

На правах рукописи

АХМАДУЛЛИНА НАИЛЯ САЙФУЛЛОВНА

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)
С АЦЕТАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II})
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ (Ce^{III} , Nd^{III}) МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009

**Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Варгафтик Михаил Натанович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Каляев Олег Леонидович

доктор химических наук,
профессор
Кокунов Юрий Васильевич

Ведущая организация: **Московская государственная
академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова
(МГАТХТ)**

**Защита диссертации состоится 27 октября 2009 года в 11 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Учреждении
Российской Академии Наук Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва,
Ленинский проспект, д.31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.
Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru.**

Автореферат разослан "24" сентября 2009 года

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

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Развитие химии и технологии наноразмерных кластеров в значительной мере зависит от прогресса в понимании законов, управляющих синтезом таких соединений, их структурой и стабильностью. В последние десятилетия достигнуты большие успехи в изучении монометаллических кластеров. Нанокластеры и наночастицы, в состав которых входят атомы двух и более разных металлов, изучены значительно слабее. В этой связи большой научный и практический интерес представляют координационные соединения палладия с переходными и редкоземельными металлами как сами по себе, так и в качестве исходных соединений для получения би- и полиметаллических катализаторов и наноматериалов. До недавнего времени литературные данные о таких комплексах были ограничены соединениями с галогенидными, гидроксильными и/или органическими N- и P-донорными лигандами, присутствие которых существенно осложняет процедуру приготовления полиметаллических наноматериалов. Недавно в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН разработан новый синтетический подход и получена широкая серия ранее неизвестных карбоксилатных комплексов палладия(II) с переходными, щелочноземельными и редкоземельными металлами, имеющих общий структурный мотив $[Pd(\mu-OOCR)_4M]$ типа «китайского фонарика». Перспективность этих соединений обусловлена тем, что их восстановительный термолиз позволяет получать наноразмерные биметаллические материалы и/или интерметаллиды.

В связи с появлением этого нового класса координационных соединений палладия возникла необходимость изучить кинетику и механизм реакций, приводящих к превращению исходного трехъядерного комплекса палладия(II) в гетеробиметаллические комплексы. Во всех этих комплексах обнаружено необычно короткое расстояние между атомами $Pd^{II}-M^{II,III}$ (2.4–2.6 Å), близкое к сумме ковалентных, но существенно меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. В связи с этим представляло интерес изучить методами квантовой химии электронное строение этих комплексов и выяснить, какую роль играет и вообще имеется ли в подобных гетерометаллических комплексах связь металл–металл.

Цель настоящей работы. Исследование кинетики и механизма реакций ацетата палладия(II) с ацетатами переходных (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и редкоземельных (Ce^{III} , Nd^{III}) металлов, изучение структуры

гетерометаллических комплексов, образующихся в результате этих реакций, а также изучение электронного строения и характера связи между атомами палладия и дополнительного металла в комплексах палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами.

Научная новизна и практическая значимость

- Впервые обнаружено, что для осуществления синтеза гетеробиметаллических комплексов палладия(II) с ацетатами 3d- и 4f-металлов необходимо наличие в реакционной среде (уксусная кислота) нуклеофильных реагентов, наиболее эффективными из которых являются вода и ацетонитрил; в отсутствие этих добавок реакция протекает крайне медленно или вообще не идет.

- В результате исследования кинетики реакций ацетата палладия(II) с ацетатами переходных (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и редкоземельных (Ce^{III} , Nd^{III}) металлов в уксусной кислоте, содержащей дозированные количества воды и ацетонитрила, сделан вывод, что ключевую роль в механизме этих реакций играет активация исходного кинетически инертного трехъядерного комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ путем нуклеофильной атаки молекулами H_2O или MeCN , приводящей к разрыву по крайней мере одного ацетатного мостика в молекуле ацетата палладия(II).

- Установлено, что в результате реакции ацетата палладия(II) с ацетатами двухвалентных 3d-металлов в уксусной кислоте, содержащей дозированные количества воды, образуются 1D полимерные комплексы $\{\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{HOOCMe})_2\}_n$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$, Co^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} , Zn^{II}), построенные из гетеробиядерных фрагментов $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]$ и соединенные между собой Н-связанными молекулами H_2O и MeCOOH .

- Обнаружено, что реакция ацетата палладия(II) с ацетатами неодима(III) и церия(III) в уксусной кислоте, содержащей дозированные количества воды, позволяет получать широкий набор комплексов различного состава и строения: $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}]_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{HOOCMe})_4$, $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}]_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{OH}_2)_4$, $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{HOOCMe})_2(\text{OH}_2)_2]^+[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Pd}]^-$ и $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{OOCMe})_4]_2[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2\text{Pd}_4\text{CeO}_8$, в зависимости от содержания воды и условий кристаллизации.

- Квантово-механическим DFT-анализом геометрического и электронного строения серии гетеробиядерных комплексов $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}\text{L}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$,

Ni^{II} , Cu^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , $\text{L} = \text{OH}_2$, NCMe) и их формиатных аналогов показано, что необычно короткое межатомное расстояние $\text{Pd}\cdots\text{M}$ обусловлено только стягивающим эффектом карбоксилатных мостиков, а не связью металл–металл. Прямое электронное взаимодействие $\text{Pd}\text{--}\text{M}$ становится возможным после удаления электронов с разрыхляющих орбиталей и образования окисленных комплексов типа $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{III}}\text{L}$.

Полученные результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области синтеза полиметаллических координационных соединений, наноразмерных кластеров и наноматериалов, в том числе би- и полиметаллических катализаторов.

На защиту выносятся :

- результаты по исследованию кинетики и механизма реакции образования гетеробиметаллических комплексов палладия(II) с ацетатами переходных (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}) и редкоземельных (Ce^{III} , Nd^{III}) металлов;
- результаты по изучению характера связи между атомами палладия(II) и переходных металлов (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Fe^{II}) в гетеробиметаллических карбоксилатных комплексах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XXIII и XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Одесса, 2007 г.; г. Санкт-Петербург, 2009 г.), 38^{ой} Международной конференции по координационной химии (г. Иерусалим, Израиль, 2008 г.), XI Международной конференции для молодых ученых (г. Эссен, Германия, 2009 г.), III Молодежной конференции ИОХ РАН (г. Москва, 2009 г.) и VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Казань, 2009 г.). Работа отмечена второй премией на конкурсе научных сотрудников ИОНХ РАН (г. Москва, 2008 г.), а также поддержана грантами РФФИ (проекты №№ 06-03-32578, 08-03-01063, 09-03-00514 и 09-03-12114), Президента РФ по поддержке ведущих научных школ России (НШ-1733.2008.3) и Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ и функциональных материалов».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи, из них 3 рекомендованных перечнем ВАК и 7 тезисов докладов на научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии. Работа изложена на 109 страницах

печатного текста и содержит 4 схемы, 36 рисунков и 5 таблиц. Список цитируемой литературы включает 128 наименований.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований по кинетике, механизму и синтезу гетерометаллических комплексов, обработка и анализ полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

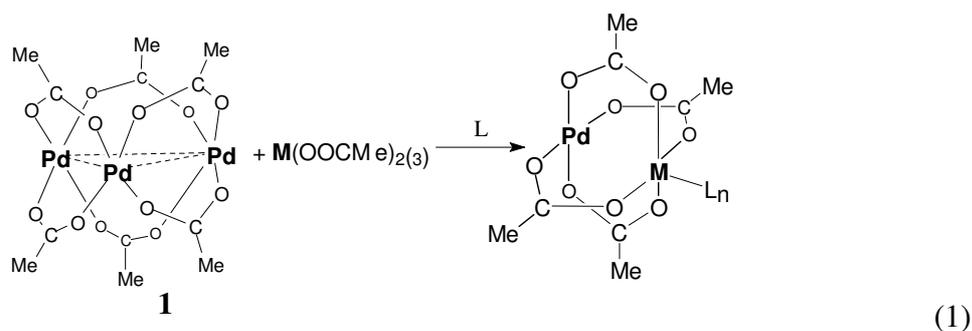
Во **введении** обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В **литературном обзоре** (глава 1) обсуждается кинетика и возможные механизмы реакций с участием комплексов палладия(II); особенности строения карбоксилатных комплексов палладия со связью металл–металл и гетерометаллических палладийсодержащих соединений. В **экспериментальной части**¹ (глава 2) приведены оригинальные методики синтеза соединений. ЭСП растворов регистрировали на спектрофотометре Cary 50. Рентгенодифракционный эксперимент выполнен на дифрактометрах Bruker Smart 1000 CCD и Enraf Nonius CAD 4. Элементный состав определяли на C,H,N-анализаторе Carlo Erba. ИК-спектры поглощения комплексов регистрировали на спектрофотометрах Specord M-80 и Nicolet Nexus в таблетках KBr и/или вазелиновом масле. Методом ГЖХ на хроматомасс-спектрометре Agilent 5973 определяли концентрацию добавляемых компонентов. Квантово-химические расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным потенциалом B3LYP.

3. Обсуждение результатов

Гетеробиметаллические комплексы палладия(II) могут быть получены с высоким (до 95%) выходом при взаимодействии ацетата палладия(II) с двухвалентными 3d-переходными, трехвалентными 4f-редкоземельными, двухвалентными 4s- и 6s-щелочноземельными металлами в уксусной кислоте.

¹ Автор благодарит д.х.н., проф. С.Е. Нефедова (ИОНХ РАН) и к.х.н. Н.Ю. Козицыну (ИОНХ РАН) за помощь в экспериментах по синтезу и рентгеноструктурному исследованию комплексов; к.х.н. Н.В. Черкашину (ИОНХ РАН) за помощь в проведении кинетических опытов; к.х.н. И.П. Столярова (ИОНХ РАН) за выполнение элементного анализа комплексов; асп. А.А. Маркова (ИОНХ РАН) за помощь в выполнении квантово-химических расчетов и к.т.н. Е.В. Фатюшину (ИОНХ РАН) за выполнение анализа растворов методом хроматомасс-спектрометрии.

В опытах, проведенных с целью оптимизации условий синтеза этих комплексов, мы обнаружили, что в среде тщательно обезвоженной уксусной кислоты, содержащей менее 0.01 масс. % воды, реакция ацетата палладия(II) с ацетатами двухвалентных переходных и трехвалентных редкоземельных металлов идет крайне медленно, и для препаративного синтеза необходимо, чтобы в реакционной среде присутствовала вода в количествах свыше 0.05–0.1 масс. %.



M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}; L_n = OH₂, NCMe, HOOCMe;
M = Nd^{III}, Sm^{III}, Eu^{III}; L_n = OOCMe⁻, OH₂, THF;
M = Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}; L_n = (HOOCMe)₄.

В связи с этим в настоящей работе изучена кинетика реакции ацетата палладия(II) Pd₃(μ-OOCMe)₆ (**1**) с ацетатами 3d-металлов – никеля(II) Ni(OOCMe)₂ (**2**), кобальта(II) Co(OOCMe)₂ (**3**), меди(II) Cu(OOCMe)₂ (**4**); и ацетатами 4f-металлов – неодима(III) Nd(OOCMe)₃ (**5**) и церия(III) Ce(OOCMe)₃ (**6**) в уксусной кислоте, содержащей дозированные добавки нуклеофилов – H₂O, CH₃CN и тетрагидрофурана.

3.1. Кинетика и механизм формирования гетерометаллических комплексов палладия(II) с 3d-металлами

Реакция (1) сопровождается изменением окраски растворов, и за ней удобно следить по электронному спектру поглощения. По мере протекания реакции появляется и возрастает во времени интенсивная полоса поглощения, принадлежащая гетерометаллическому комплексу. Новые полосы, зарегистрированные после завершения реакции, почти совпадают по положению и интенсивности с полосами в спектрах растворов в уксусной кислоте гетерометаллических комплексов: Pd(μ-OOCMe)₄Ni(OH₂)(HOOCMe)₂ (**7**), Pd(μ-OOCMe)₄Co(OH₂)(HOOCMe)₂ (**8**), Pd(μ-OOCMe)₄Cu(OH₂)(HOOCMe)₂ (**9**), выделенных в качестве конечных продуктов реакции в тех же условиях.

Выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера для растворов комплексов **7–9** в концентрационном интервале 1×10⁻⁴ – 5×10⁻³ моль/л и отсутствие

поглощения исходными комплексами **1–4** в рабочей области позволяет предположить, что реакция необратима и ее конечными продуктами являются гетерометаллические комплексы **7–9**. Наличие изобестических точек при $\lambda = 385$ нм (для PdNi комплекса), $\lambda = 397$ нм (для PdCo комплекса), $\lambda = 415, 515, 797$ нм (для PdCu комплекса) (рис. 1) и отсутствие поглощения ацетатами дополнительных металлов **2–4** указывают на то, что концентрация образующихся в ходе реакции интермедиатов пренебрежимо мала.

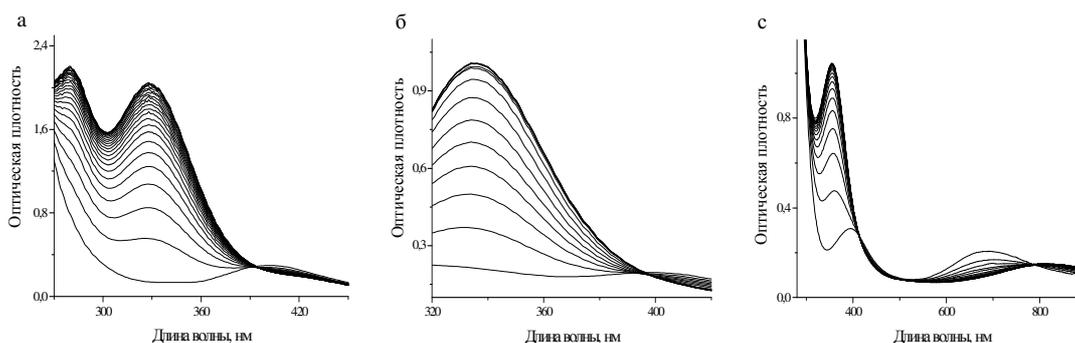


Рис. 1. Электронные спектры поглощения реакционных растворов $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Ni}^{\text{II}}$ (а), $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Co}^{\text{II}}$ (б), $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{II}}$ (с) (80°C), зарегистрированных через каждые 10 мин.

Построенные по этим данным кривые накопления комплексов **7–9** имеют экспоненциальную форму вплоть до $\sim 60\text{--}80\%$ конверсии в случае комплекса с никелем и $\sim 90\%$ для комплексов с кобальтом и медью (рис. 2). При более высоких конверсиях кривые накопления продуктов носят более сложный характер (рис. 2а), поэтому мы ограничились на первом этапе анализом начального периода реакции.

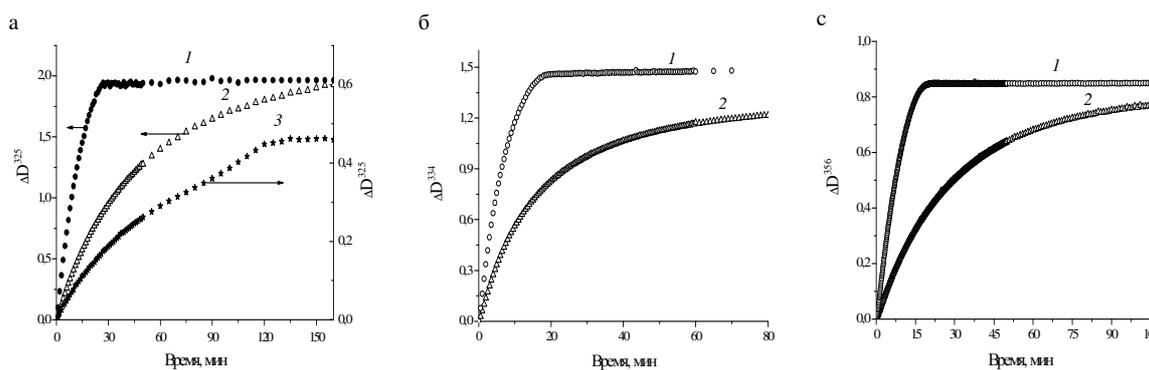


Рис. 2. Типичные кинетические кривые реакции между $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Ni}^{\text{II}}$ (а), $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Co}^{\text{II}}$ (б), $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{II}}$ (с) при 80°C .

Полученные данные показали, что при постоянных концентрациях воды и комплексов **2–4** начальная скорость реакции возрастает пропорционально концентрации ацетата палладия(II) (рис. 3):

$$r_0 = dD^\lambda/dt, w_0 = r_0/\Delta\varepsilon = k_1 [1]. \quad (2)$$

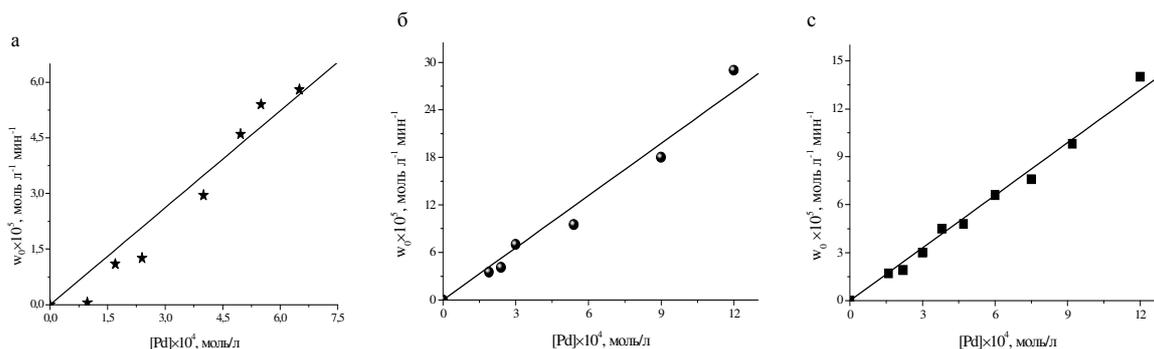


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции $w = r_0/\varepsilon_\lambda$ при 80°C от начальной концентрации $[\text{Pd}^{\text{II}}]$: а – реакция $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Ni}^{\text{II}}$, б – реакция $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Co}^{\text{II}}$, с – реакция $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{II}}$.

Начальная скорость реакции линейно возрастает и с увеличением концентрации добавленной воды (в интервале $0.04\text{--}2.1$ моль/л) (рис. 4):

$$w_0 = r_0/\Delta\varepsilon = k_2 [\text{H}_2\text{O}]. \quad (3)$$

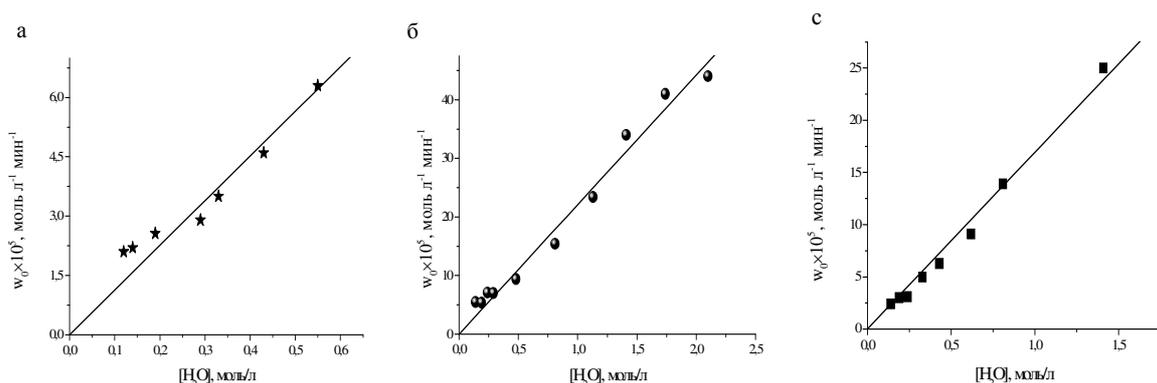


Рис. 4. Зависимость начальной скорости реакции $w_0 = r_0/\varepsilon_\lambda$ при 80°C от содержания H_2O : а – реакция $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Ni}^{\text{II}}$, б – реакция $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Co}^{\text{II}}$, с – реакция $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{II}}$.

При низком содержании воды наблюдается небольшое отклонение экспериментальных точек от сглаживающей прямой, что помимо низкой точности определения концентрации H_2O может быть также связано с наличием дополнительного медленного, не связанного с участием воды, маршрута реакции.

При постоянных концентрациях комплекса **1** и воды зависимость скорости реакции от концентрации дополнительных металлов описывается кривой с насыщением, которая хорошо спрямляется в координатах уравнения Михаэлиса-Ментен (рис. 5).

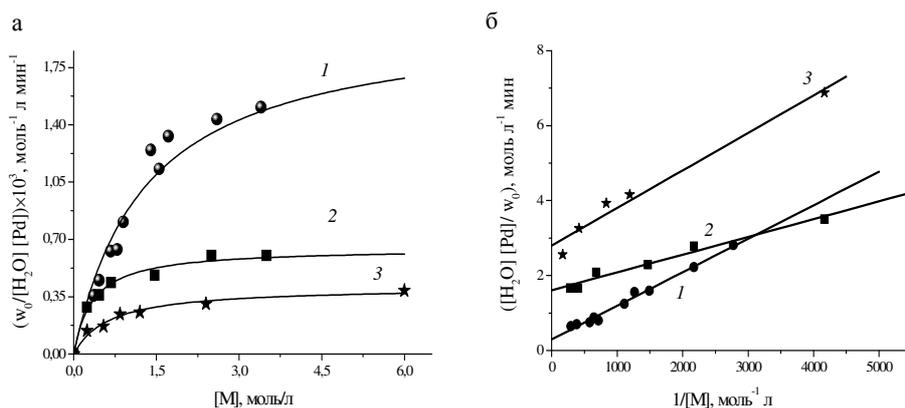


Рис. 5. Зависимость начальной скорости реакции при 80 °С от начальной концентрации комплексов 2–4 в прямых (а) и в координатах Михаэлиса - Ментен (б): а – 1 для кобальта, 2 для меди, 3 для никеля.

Учитывая уравнения (2) и (3), скорость реакции при 80 °С можно описать кинетическим уравнением

$$w_0 = k_{эфф} \frac{[1]_0 [M]_0 [H_2O]_0}{1 + \beta[M]_0}, \quad (4)$$

с коэффициентами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (4) для реакции (1) в присутствии добавок воды

3d-металл	$k_{эфф}$, $\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$	$\beta \times 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$
Ni	0.625 ± 0.05	2.8 ± 0.2
Co	1.00 ± 0.05	33.7 ± 2.0
Cu	2.50 ± 0.1	3.74 ± 0.2

Зависимость начальной скорости реакции от температуры в интервале от 50–80 °С подчиняется уравнению Аррениуса со следующими активационными параметрами: $E = 74.9 \pm 5$ кДж моль⁻¹, $A = 5.9 \times 10^9$ ($R^2 = 0.99$) (для PdNi); $E = 88.3 \pm 6$ кДж моль⁻¹, $A = 9.7 \times 10^{11}$ ($R^2 = 0.97$) (для PdCo); $E = 74.5 \pm 5$ кДж моль⁻¹, $A = 3.2 \times 10^9$ ($R^2 = 0.99$) (для PdCu).

Кинетику реакции (1) при более глубоких степенях превращения можно описать уравнением вида:

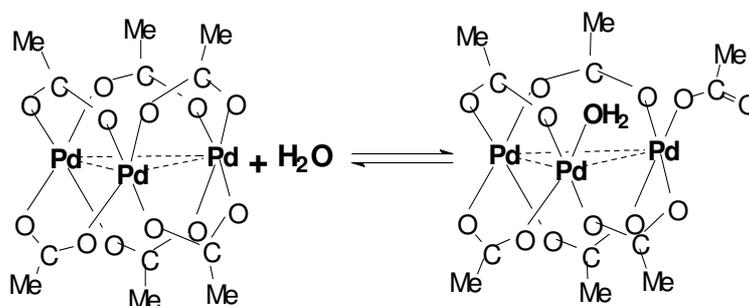
$$\Delta D^{325} = P_4(1 - \exp(-P_3 t)) + 1 - \exp(-P_1 t) - P_1 / (P_1 - P_2) (\exp(-P_1 t) - \exp(-P_2 t)) \quad (5)$$

с подгоночными параметрами P_1 – P_4 , химический смысл которых остается пока неясным.

Наблюдаемый сложный характер кинетических кривых при высоких степенях превращения требует сведений о состоянии исходных комплексов в растворе. Литературные данные о формах существования комплексов палладия(II) и 3d- металлов в неводных средах крайне ограничены. Такие сведения имеются лишь для двух участников реакции (1) – ацетата кобальта(II) и ацетата палладия(II).

Ацетат кобальта(II) находится в безводной уксусной кислоте в виде моноядерного октаэдрического комплекса состава $Co(OOCMe)_2(NOOCMe)_4$, а при добавлении воды координированные молекулы уксусной кислоты последовательно замещаются на лиганды OH_2 .

Трехъядерный ацетат палладия(II) сам по себе мало реакционноспособен, и для вступления в реакцию (1) требуется его активация. Методом 1H ЯМР было обнаружено [V.I. Vakhmutov, F.A. Cotton, et. al. // Dalton Trans., 2005], что в органических растворителях (хлороформ, бензол) по крайней мере один из ацетатных мостиков в молекуле $Pd_3(\mu-OOCMe)_6$ легко подвергается гидролитическому разрыву. При этом одна из шести ацетатных мостиковых групп становится монодентатным лигандом, а образовавшуюся координационную вакансию занимает молекула H_2O .



Можно было предположить, что и другие нуклеофильные реагенты способны облегчать вступление комплекса **1** в реакцию с ацетатами 3d-металлов. Проведенные опыты с добавлением ацетонитрила на примере реакции с ацетатом кобальта(II) (рис. ба) показали, что в отличие от реакции в присутствии воды кинетические кривые носят четкий моноэкспоненциальный характер, а скорость образования гетеробиядерного комплекса линейно возрастает при повышении концентрации MeCN.

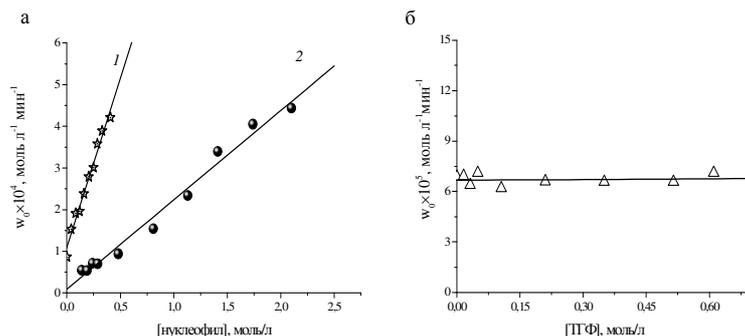
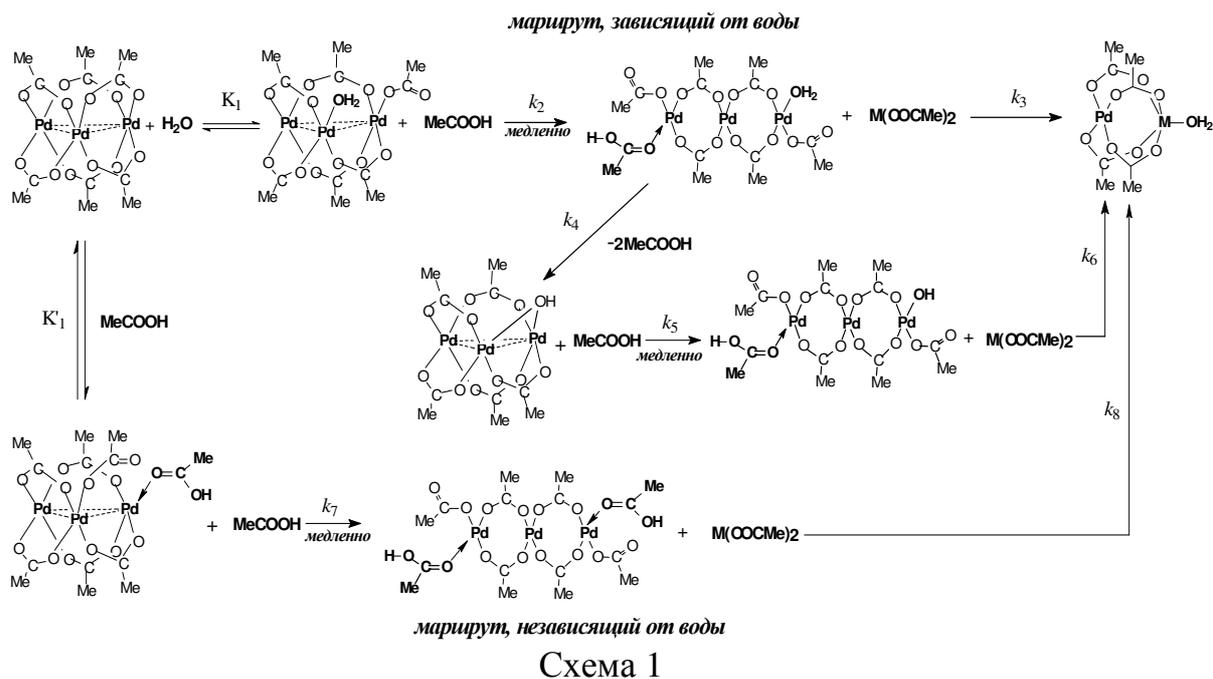


Рис. 6. Зависимость скорости реакции ацетата палладия **1** с ацетатом кобальта **3** от концентраций: (а) ацетонитрила (кривая 1), воды (кривая 2) при 80 °С и (б) ТГФ при 60 °С.

В присутствии ацетонитрила зависимость скорости реакции от концентрации ацетата 3d-металла уже не носит михаэлисовского характера, а становится линейной; при этом кинетическое уравнение значительно упрощается:

$$w_0 = k_{\text{эфф}} [\text{Pd}^{\text{II}}] [\text{Co}^{\text{II}}] [\text{MeCN}] \quad (6)$$

В отличие от ацетонитрила, добавки другого нуклеофила – тетрагидрофурана практически не влияют на скорость реакции (рис. 6б). Этот факт можно объяснить значительно бóльшим размером молекулы этого реагента по сравнению с молекулами H_2O и MeCN , так что нуклеофильная атака молекулы ТГФ на комплекс **1** оказывается неэффективной вследствие стерических затруднений.



Учитывая полученные кинетические данные и качественные наблюдения, можно предположить следующий механизм реакции в присутствии воды (схема 1). Согласно этой схеме реакция начинается с обратимого взаимодействия молекулы воды с комплексом $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ и образования первого, циклического интермедиата с небольшой константой равновесия K_1 . Следующая, более медленная стадия представляет собой раскрытие трехъядерного цикла с образованием второго, нециклического интермедиата, который быстро реагирует с комплексами **2**, **3** и **4** (вероятно, через раскрытую форму $(\text{MeCOO})_2\text{M-Pd}_3(\text{OOCMe})_6$) с образованием конечных гетероядерных комплексов **7–9**. Кроме того, учитывая отклонения экспериментальных точек при низком содержании воды, можно предположить наличие дополнительного маршрута, не зависящего от воды.

3.2. Кинетика и механизм формирования гетерометаллических комплексов палладия(II) с 4f-металлами

Реакция между комплексом палладия(II) и ацетатами РЗЭ приводит к распаду трехъядерной молекулярной системы $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ и появлению новой d–d полосы в области 340–360 нм (переход $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$), которая типична для моно- и биядерных фрагментов Pd^{II} и отсутствует в спектре трехъядерного комплекса. Комплексы Nd^{III} и Ce^{III} в данной области имеют только полосы низкой интенсивности, характерные для f–f(d) переходов. В спектрах (рис. 7), зарегистрированных в ходе реакции в уксусной кислоте с низким содержанием воды (0.03–0.05 М), имеются две изобестические точки (305 и 383 нм для реакции $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Nd}^{\text{III}}$; 304 и 385 нм для реакции $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Ce}^{\text{III}}$).

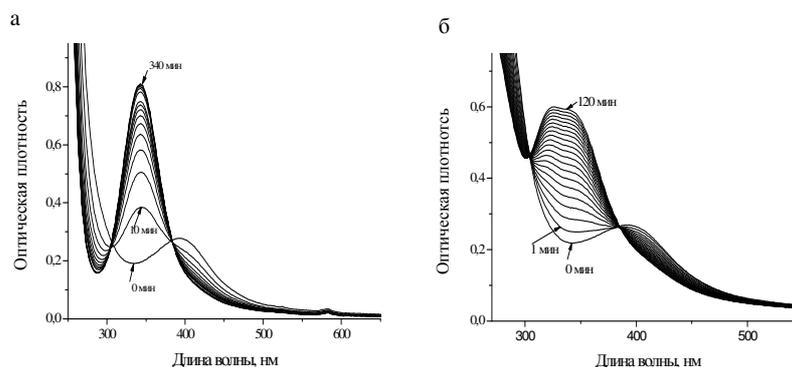


Рис. 7. Электронные спектры поглощения реакционных растворов при низком содержании воды в уксусной кислоте при 80 °С: а – реакция $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Nd}^{\text{III}}$, б – реакция $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Ce}^{\text{III}}$.

Реакция заметно ускоряется при увеличении содержания воды в растворителе (вплоть до 5 моль/л), и при этом изобестические точки

становятся размытыми. Кинетические кривые, записанные на длине волны 340 нм (для реакции $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Nd}^{\text{III}}$) и 343 нм (для реакции $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Ce}^{\text{III}}$), хорошо линеаризуются в полулогарифмических координатах, указывая на первый порядок реакции вплоть до практически 100 % конверсии (рис. 8).

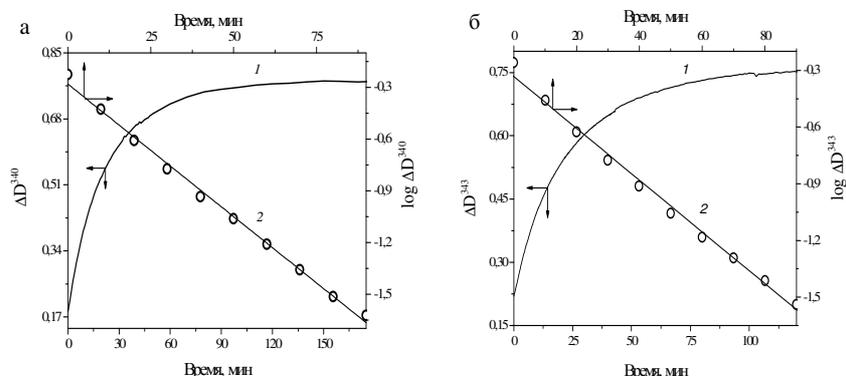


Рис. 8. Кинетические кривые реакции при 80 °С. а – реакция $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Nd}^{\text{III}}$, б – реакция $\text{Pd}^{\text{II}}+\text{Ce}^{\text{III}}$, 1 – кривая накопления продукта; 2 – полулогарифмическая анаморфоза.

Кинетические кривые для обеих реакций с участием ацетатов редкоземельных металлов имеют моноэкспоненциальную форму и отличаются друг от друга лишь тем, что наблюдаемая константа скорости k_1 для реакции с ацетатом церия(III) почти в три раза превышает величину k_1 для реакции с ацетатом неодима(III) в тех же условиях. Для обеих реакций константа скорости реакции k_1 линейно возрастает с увеличением содержания воды. Прямая линия на графике $k_1 - [\text{H}_2\text{O}]$ не проходит через начало координат, так что отрезок, отсекаемый на оси ординат, в пределах точности экспериментальных данных несколько отличается от нуля (рис. 9).

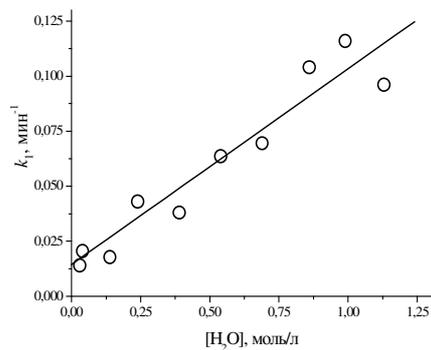
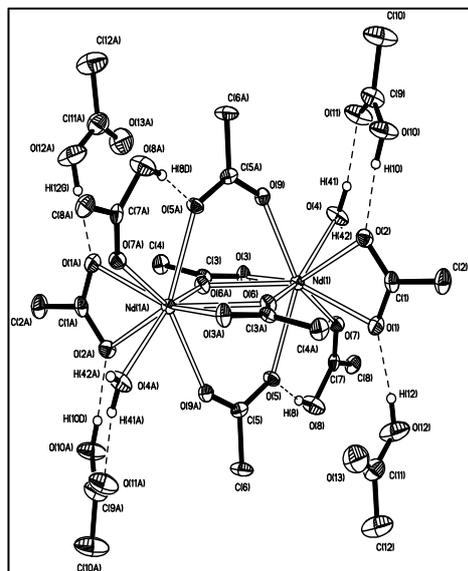


Рис. 9. Зависимость наблюдаемой константы скорости k_1 от концентрации воды для реакции ацетата палладия(II) с ацетатом Nd^{III} при 80 °С.

Этот факт можно было бы рассматривать как указание на наличие маршрута реакции без участия молекул H_2O . Однако для окончательного вывода необходимо учесть довольно низкую точность определения

содержания H_2O при малых (≤ 0.05 моль/л) концентрациях воды в уксусной кислоте, а также возможность поступления воды в реакцию систему в составе кристаллогидратов исходных солей неодима и церия при концентрации ацетатов Nd^{III} и Ce^{III} $\sim 10^{-3}$ моль/л.

Точное количество кристаллогидратной воды в исходных ацетатах неодима и церия трудно оценить, т.к. доступные продажные препараты этих солей содержат от 0.5 до 3–5 молекул кристаллизационной воды. В связи с этим мы изучили состав и структуру комплекса, получаемого из раствора продажного ацетата неодима(III) $\text{Nd}(\text{OOCMe})_3 \times 1.5 \text{H}_2\text{O}$ в уксусной кислоте, содержащей 0.083 % (0.04 М H_2O) воды.



Этот комплекс имеет состав $\text{Nd}_2(\mu\text{-OOCMe})_2(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{HOOCMe})_2(\text{OH}_2)_2 \times 4\text{HOOCMe}$ и содержит молекулы H_2O в качестве прочно координированных лигандов; поэтому маловероятно, что они легко отщепляются и переходят в раствор.

При варьировании начальных концентраций ацетата палладия и ацетатов редкоземельных металлов зависимость k_1 от $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ и $[\text{Ln}^{\text{III}}]$ имеет довольно сложный характер (рис. 10).

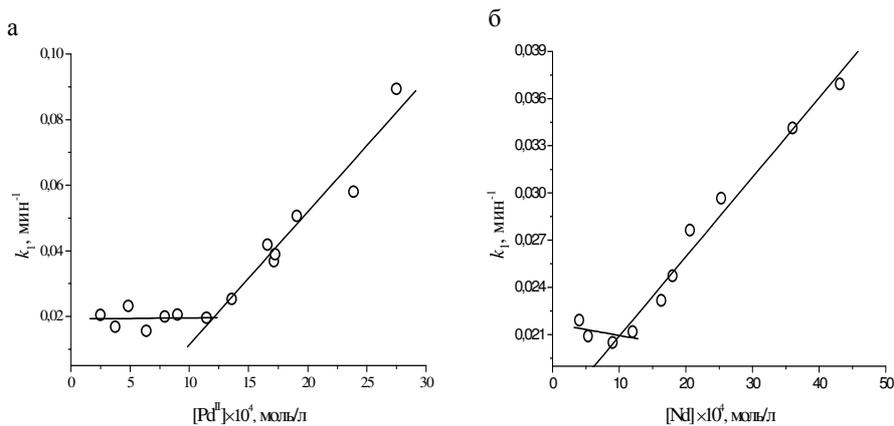


Рис. 10. Зависимость наблюдаемой константы скорости k_1 от начальных концентраций ацетата палладия(II) (а) и ацетата неодима(III) при 80 °С.

При низких начальных концентрациях $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ и постоянной концентрации $[\text{Nd}^{\text{III}}]$ наблюдаемая константа скорости k_1 не зависит от

концентрации **1**, так что реакция имеет первый порядок по комплексу палладия(II): $w = k_1[\text{Pd}^{\text{II}}]$. При более высоких концентрациях Pd^{II} величина k_1 линейно возрастает, и реакция имеет второй порядок по комплексу Pd^{II} : $w = k_1[\text{Pd}^{\text{II}}]^2$.

Такие же закономерности наблюдаются и при варьировании концентрации ацетата неодима(III). При низких концентрациях неодима(III) ($[\text{Nd}^{\text{III}}] \leq 10^{-3}$ моль/л) и постоянной концентрации Pd^{II} скорость реакции не зависит или даже слегка тормозится комплексом, а в области более высоких его концентраций почти линейно возрастает с увеличением концентрации ацетата неодима(III).

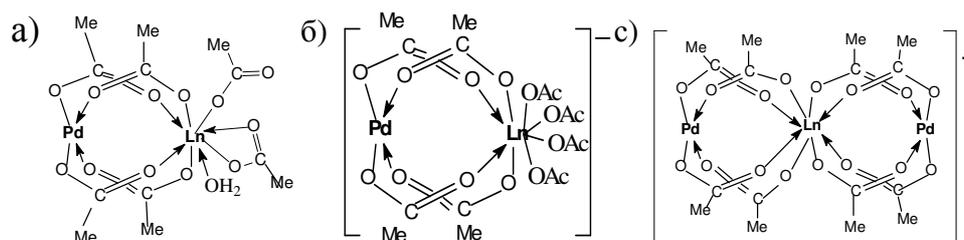
Сложность кинетики процесса и наблюдаемое размывание изобестических точек при увеличении содержания воды, по-видимому, указывает на то, что реакция приводит к образованию нескольких конечных продуктов с близкими электронными спектрами поглощения.

В связи с этим были выделены и структурно охарактеризованы некоторые конечные продукты реакции ацетата палладия(II) с ацетатами лантанидов. Так, в результате реакции ацетата палладия(II) с ацетатом неодима(III) в уксусной кислоте были получены биядерные комплексы $\text{Pd}_2\text{Nd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{THF})_2$ и $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Nd}(\text{OH}_2)(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})]_2 \times 2\text{HOOCMe}$.

В случае реакции с ацетатом церия(III) получены комплексы $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{OH}_2)_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})]_2 \times 2\text{HOOCMe} \times 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{HOOCMe})_2(\text{OH}_2)_2]^+ [\text{Pd}_2\text{Ce}(\mu\text{-OOCMe})_8]^-$ и $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{OOCMe})_4]_2 [\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2 \text{Pd}_4\text{CeO}_8$.

Сравнение электронных спектров поглощения растворов этих комплексов со спектрами соответствующих реакционных растворов показало их аналогию, однако не наблюдается точного совпадения ни по форме спектра, ни по значениям оптической плотности.

Все эти факты указывают на сложность реакции между ацетатом палладия(II) и ацетатами РЗЭ. Комплексы, которые удалось выделить в качестве конечных продуктов реакции, содержат два различных типа структурных единиц: гетеробиядерный «фонарик» (а), биядерный анион (б) и трехъядерный катион (с).



По-видимому, в зависимости от состава растворителя и соотношения реагентов реакция может протекать с участием различных интермедиатов и по различным маршрутам, приводя к конечным продуктам (схема 2) с близкими электронными спектрами поглощения.

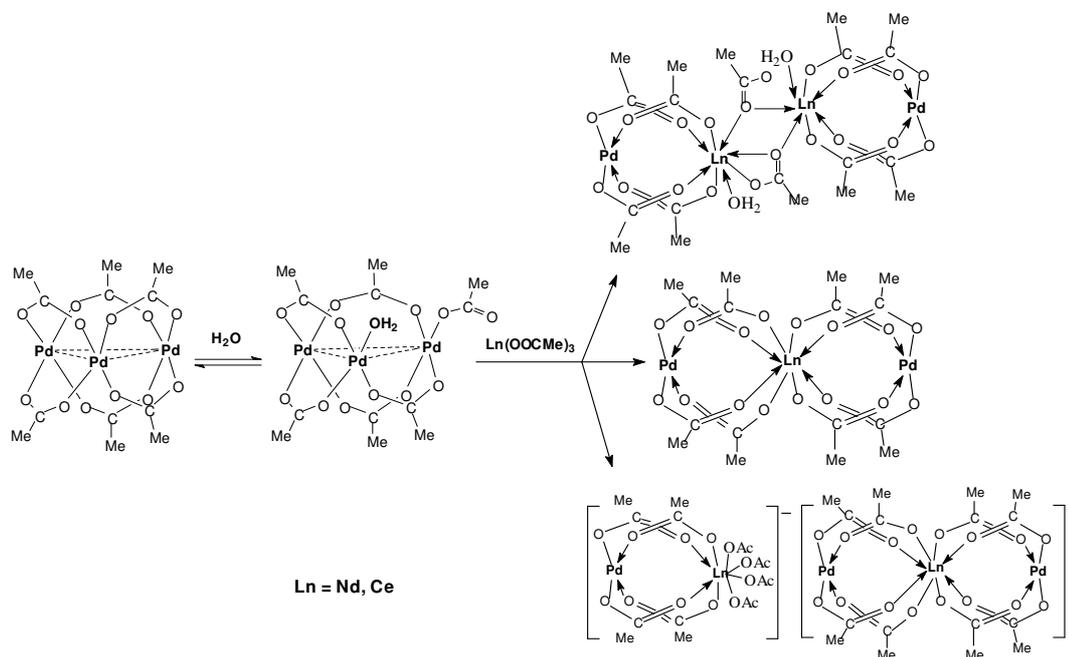
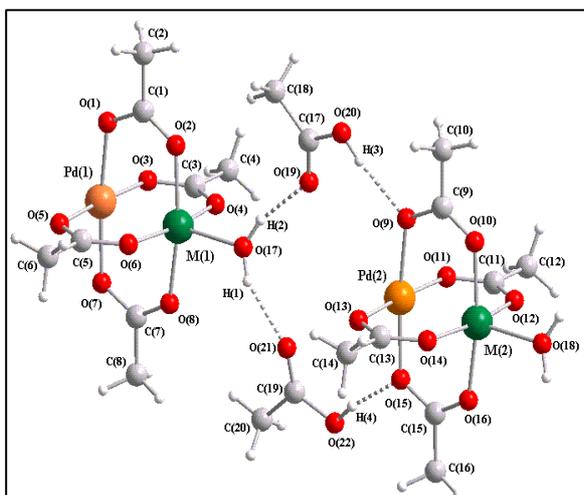


Схема 2

3.3. Структура гетерометаллических комплексов палладия(II) с 3d- и 4f-металлами

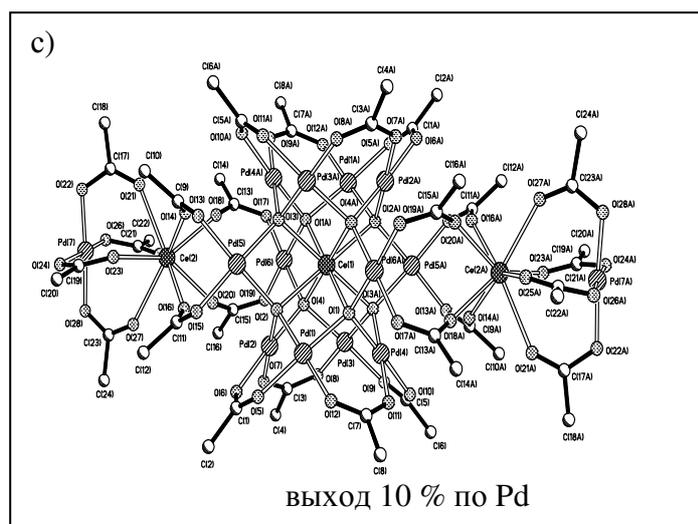
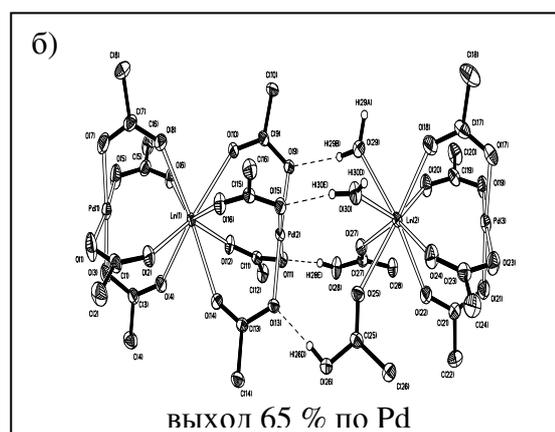
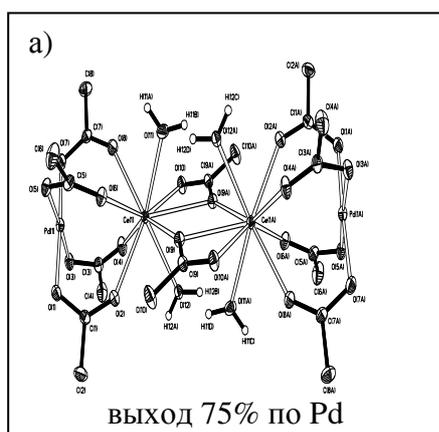


В результате взаимодействия ацетата Pd^{II} с двухвалентными 3d-металлами (Ni, Co, Cu, Mn, Zn) получены изоструктурные комплексы Pd(μ-OOCMe)₄M(OH₂)(HOOCMe)₂. Согласно данным РСА в таких кристаллах биядерные молекулы Pd(μ-OOCMe)₄M(OH₂) связаны двумя молекулами MeCOOH, которые

образуют короткие водородные связи с атомами О мостиковых ацетатных групп и атомами Н координированной молекулы H₂O, образуя довольно необычный линейный 1D полимер $\{Pd(\mu-OOCMe)_4M(OH_2)(\mu-HOOCMe)_2\}_n$. Кристаллические полимерные молекулы не имеют тесных контактов и удерживаются лишь за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Опыты по синтезу гетерометаллических комплексов палладия(II) с ацетатами трехвалентных лантанидов показали, что их состав и структура в значительной степени зависят от природы растворителя (уксусная кислота, вода, и др.) и условий кристаллизации.

В случае реакции с ацетатом церия(III) получены комплексы $[Pd(\mu-OOCMe)_4Ce(OH_2)_2(\mu,\eta^2-OOCMe)]_2 \times 2HOOCMe \times 6H_2O$ (а), $[Pd(\mu-OOCMe)_4Ce(HOOCMe)_2(OH_2)_2]^+ [Pd_2Ce(\mu-OOCMe)_8]^-$ (б) и $[Pd(\mu-OOCMe)_4Ce(OOCMe)_4]_2 [Pd(\mu-OOCMe)_4]_2 Pd_4CeO_8$ (с).



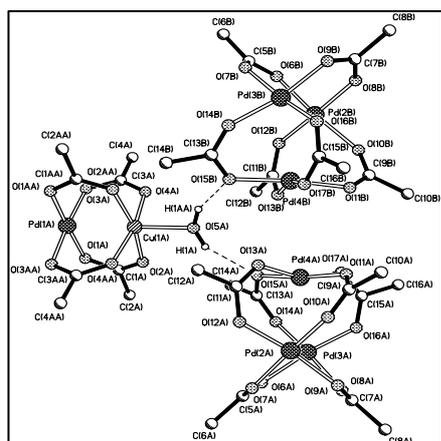
3.4. Природа химической связи в гетеробиметаллических комплексах палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами

Особенностью синтезированных гетерометаллических комплексов $Pd(\mu-OOCR)_4ML$ со структурой «китайского фонарика» является весьма

короткое расстояние между атомами палладия(II) и двухвалентного 3d-металла (Pd–M 2.46 – 2.58 Å), близкое к сумме ковалентных радиусов, но существенно меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

В связи с этим возникает вопрос: чем обусловлено необычно короткое расстояние Pd–M – связью металл–металл (плюс карбоксилатные мостики) или только карбоксилатными мостиками. В случае гомометаллических комплексов с фрагментом M_2^{n+} природа связи металл–металл хорошо изучена методами квантовой химии на основе предложенной Ф.А Коттоном схемы «металлических» молекулярных орбиталей.

Однако метод Коттона очень редко применяли при изучении гетерометаллических комплексов. В качестве довода в пользу наличия связи металл–металл часто используют наблюдаемое (по данным РСА) в гомоядерных комплексах соответствие между межатомным расстоянием металл–металл и порядком связи, хотя однозначные корреляции между ними не имеют строгого обоснования. В случае гетероядерных соединений справедливость такой корреляции вообще проблематична.



В настоящей работе был получен комплекс $Pd(\mu-OOCMe)_4Cu(OH_2) \times 2Pd_3(\mu-OOCMe)_6$ (**10**), кристалл которого содержит как гетеро-, так и гомометаллические фрагменты.

Для решения вопроса о причине короткого расстояния Pd...M и возможности образования связи металл–металл в гетерометаллическом фрагменте этого комплекса, а также в рассмотренных выше гетеробиядерных

комплексах были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) геометрического и электронного строения комплексов-«фонариков» $Pd^II M^II(\mu-OOCMe)_4L$ (M = Zn (**11**), Ni (**12**), Cu (**13**), Co (**14**), Fe (**15**)) с лигандами L = H₂O и HCN (последний моделирует MeCN) и их формиатных аналогов $Pd^II M^II(\mu-OOCH)_4L$ (M = Zn, Ni, Fe (соответственно **11a**, **12a** и **15a**)).

Расчеты геометрического и электронного строения гетерометаллических комплексов **11–15** (L = H₂O, HCN) показали, что для комплексов, содержащих Zn^{II} и Cu^{II}, энергетически более выгодными являются низкоспиновые состояния (синглетное для комплекса с Zn и

дублетное – с Cu), а для комплексов с Ni^{II} и Co^{II} – высокоспиновые состояния (триpletное и кватрлетное соответственно).

Полученные данные свидетельствует также о том, что для всех комплексов в основном состоянии энергетически более выгодны структуры, в которых лиганды OH₂ и NCH связаны не с атомом Pd, а с атомами дополнительных металлов M (Zn, Cu, Ni, Co).

NBO анализ для комплексов **11–15** показал, что у них нет связывающих натуральных орбиталей (НО) во фрагменте Pd–M. Отсутствие связи Pd–M подтверждает также разрыхляющий характер верхних заполненных МО. Граничные МО комплексов **11**, **12** и **15** показаны на рис. 11.

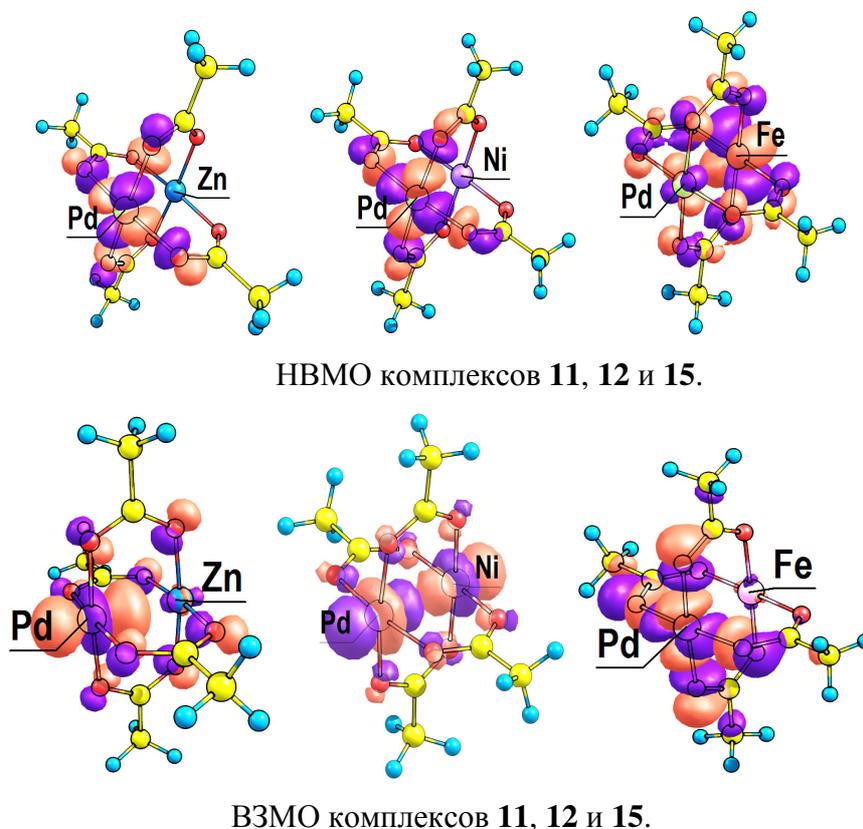
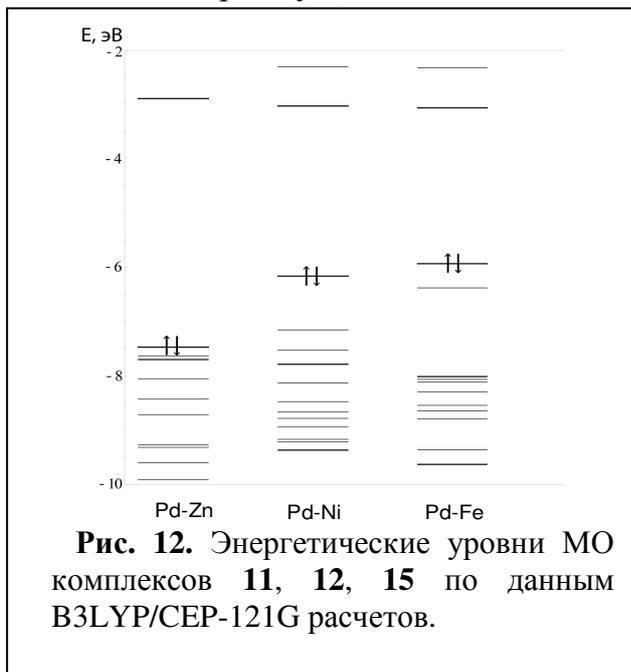


Рис. 11. Граничные МО комплексов **11**, **12** и **15** по данным V3LYP/CEP-121G расчетов.

Наиболее близкими к схеме Коттона должны быть положение (рис. 12) и характер орбиталей для комплекса **12** (PdNi). Действительно, ВЗМО является сильно разрыхляющей орбиталью σ^* -типа, а НВМО – разрыхляющей орбиталью δ^* -типа, включающей $d_{x^2-y^2}$ -АО металлов, как и в случае дипалладиевого комплекса Pd₂(HNCHNH)₄. ВЗМО-1 и ВЗМО-2 также отвечают классической схеме Коттона. Это – разрыхляющие МО π^* -типа. Ниже лежит δ^* МО, включающая d_{xy} -АО металлов, а далее следуют их связывающие аналоги. В комплексе **11** положение (рис. 12) и симметрия НВМО и четырех ВЗМО совпадают с таковыми в комплексе **12**, однако они

включают преимущественно АО атома Pd (рис. 11). Затем вклиниваются две



МО, состоящие в основном из лигандных орбиталей, а далее следуют связывающие аналоги пяти верхних, указанных выше, МО.

Для комплексов **11** и **12** отсутствие связи М–М согласуется с заполнением всех разрыхляющих МО в схеме Коттона. Удаление двух электронов из комплекса **12** должно привести к образованию ординарной связи, что продемонстрировали расчеты модельных комплексов 12^{+2} и $12 \cdot Cl_2$. В комплексе 12^{+2}

присутствует связывающая МО, а кроме того уменьшается межатомное расстояние Pd...Ni. Рассчитанные значения Pd...M составляют: 2.575 для **12**, 2.293 для 12^{+2} и 2.458 Å для $12 \cdot Cl_2$.

Укорочение расстояния Pd...Ni свидетельствует о том, что окисление происходит во фрагменте Pd...Ni, которому может быть приписана электронная конфигурация $(\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4})$. После удаления электронов разрыхляющая ВЗМО (σ^* -типа) в комплексе **12** (см. рис. 11) становится НВМО в комплексе 12^{+2} .

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать однозначный вывод, что необычно короткое расстояние между атомами металла в гетеробиядерных комплексах $Pd^{II}(\mu-OOCMe)_4M^{II}L$ обусловлено только стягивающим эффектом ацетатных мостиков, а прямое электронное взаимодействие $Pd^{II} \cdots M^{II}$ в этих комплексах отсутствует.

Выводы

1. Исследованы кинетика и механизм реакций ацетата палладия(II) с ацетатами переходных (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и редкоземельных (Ce^{III} , Nd^{III}) металлов, изучены структура продуктов этих реакций – гетеробиметаллических комплексов с общим структурным мотивом $[Pd(\mu-OOCMe)_4M^{II,III}]$ и электронное строение комплексов палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами.
2. Обнаружено, что для осуществления синтеза гетеробиметаллических комплексов палладия(II) с ацетатами 3d- и 4f-металлов необходимо наличие в

реакционной среде (уксусная кислота) таких нуклеофильных реагентов, как вода или ацетонитрил, в отсутствие которых реакция протекает крайне медленно или вообще не идет.

3. В результате исследования кинетики реакций ацетата палладия(II) с ацетатами переходных (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и редкоземельных (Ce^{III} , Nd^{III}) металлов в уксусной кислоте, содержащей дозированные количества воды и ацетонитрила, сделан вывод, что ключевую роль в механизме этих реакций играет стадия взаимодействия кинетически инертного трехъядерного комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ путем реакции с молекулой H_2O или MeCN , приводящая к активации ацетата палладия(II) за счет разрыва по крайней мере одного ацетатного мостика.

4. Установлено, что в результате реакции ацетата палладия(II) с ацетатами двухвалентных 3d-металлов в уксусной кислоте, содержащей дозированные количества воды, образуются 1D полимерные комплексы $\{\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{HOOCMe})_2\}_n$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$, Co^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} , Zn^{II}), построенные из гетеробиядерных фрагментов $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]$ и соединенные между собой H-связанными молекулами H_2O и MeCOOH .

5. Обнаружено, что реакция ацетата палладия(II) с ацетатами неодима(III) и церия(III) в уксусной кислоте, содержащей дозированные количества воды, позволяет получать разнообразные комплексы $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}]_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{HOOCMe})_4$, $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}]_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{OH}_2)_4$, $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{HOOCMe})_2(\text{OH}_2)_2]^+[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Pd}]^-$ и $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{OOCMe})_4]_2[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2\text{Pd}_4\text{CeO}_8$, в зависимости от содержания воды и условий кристаллизации.

6. Квантово-механическим DFT-анализом геометрического и электронного строения серии гетеробиядерных комплексов $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}\text{L}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Cu^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , $\text{L} = \text{OH}_2$, NCMe) и их формиатных аналогов показано, что необычно короткое межатомное расстояние $\text{Pd}\cdots\text{M}$ обусловлено только стягивающим эффектом карбоксилатных мостиков, а не связью металл-металл. Прямое электронное взаимодействие $\text{Pd}-\text{M}$ становится возможным после удаления электронов с разрыхляющих орбиталей и образования окисленных комплексов типа $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{III}}\text{L}$.

Относное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Н.С. Ахмадуллина, Н.В. Черкашина, Н.Ю. Козицына, А.Е. Гехман, М.Н. Варгафтик. Неожиданное участие нуклеофилов в механизме реакции ацетата

- палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами. // Кинетика и катализ, 2009, Т.50, №3, С.417-421.
2. N.S. Akhmadullina, N.V. Cherkashina, N. Yu. Kozitsyna, I.P. Stolarov, E.V. Perova, A.E. Gekhman, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. Synthesis of palladium(II) 3d-metal(II) paddlewheel acetate-bridged heterodimetallic complexes: Unexpected catalysis by water molecules. // Inorg. Chim. Acta, 2009, V.362, pp.1943-1951.
3. А.А. Марков, А.П. Клягина, С.П. Долин, Н.С. Ахмадуллина, Н.Ю. Козицына, Н.В. Черкашина, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. О природе химической связи в гетеробиметаллических комплексах палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами. // Журн. неорган. химии, 2009, Т.54, № 6. С.950-957.
4. М.Н. Варгафтик, Н.В. Черкашина, Н.С. Ахмадуллина, А.А. Марков, А.П. Клягина, Н.Ю. Козицына, И.П. Столяров, И.И. Моисеев. Биметаллические карбоксилатные комплексы палладия // Сборник трудов II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии». М., 2009, С.266-271.
5. Н.С. Ахмадуллина, С.Е. Нефедов, Н.Ю. Козицына, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. Синтез палладийсодержащих гетерометаллических ацетатов 3d-металлов, тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса, 2007, С.276.
6. N.S. Akhmadullina, N.V. Cherkashina, N. Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. Unexpected water catalysis in the synthesis of lantern Pd^{II} – Ni^{II} acetate-bridged complex from Pd₃(OAc)₆ and Ni(OAc)₂, abstract of 38th International Conference on Coordination Chemistry. Jerusalem, Israel, 2008, P.405.
7. N.S. Akhmadullina, N.V. Cherkashina, N. Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. Synthesis of palladium(II) 3d-metal(II) acetate-bridged heterometallic complexes: unexpected catalysis by water molecules, abstract of 11th JCF Fruhjahrssymposium. Essen, Germany, 2009, P.76.
8. Н.С. Ахмадуллина, Н.В. Черкашина, Н.Ю. Козицына, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. Участие нуклеофилов в механизме формирования комплексов палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами, тезисы докладов III Молодежной конференции ИОХ РАН. Москва, 2009, С.13.
9. Н.С. Ахмадуллина, Н.В. Черкашина, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. Неожиданное участие нуклеофилов в механизме

реакции ацетата палладия(II) с двухвалентными ацетатами 3d- металлов, тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург, 2009, С.443.

10. Н.В. Черкашина, Н.С. Ахмадуллина, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. Гетеробиметаллические комплексы палладия(II) с редкоземельными металлами: синтез, структура и механизм образования, тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург, 2009, С.193.

11. Н.С. Ахмадуллина, Н.В. Черкашина, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. Гетерометаллические комплексы палладия(II) с 3d и 4f-металлами: кинетика и механизм формирования, тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. Казань, 2009, С.67.