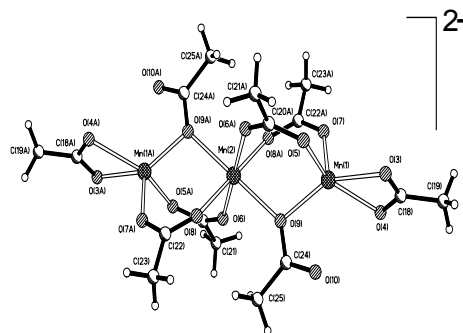
дополнительного металла $[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]^+_2 [(\text{OOCMe})\text{M}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{M}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{M}(\text{OOCMe})]^{2-}$ (M = Co, Mn):



Атомы кобальта(II) и марганца(II) в соответствующих анионах связаны попарно тремя мостиковыми ацетатными группами, причем, в отличие от кобальтосодержащего аниона, в марганецсодержащем анионе терминальные ацетатные группы координированы с марганцем бидентатно.

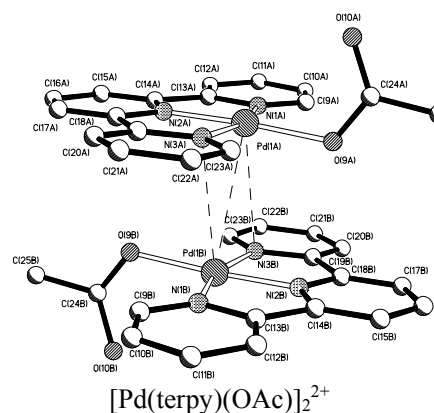


$[(\text{OOCMe})\text{Co}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Co}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Co}(\text{OOCMe})]^{2-}$



$[(\text{OOCMe})\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Mn}(\text{OOCMe})]^{2-}$

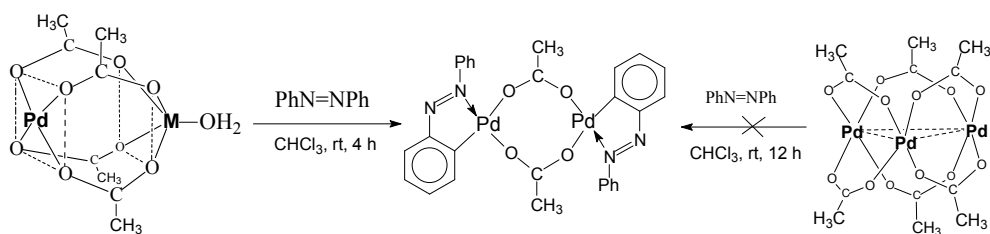
В этих анионах наблюдаются достаточно большие расстояния М...М (Co...Co 3.4156(7) и Mn...Mn 3.5657(9) Å). В однозарядных катионах атомы палладия имеют довольно короткие контакты Pd...Pd и Pd...N (M=Co, Pd...Pd 3.3582(9); M=Mn, Pd...Pd 3.3294(9) Å), причем в кристалле катионы связаны попарно, образуя необычный стопочный дикатион.



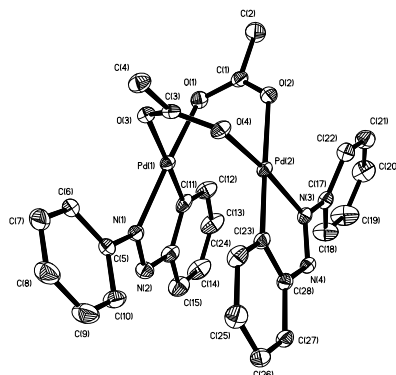
$[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{OAc})]_2^{2+}$

Таким образом, направление реакции биметаллических карбоксилатов Pd^{II} с N-донорными основаниями зависит от природы дополнительного металла, донорной способности и дентатности лиганда, приводя либо к образованию пяти- или трехъядерных комплексов, либо к частичному или полному разрушению структуры исходного «китайского фонарика».

При взаимодействии биметаллических карбоксилатов палладия PdM(μ-OOCMe)₄(OH₂) (M = Ni, Co, Mn) с *транс*-азобензолом образуется гомометаллический биядерный комплекс (PhN=NC₆H₄)₂Pd₂(μ-OOCMe)₂ в качестве единственного Pd-содержащего продукта реакции с выходом 90–94 %:

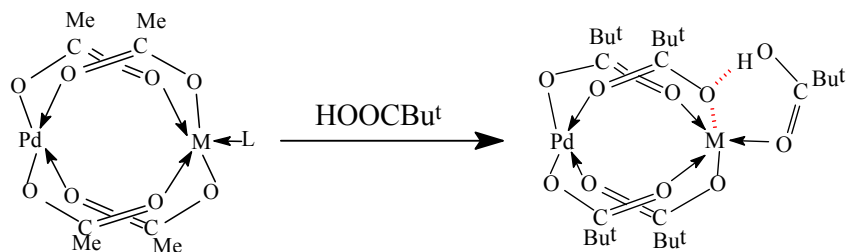


Дополнительный металл не образует азотсодержащих продуктов реакции, а превращается в соответствующий ацетат. Атомы Pd^{II} имеют типичное плоско-квадратное окружение из атомов кислорода ацетатных групп и атомов азота и углерода *орто*-металлированного азобензольного лиганда.



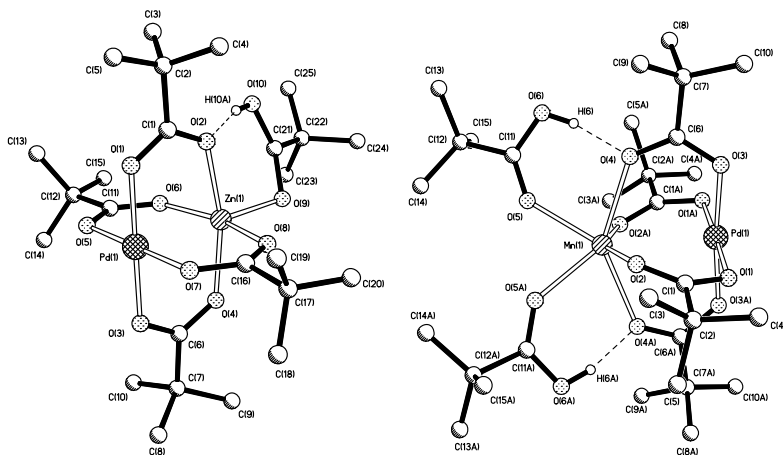
(PhN=NC₆H₄)₂Pd₂(μ-OOCMe)₂

3.3.1. Обмен мостиковых ацетатных лигандов в биядерных комплексах. С помощью обмена ацетатных лигандов в гетероядерных комплексах PdCo(μ-OOCMe)₄(OH₂), PdZn(μ-OOCMe)₄(OH₂), PdNi(μ-OOCMe)₄(OH₂), PdMn(μ-OOCMe)₄(OH₂) на другие карбоксилатные лиганды удается достичь весьма высокой растворимости комплексов в малополярных и неполярных органических растворителях, что упрощает процедуру нанесения комплекса-предшественника на носитель. Эта реакция легко протекает при взаимодействии ацетатных комплексов с триметилюксусной (пивалиновой) кислотой Bu^tCOOH. Независимо от природы дополнительного металла все ацетатные комплексы легко обменивают мостиковые ацетат-анионы на пивалатные анионы при нагревании даже с небольшим избытком пивалиновой кислоты в бензоле (60 °C),



превращаясь в соответствующие гетеробиметаллические комплексы Pd(μ -OOCBu^t)₄M(HOOCBu^t) с четырьмя пивалатными мостиками.

Строение полученных комплексов, также как и в случае гетерометаллических ацетатов, определяется не только структурообразующими свойствами атома Pd^{II}, но и природой дополнительного металла. Так, в случае цинка(II), кобальта(II) и никеля(II) удалось получить изоструктурные гетеробиметаллические комплексы-«фонарики» PdM(μ -OOCBu^t)₄(HOOCBu^t) (M = Zn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}), в которых аналогично соответствующим гетерометаллическим ацетатам имеется весьма короткое расстояние металл–металл (2.5687(9) Å, 2.4651(7) Å, 2.5377(9) Å), значительно меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов палладия(II) и дополнительного металла.

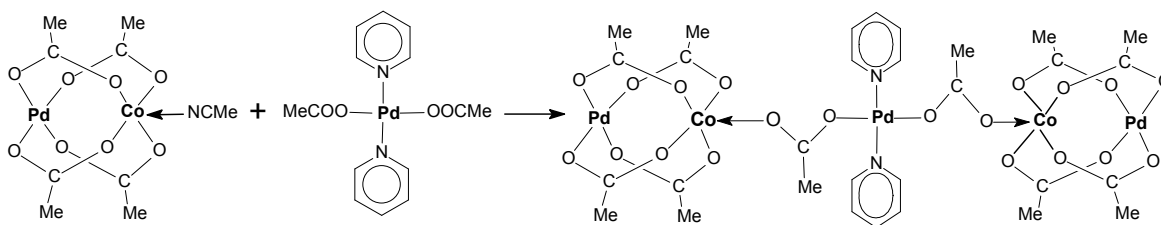


PdZn(μ -OOCBu^t)₄(HOOCBu^t) и PdMn(μ -OOCBu^t)₄(HOOCBu^t)₂

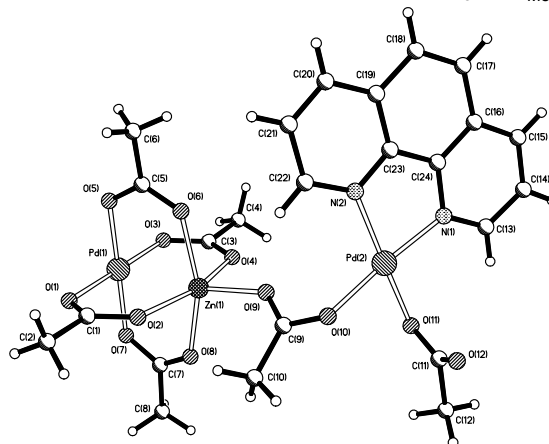
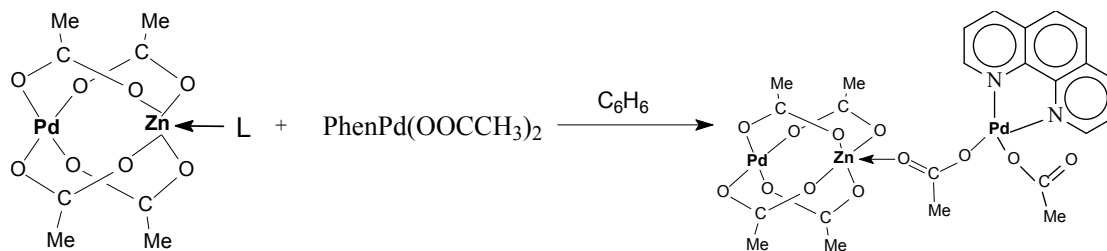
В случае гетерометаллического ацетатного комплекса с марганцем(II) эта реакция позволила получить биядерный комплекс PdMn(μ -OOCBu^t)₄(HOOCBu^t)₂ с двумя дополнительными молекулами пивалиновой кислоты, координированными в аксиальной позиции у атома марганца (расстояние Pd \cdots Mn 2.8544(8) Å).

3.3.2 Синтез пятиядерных и триядерных комплексов.

Предложен альтернативный метод синтеза пятиядерных комплексов палладия путем "сборки" из моноядерного комплекса $\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCMe})_2$ и биядерных гетерометаллических комплексов с 3d-металлами по схеме



Этот метод обеспечивает более высокий выход целевого комплекса и открывает возможность использования нейтральных комплексов палладия с азотсодержащими лигандами и терминальными карбоксилатными лигандами в качестве структурных фрагментов для синтеза трехъядерных гетерометаллических структур исходя из моноядерного и биядерного комплексов по схеме

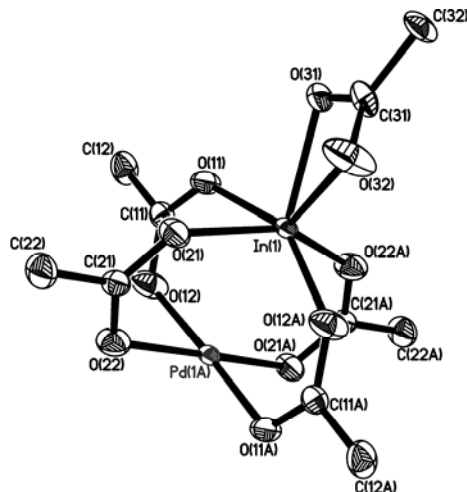


$\text{PdZn}(\mu\text{-OAc})_4(\mu\text{-OAc})\text{Pd}(\text{Phen})(\eta\text{-OAc})$

По данным РСА расстояние $\text{Pd}\cdots\text{Zn}$ во фрагменте «фонарике» практически не изменилось по сравнению с исходным комплексом ($2.598(3)$ Å против $2.5754(12)$ Å). Координационное окружение второго атома палладия –

плоско-квадратное, состоящее из двух атомов азота бидентатно координированного фенантролина (Pd-N 1.955(13) - 2.002(14) Å) и атома О концевой ацетатной группы (Pd2-O10 2.016(10) Å). Длина связи между атомом цинка и атомом кислорода мостиковой ацетатной группы несколько меньше (Zn1 O9 1.966(11) Å).

3.4. Новые карбоксилатные комплексы палладия с Al, Ga, In: изучение методами квантовой химии. Для целей металлокомплексного катализа представляют интерес комплексы палладия(II) с карбоксилатами трехвалентных непереходных металлов, из которых в литературе был описан лишь комплекс с ацетатом таллия(III) Pd(μ -O₂CMe)₄Tl(O₂CMe). В настоящей работе получены ранее не известные ацетат-мостиковые комплексы палладия(II) с ацетатами алюминия(III), галлия(III) и индия(III). Комплекс с Al(III) оказался крайне неустойчивым гидролитически, а достаточно стабильные комплексы с галлием(III) и индием(III) получены с хорошим выходом и структура кристаллического комплекса Pd(μ -O₂CMe)₄In(O₂CMe) установлена методом РСА.



Структура молекулы PdIn(CH₃COO)₅ по данным РСА

С целью выяснения природы связи и электронного строения этих комплексов нами выполнены квантово-химические расчеты биметаллических комплексов PdM(CH₃COO)₅ (M = In, Ga, Al) методом функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным потенциалом PBE1PBE в SDD-базисе и трёхпараметрическим обменно-

корреляционным потенциалом B3LYP в базисе CEP-121G с использованием программного комплекса Gaussian-03. Расчеты проводили с полной оптимизацией всех геометрических параметров без ограничений на симметрию молекул. Найденные значения межатомных расстояний (Табл. 1) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными в пределах обычного завышения расстояний металл-металл при расчетах в SDD и CEP-121G базисах.

Таблица 1. Оптимизированная геометрия и разница в энергиях (ккал/моль) низко- и высокоспинового состояний (ΔE_{ls}) комплексов $\text{PdM}(\text{CH}_3\text{COO})_5$.

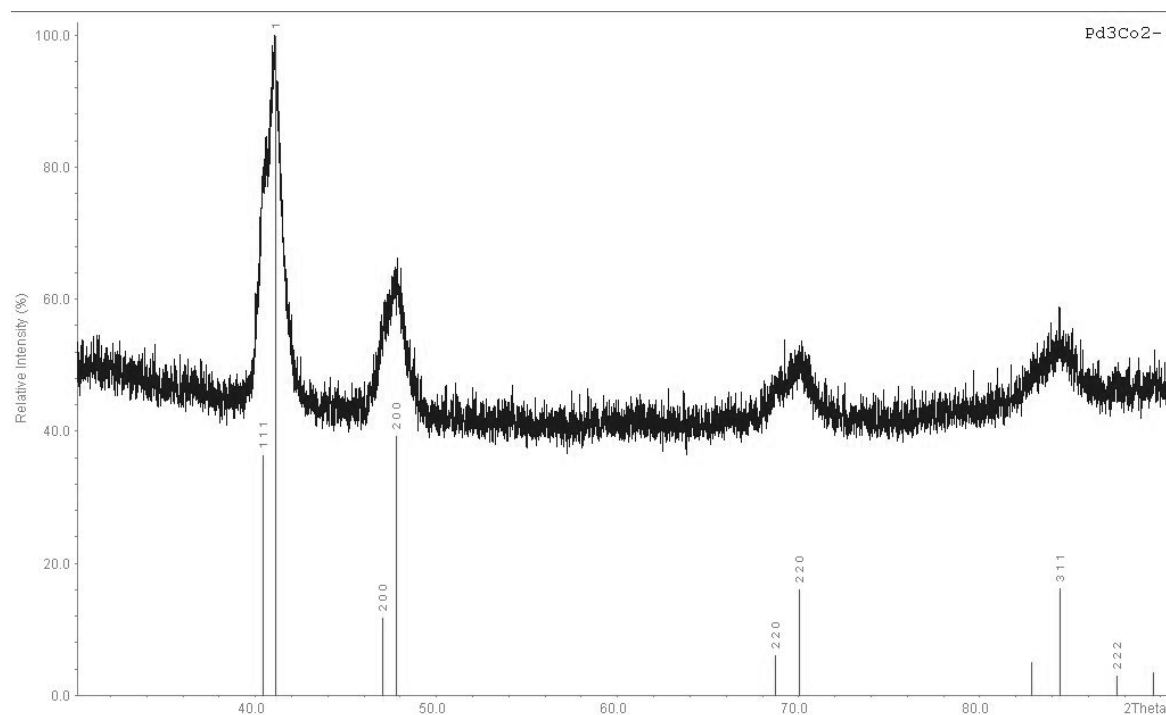
Комплекс	спин. сост.	Потенциал, базис	ΔE_{ls}	R(Pd-M)	R(Pd-O _k)	R(M-O _k)	Оптимизир. конформация
$\text{PdAl}(\text{OAc})_5$	s	B3LYP CEP-121G		2.863	2.051- 2.053	1.924- 1.931	ЛК
$\text{PdAl}(\text{OAc})_5$	s	PBE1PBE SDD		2.814	2.018- 2.020	1.914- 1.921	ЛК
$\text{PdAl}(\text{OAc})_5$	s	PBE1PBE SDD	- 25.1	2.960	2.004- 2.042	1.894- 1.996	ХК
$\text{PdAl}(\text{OAc})_5$	t	PBE1PBE SDD		3.113	2.109- 2.317	1.895- 1.929	ХК
$\text{PdGa}(\text{OAc})_5$	s	B3LYP CEP-121G	- 31.4	2.812	2.046- 2.047	1.995- 2.006	ЛК
$\text{PdGa}(\text{OAc})_5$	t	B3LYP CEP-121G		3.239	2.141- 2.179	1.952- 1.985	ЛК
$\text{PdGa}(\text{OAc})_5$	s	PBE1PBE SDD		2.787	2.014- 2.016	2.007- 2.017	ЛК
$\text{PdIn}(\text{OAc})_5$	s	B3LYP CEP-121G		2.973	2.041- 2.045	2.212- 2.222	ЛК
$\text{PdIn}(\text{OAc})_5$	s	PBE1PBE SDD		2.976	2.016- 2.019	2.119- 2.128	ХК
$\text{PdIn}(\text{OAc})_5$		Данные PCA		2.7438	1.995(3) 2.119(4)	2.061(4) 2.200(3)	ХК

Полученные результаты показали, что при оптимизации геометрии комплекса $\text{PdIn}(\text{CH}_3\text{COO})_5$ структура с хелатной конформацией (ХК) аксиального ацетатного лиганда реализуется даже в том случае, когда исходную матрицу задавали для линейной конформации (ЛК) аксиальной ацетатной группы. Этот вывод хорошо согласуется с найденной экспериментально (PCA) не часто встречающейся в координационной химии конформацией ацетатной группы.

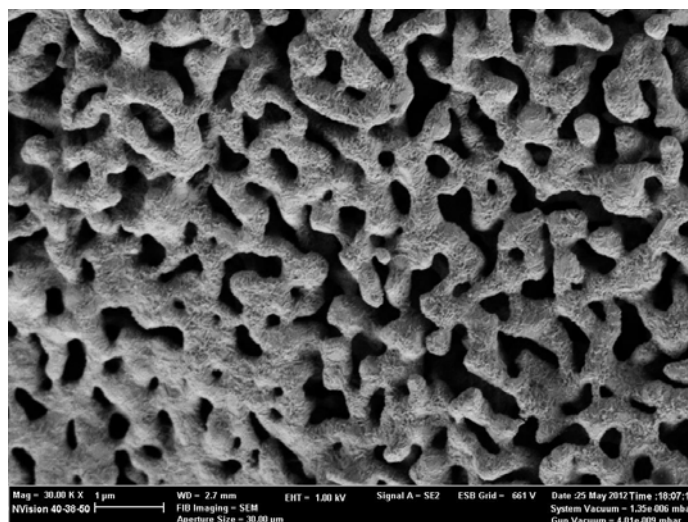
Расчеты геометрии аналогичных молекул $\text{PdM}(\text{CH}_3\text{COO})_5$, M = Ga и Al показали, что в случае Ga оптимизация исходной хелатной и линейной

структур всегда приводит к линейной конформации. Для комплекса Al при оптимизации сохраняется заданная исходная конформация. Для комплексов Ga и Al комплексов синглетное состояние энергетически значительно выгоднее триплетного (–31.4 и –25.1 ккал/моль).

3.5. Термические превращения биметаллических карбоксилатных комплексов. Методами РФА (рентгенофазового анализа), ДТА-ТГ (дифференциального термического анализа – термогравиметрии), растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии изучены твердые и газообразные продукты термических превращений пятиядерных комплексов $Pd_3M_2(C_5H_5N)_2(OOCR)_{10}$ ($M = Co, Ni, Mn$) в восстановительной атмосфере и высоком вакууме, проведен анализ газообразных и твердофазных продуктов термолиза, а также зависимость состава этих продуктов от природы дополнительного металла в сравнении с продуктами термолиза моноядерного комплекса $Pd(C_5H_5N)_2(OOCMe)_2$.



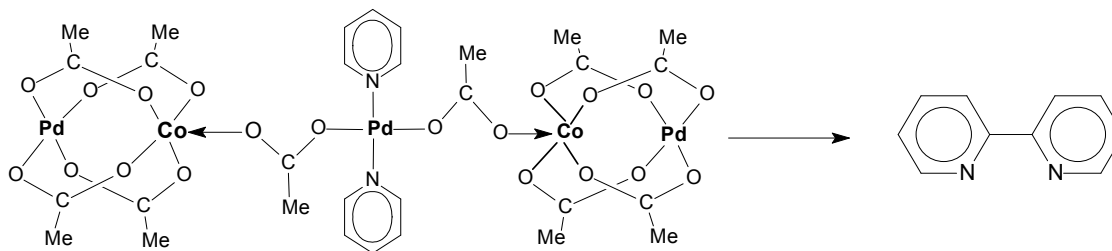
Дифрактограмма твердого продукта восстановительного термолиза комплекса $Pd(\mu-OOCMe)_4Co_2(\mu-OOCMe)_2Pd(Py)_2$



Растровая микрофотография твердого продукта восстановительного термолиза комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ (увеличение $\times 10000$)

Установлено, что при восстановительном термолизе комплексов $\text{Pd}_3\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_{10}$ образуются биметаллические наночастицы состава $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ ($\text{M} = \text{Co}$), Pd_3Ni и $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ ($\text{M} = \text{Ni}$), а в случае $\text{M} = \text{Mn}$ биметаллическая фаза не обнаружена, а найдены лишь фазы металлического Pd и Mn_3O_4 .

Анализ газообразных продуктов термолиза методом масс-спектрометрии (прямой ввод твердого образца, $30\text{--}250^\circ\text{C}$, скорость нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$) позволил обнаружить необычную реакцию – внутримолекулярную конденсацию двух молекул пиридина с образованием 2,2'-дипиридина при термораспаде комплексов $\text{Pd}_3\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCR})_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) в высоком вакууме.



Максимальный выход 2,2'-дипиридина (11.5 %) достигается при разложении превращениях комплекса $\text{Pd}_3\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCCH}_3)_{10}$, тогда как при термораспаде моноядерного комплекса $\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCCH}_3)_2$ в аналогичных условиях выход дипиридина составляет менее 1 %.

3.6. Образование биядерного катиона ацетата палладия.

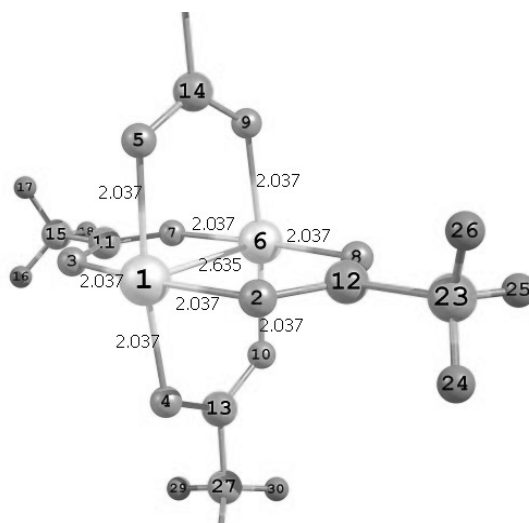
При масс-спектрометрическом исследовании продуктов термического разложения комплекса *транс*-(Py)₂Pd(OOCC₂H₅)₂ впервые, по характерному изотопному распределению для биядерных кластеров палладия, удалось обнаружить необычный димерный катион тетраацетата дипалладия [Pd₂(μ-OCOMe)₄]⁺.

В связи с этим методом функционала плотности DFT в базе 6-31G*/SDD с использованием программного комплекса Gaussian-03 изучено геометрическое и электронное строение тетракарбоксилатных димеров [Pd₂(μ-OCOMe)₄]ⁿ⁺ (n=0,1). Расчеты проводили с полной оптимизацией всех геометрических параметров без ограничений на симметрию комплексов. Как оказалось, энергетически более выгодным для обоих биядерных комплексов – нейтрального Pd₂(μ-OCOMe)₄ и катиона [Pd₂(μ-OCOMe)₄]⁺ является низкоспиновое состояние – синглетное и дублетное соответственно (Табл. 2).

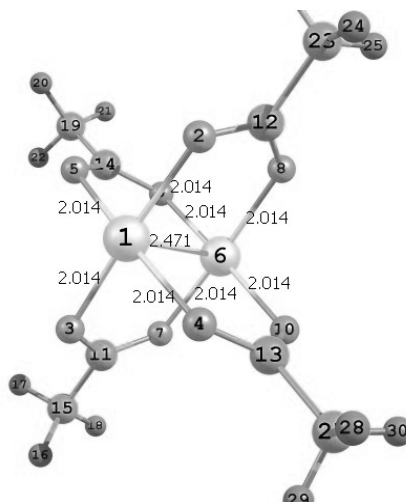
Таблица 2. Равновесная геометрия и разность энергий низко- и высокоспиновых состояний (ΔE_{l-h}) комплексов [Pd₂(μ-OCOMe)₄]ⁿ⁺ (n=0, 1)

Комплекс	Спин. состояние.	Полная энергия	ΔE _{l-h} , ккал/моль	R _{Pd-Pd}	R _{Pd-O}
Pd ₂ (μ-OCOMe) ₄	синглет	1168.6961	9.4	2.634	2.037
	триплет	1168.6811		2.517	2.011
[Pd ₂ (μ-OCOMe) ₄] ⁺	дублет	1168.4165	34.1	2.471	2.014
	квартет	1168.3621		2.563	2.012

Расчет показал значительное укорочение межатомного расстояния R_{Pd-Pd} в основном низкоспиновом состоянии обоих комплексов.



$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$

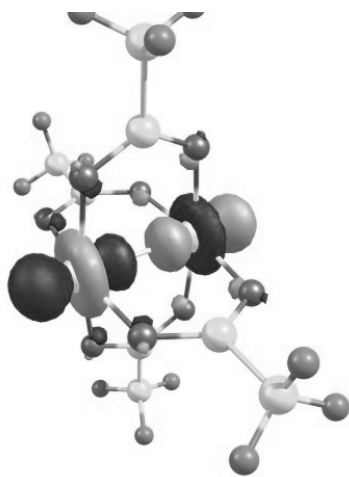


$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$

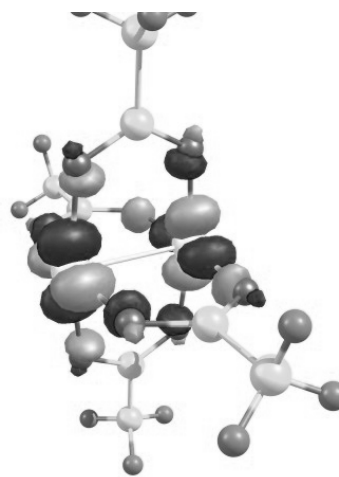
Оптимизированная геометрия в базисе 6-31G*/SDD для $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^{n+}$ ($n=0, 1$)

в низкоспиновом состоянии

Анализ характера граничных МО показал, что наблюдаемое изменение $R_{\text{Pd-Pd}}$ является закономерным.



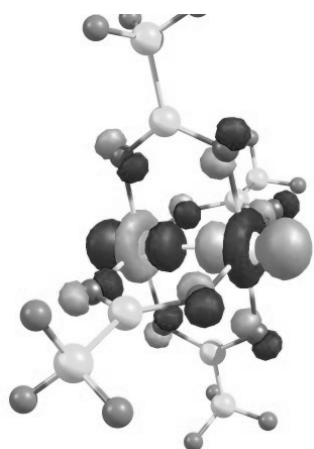
$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$ HOMO



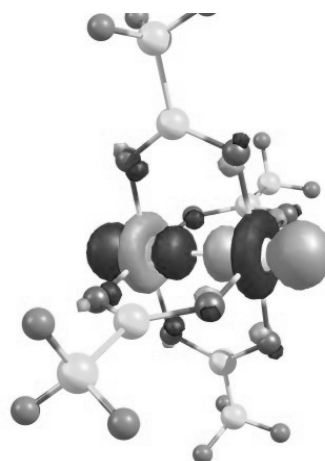
$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$ LUMO

Структура граничных МО для синглетного состояния молекулы $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$

В синглетном состоянии $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$ на верхней заполненной сильно разрыхляющей МО находятся два электрона, что и определяет большое межатомное расстояния $R_{\text{Pd-Pd}}$. Удаление одного электрона с этой орбитали (её β -компонента становится незаполненной) приводит к укорочению межатомного расстояния $R_{\text{Pd-Pd}}$, что позволяет предположить в рамках схемы «металлических МО» Коттона в $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$ образование связи Pd-Pd с порядком 0.5.



$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$ НОМО (α -МО 80)



$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$ LUMO (β -МО 80)

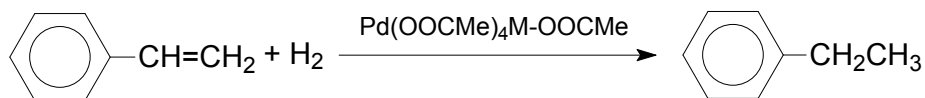
Структура граничных МО для дублетного состояния катиона $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$

NBO анализ подтвердил возможность образования связи Pd–Pd порядка 0.5 в катионе $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$ как в дублетном, так и в квартетном состоянии в молекулярном фрагменте ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Pd}_2$): 3.BD Pd(1)–Pd(6) и 2.BD Pd(1)–Pd(6) соответственно.

3.7. Каталитические свойства гетерометаллических комплексов. Ранее в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН было обнаружено, что гетерометаллический комплекс $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$, (нанесенный на Al_2O_3) проявляет высокую каталитическую активность и селективность в гетерогенно-каталитическом гидрировании ацетилена в этилен в газовой фазе. В настоящей работе впервые обнаружено, что синтезированные гетерометаллические комплексы палладия(II) проявляют активность в жидкофазном гомогенном катализе.

Как известно, гомоядерный комплекс ацетат палладия(II) $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ легко восстанавливается в хлороформе, уксусной кислоте, диметилформамиде и др. растворителях газообразным водородом до металла, на поверхности которого медленно идет гетерогенно-каталитическое гидрирование, однако в отсутствие носителя такие катализаторы нестабильны, малоактивны и плохо воспроизводимы. В настоящей работе впервые обнаружено, что синтезированные

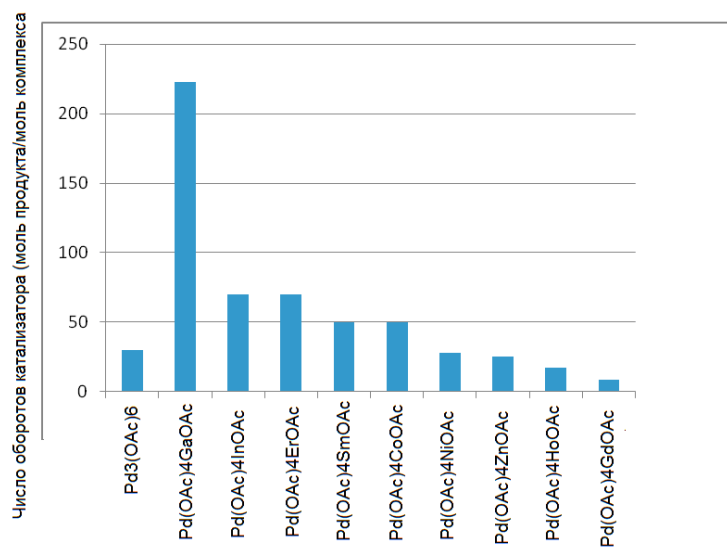
гетероядерные комплексы проявляют значительную и стабильную активность в жидкофазном гомогенно-каталитическом гидрировании стирола в растворе ДМФА.



M = Co, Ni, Ga, In, Zn, Sm, Eu, Ho, Gd

Как оказалось, раствор гетероядерного комплекса в ДМФА, в который заранее добавлен стирол, не восстанавливается газообразным водородом до металла, и в растворе протекает приведенная выше гомогенно-каталитическая реакция. При этом в растворе вплоть до полного исчерпания стирола не появляется даже следов металлического палладия, раствор остается гомогенными и не меняет своей окраски. Однако после практически полного исчерпания исходного реагента раствор быстро чернеет и палладий(II) восстанавливается до металла.

Наиболее высокая каталитическая активность в этой реакции обнаружена в случае комплексов $\text{PdGa}(\text{OOCMe})_5$, $\text{PdIn}(\text{OOCMe})_5$, $\text{PdCo}(\text{OOCMe})_5$, $\text{PdSm}(\text{OOCBu}^t)_5$ и $\text{PdEr}(\text{OOCMe})_5$, причем комплекс с галлием(III) оказался



почти втрое активнее ближайших соседей по ряду активности.

Методом UV-Vis спектрофотометрии обнаружено, что при растворении в ДМФА гетероядерные комплексы быстро диссоциируют на гомоядерные

комплексы палладия(II) и дополнительного металла. Таким образом, можно предположить, что за наблюдаемую каталитическую активность в реакции гидрирования стирола ответственен ранее не известный и пока не изученный гомоядерный комплекс палладия с ДМФА лигандами, тогда как гетероядерный комплекс в действительности является источником, поставляющим в реакционную систему каталитически активную форму палладия.

Основные результаты и выводы

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы различными методами, включая метод РСА 29 гетерометаллических карбоксилатных комплекса палладия(II) с переходными (Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}), пост-переходными (In^{III} , Ga^{III}) и щелочноземельными (Ca^{II} , Sr^{II} , Ba^{II}) металлами, изучены их реакции с N- и O-основаниями, термические превращения и каталитические свойства и методами квантовой химии изучено строение новых биметаллических комплексов.

2. Найдена новая реакция – внутримолекулярное окислительное дегидросочетание пиридина с образованием 2,2'-дипиридина при термолизе комплексов $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2(\text{Py})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$; $\text{OOCMe} = \text{CH}_3\text{COO}, (\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$).

3. Разработан синтез ранее не известных ацетат-мостиковых комплексов палладия(II) с ацетатами алюминия(III), галлия(III) и индия(III); геометрическая и электронная структура кристаллического комплекса $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{In}(\text{OOCMe})$ установлена методом РСА и исследована методами квантовой химии.

4. Методом масс-спектрометрии впервые обнаружен в газовой фазе биядерный катион $\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCMe})_4^+$, квантово-химический анализ которого показал наличие связи Pd–Pd порядка 0.5.

5. Установлено, что 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин координируются к атому дополнительного металла в комплексах $\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{L}$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) без разрушения биметаллической структуры. В отличие от этого, реакция с пиридином приводит к

образованию пятиядерных комплексов $[\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$. Направление реакции с тридентатным донором – терпиридином зависит от природы гетерометалла: в случае $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$, исходный гетерометаллический «фонарик» полностью распадается на мооядерные комплексы, а из комплексов с гетерометаллами $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ формируется необычный гетероядерный анион $[\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})]^-$.

6. Методом восстановительного термолиза гетерометаллических комплексов $\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) получены и охарактеризованы данными РФА и РЭМ новые палладийсодержащие биметаллические наночастицы состава $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$, $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$, $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$, $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ и Pd_3Ni .

7. Впервые обнаружено, что синтезированные гетерометаллические комплексы палладия(II) проявляют значительную и стабильную активность в жидкофазном гомогенно-каталитическом гидрировании стирола в растворе ДМФА.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Dobrokhotova Z.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–alkaline-earth tetraacetate-bridged lantern complexes $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{HOOCMe})_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): synthesis, crystal structure and thermal redox transformations // *Mendeleev Comm.*, 2007, № 5, P. 261–263.
2. Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Two-way synthesis of a double-lantern heterobimetallic complex $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$ // *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, V. 10, P. 948–951.
3. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Гетерометаллические биядерные карбоксилаты металлов на основе палладия – новый путь к смешанно-металлическим наноматериалам // *Вестник МИТХТ*, 2007, Т. 2, № 3, С. 10–21.

4. Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Moiseev I.I. Competition between 3d metals(II) and palladium(II) in the reaction of heterobimetallic complexes $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) with azobenzene // *Inorganic Chemistry Comm.*, 2009, V. 12, 454–456.
5. Абхалимов Е.В., Соловов Р.Д., Ершов Б.Г., Козицына Н.Ю., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н. Наночастицы PdAg_2 в водном растворе: получение, характеристика и каталитические свойства // *Коллоидный журнал*, 2012, Т. 74, С. 435-440.
6. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., **Yakushev I.A.**, Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterometallic palladium carboxylate complexes with 3d and 4f elements // V Всероссийская конференция по химии кластеров и полиядерных соединений «Кластеры –2006», Астрахань, 2006, с. 48-49.
7. **Якушев И.А.**, Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Реакции гетеробиметаллических карбоксилатов палладия(II) с N-донорными лигандами // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, г. Одесса, 4-7 сентября 2007г., р. 767.
8. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., **Якушев И.А.**, Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Гетерометаллические карбоксилаты палладия – от молекулярных комплексов к каталитически активным материалам // IV Семинар «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» 13–16 апреля, 2010 г. пос. Листвянка, Иркутской обл., С. 13-14.
9. **Якушев И.А.**, Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Реакции гетеробиметаллических карбоксилатов палладия (II), содержащих 3d-переходные металлы, с N, O-основаниями // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», г. Новосибирск, 17-22 июня 2012, с. 137.
10. **Yakushev I.A.**, Kozitsyna N.Yu., Kondratyeva O.N., Nefedov S.E., Ivanov V.K., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Mixed-Metal Palladium(II) Complexes: a Way from Heterometallic Carboxylates to Bimetallic Nanoparticles // 3 International Conference Nanomaterials: Application & Properties '2013. Sept. 16-21, 2013. Proc. NAP 2013 vol. 2.

11. Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Синтез и термические превращения гетерометаллических комплексов Pd(II) с 3d-металлами // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 7-12 октября 2013, Красноярск, стр. 72.

12. Козицына Н.Ю., Якушев И.А., Нефедов С.Е., Долгушин Ф.М., Гехман А.Е. Биметаллические комплексы палладия (II): синтез, термические превращения и каталитические свойства // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 6-10 октября 2014, Казань, стр. 373.