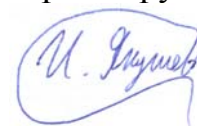


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

На правах рукописи



**ЯКУШЕВ ИЛЬЯ АРКАДЬЕВИЧ**

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

Специальности 02.00.04 – Физическая химия  
02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители  
д.х.н. А.Е. Гехман  
к.х.н. Н.Ю. Козицына

Москва 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Гетерометаллические комплексы палладия в катализе.....	10
1.2. Синтез и структура гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II).....	10
1.3. Термические превращения гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II).....	24
1.4. Каталитические свойства продуктов восстановительного термолиза гетерометаллических комплексов.....	25
1.5. Выводы и постановка задачи.....	29
ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
2.1. Реагенты, растворители и методы исследований.....	30
2.2. Исследование каталитической активности комплексов в реакции гидрирования стирола.....	33
2.3. Методики синтезов.....	35
2.3.1. Синтез ацетатных комплексов палладия с щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba).....	35
2.3.2. Синтез биметаллических ацетатных комплексов палладия(II) с 3d-металлами.....	36
2.3.3. Синтез биметаллических ацетатных комплексов палладия(II) с галлием и индием.....	38
2.3.4. Синтезы пятиядерных ацетатных комплексов.....	39
2.3.5. Взаимодействие биядерных ацетатных комплексов Pd(II) и переходных металлов (Co, Zn, Ni, Mn) с бидентатными N-донорами – фенантролином и бипиридином.....	42
2.3.6. Взаимодействие комплексов PdM( $\mu$ -OOCMe) <sub>4</sub> (M = Co, Mn, Ni, Zn) с терпиридином.....	44

2.3.7. Синтез комплекса палладия с орто-металлированным азобензолом.....	45
2.3.8. Общая методика синтеза биядерных пивалатных комплексов Pd(II) со структурой «китайского фонарика» из ацетатов палладия и дополнительного металла.....	46
2.3.9. Синтез трехъядерного комплекса PdZn(OOCMe) <sub>4</sub> ×PhenPd(OOCMe) <sub>2</sub> .....	48
2.3.10. Обмен мостиковых лигандов в пятиядерных комплексах на бензоатные.....	49
<b>ГЛАВА III ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	
3.1. Синтез новых биметаллических ацетатных комплексов.....	50
3.1.1. Комплексы палладия(II) с непереходными металлами II группы.....	50
3.1.2. Комплексы палладия(II) с непереходными металлами III группы Al, Ga, In.....	52
3.1.3. Комплексы гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия(II) с переходными металлами III группы.....	53
3.2. Особенности взаимодействие гетерометаллических комплексов палладия с N-донорными основаниями.....	54
3.2.1. Взаимодействие с монодентатным N-донором – пиридином.....	54
3.2.2. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с бидентатными N-донорами – 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридином с разрывом одного мостика.....	55
3.2.3. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с бидентатным N-донором – 1,10-фенантролином без разрыва мостиков.....	56
3.2.4. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с бидентатным N-донором 2,2'-дипиридином – разрыв двух мостиков.....	57
3.2.5. Реакции гетерометаллических карбоксилатов с тридентатным N-донором – терпиридином (terpy).....	58
3.2.6. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с монодентатным N-донором – азобензолом.....	61

3.3.1. Обмен мостиковых ацетатных лигандов в биядерных комплексах.....	63
3.3.2. Синтез пятиядерных и триядерных комплексов.....	66
3.4. Изучение комплексов комплексов палладия с Al, Ga, In методами квантовой химии.....	70
3.5. Физико-химические свойства гетерометаллических комплексов.....	72
3.5.1. Термические превращения комплексов $[Pd(\mu-OOCMe)_4M]_2(\mu-OOCMe)_2Pd(py)_2 \times 3C_6H_6$ (M = Zn, Ni, Co, Mn) в инертной атмосфере.....	72
3.5.2. Восстановительный термолиз комплексов $[Pd(\mu-OOCMe)_4M]_2(\mu-OOCMe)_2Pd(py)_2$ (M = Zn, Ni, Co, Mn) и идентификация продуктов.....	74
3.5.3. Образование 2,2'-дипиридина при разложении пятиядерных гетерометаллических комплексов.....	89
3.6. Биядерный катион тетраацетата дипалладия $[Pd_2(\mu-OCOMe)_4]^+$ .....	90
3.7. Каталитические свойства гетерометаллических комплексов.....	95
ВЫВОДЫ.....	101
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	103

## ВВЕДЕНИЕ

**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  $\text{CO}_2$  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 термолизе пятиядерных комплексов  $\text{Pd}_3\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCR})_{10}$ . 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  $[\text{PdM}(\text{OOCMe}_4)]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2(\text{Py})_2$ , образующиеся в результате реакции комплексов  $\text{PdM}(\text{OOCMe})_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) с пиридином.

Обнаружено, что при взаимодействии с бидентатными N-донорами – 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином (L) исходная биядерная 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  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{L})$ .

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 термолиза пятиядерных комплексов  $\text{Pd}_3\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCR})_{10}$ , ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Из комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$  получены биметаллические наночастицы  $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$  и фаза стехиометрически избыточного цинка в виде  $\text{ZnO}$ . Восстановительный термолиз комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ni}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$  приводит к образованию смеси наночастиц  $\text{Pd}_3\text{Ni}$  и  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ . Из комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ni}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$

$\text{OOCMe}_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{Py})_2$  получены наноразмерные частицы состава  $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$  и  $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ . Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) определена микроструктура всех полученных твердофазных продуктов восстановительного термолиза 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 фенилацетилена 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 высококласного 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), 3<sup>rd</sup> 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).

## ГЛАВА I

### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

#### 1.1. Гетерометаллические комплексы палладия в катализе.

Палладий – один из наиболее популярных, если не самый популярный элемент в современном промышленном катализе. Повышенный интерес к этому металлу появился на рубеже 50–60 г.г. прошлого века после открытия катализируемых комплексами палладия реакций, которые легли в основу современного производства ацетальдегида и винилацетата каталитическим окислением окисления этилена [1–7]. Уже в первых работах было обнаружено, что для обеспечения эффективного и устойчивого действия в палладиевые контакты необходимо вводить дополнительные металлы – медь, золото, кобальт и др. [5,7–14].

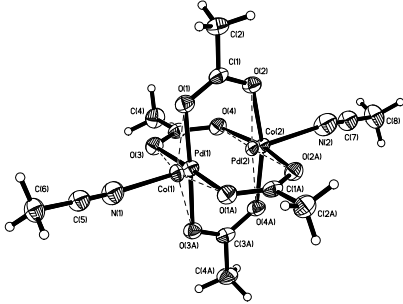
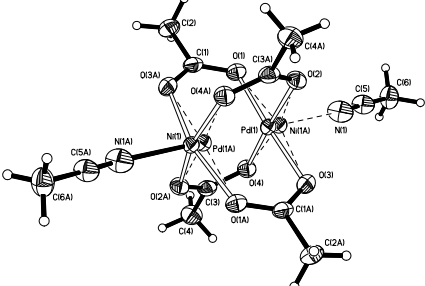
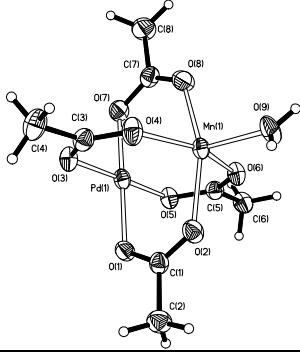
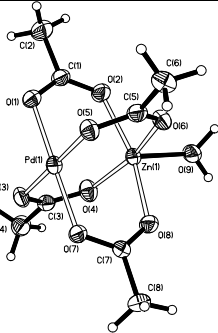
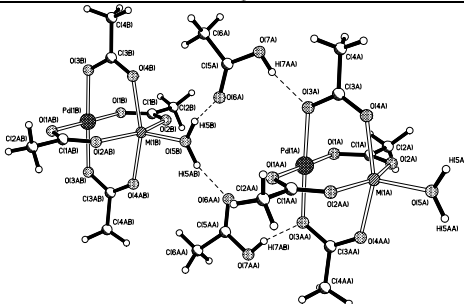
Традиционно такие смешанно-металлические катализаторы готовят путем отдельного введения в каталитическую композицию исходных координационных соединений (чаще всего хлоридов или нитратов) с последующей термической и/или окислительно-восстановительной обработкой.

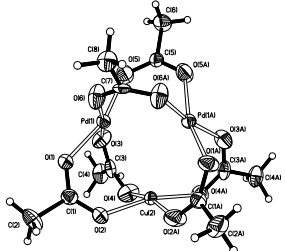
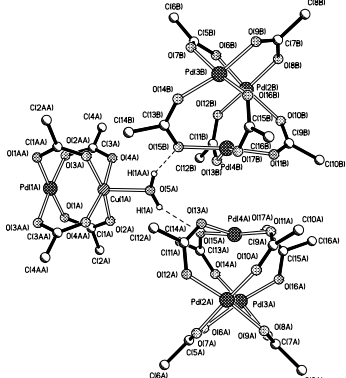
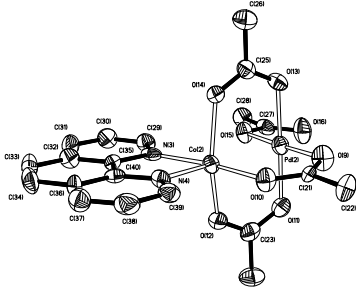
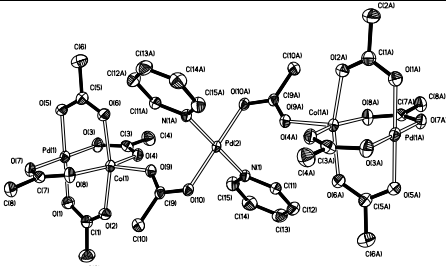
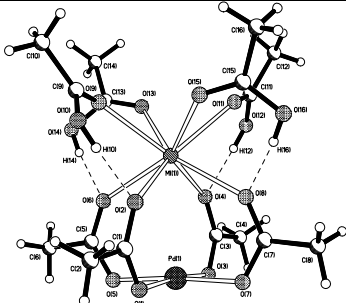
Более перспективным представляется альтернативный способ, основанный на использовании в качестве предшественников катализатора заранее полученных биметаллических комплексов. Для реализации этого подхода было необходимо разработать методы синтеза и получить прекурсоры – ранее не известные гетерометаллические комплексы палладия с различными металлами, необходимыми для приготовления смешанно-металлических палладиевых катализаторов.

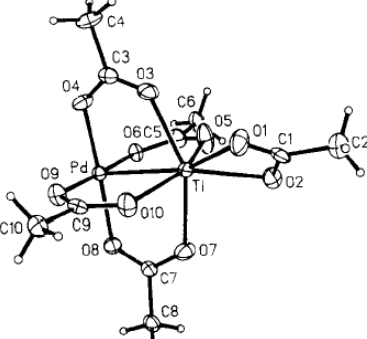
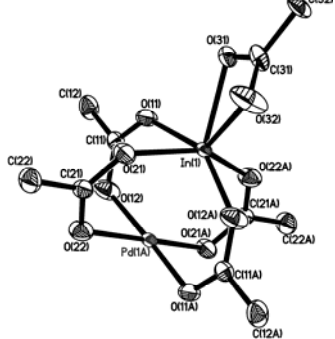
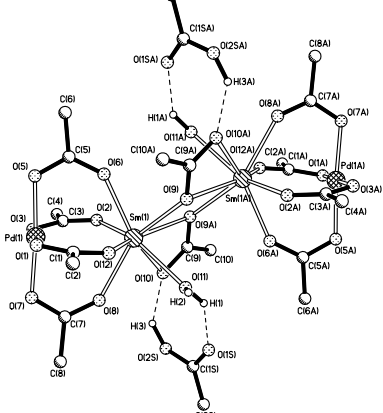
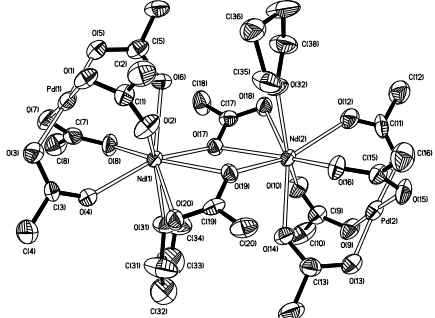
#### 1.2. Синтез и структура гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II).

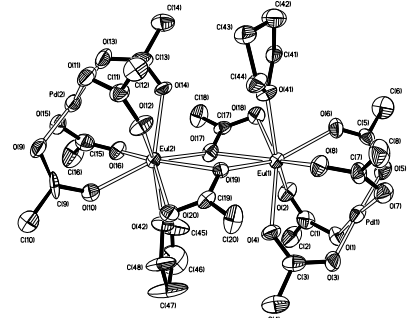
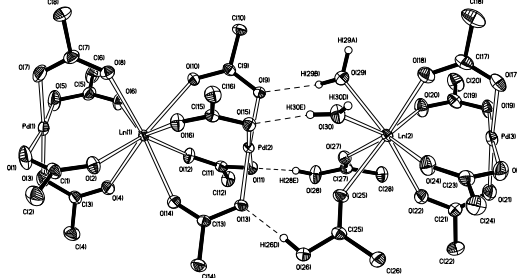
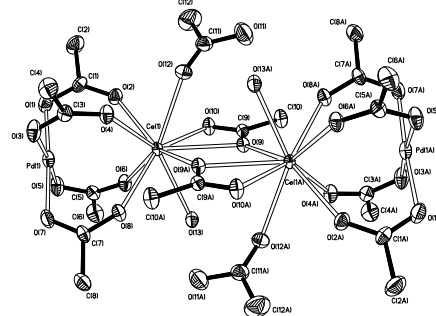
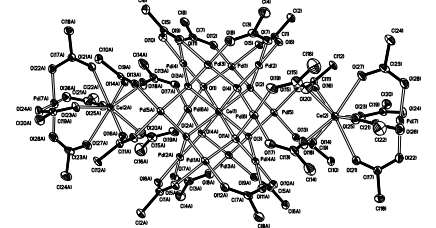
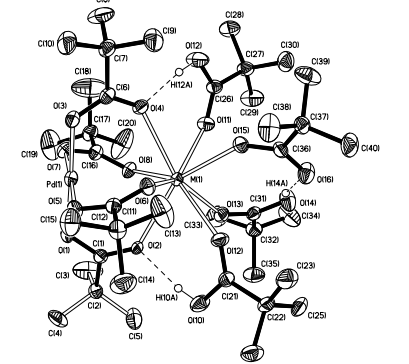
Большинство описанных в литературе соединений палладия(II) с переходными металлами содержат галогенидные, гидроксильные и/или органические N- и P-донорные лиганды, присутствие которых может существенно

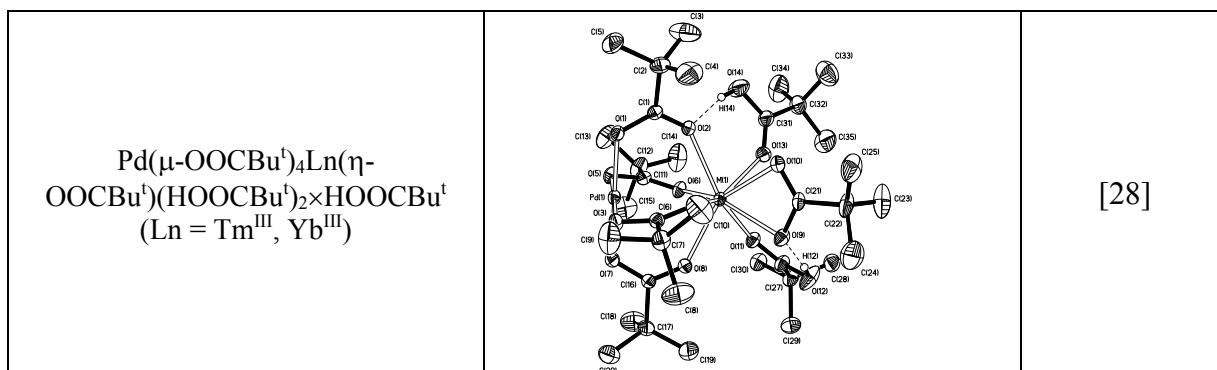


<p style="text-align: center;"><math>\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})</math> <math>\times 0.5 \text{ MeCN}</math></p>		[18]
<p style="text-align: center;"><math>\text{PdNi}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})</math> <math>\times 3 \text{ MeCN}</math></p>		[19]
<p style="text-align: center;"><math>\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)</math></p>		[19]
<p style="text-align: center;"><math>\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)</math></p>		[19]
<p style="text-align: center;"><math>[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)</math> <math>(\text{HOOCMe})_2]_n</math> <math>\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}</math></p>		[20]

$\text{Pd}_2\text{Cu}(\mu\text{-OOCMe})_6$		[19]
$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Cu}(\text{OH}_2)$ $\times 2\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$		[21]
$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{Co}(\text{Phen})$ $\times 2\text{MeCN}$		[22]
$[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]$ $(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]$		[23]
$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{HOOCMe})_4$ $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$		[24]
<b>Pd(II)-M(III)</b>		

<p><math>\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Tl}(\eta^2\text{-OOCMe})</math></p>		<p>[25]</p>
<p><math>\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4\text{In}(\eta^2\text{-OOCMe})</math></p>		<p>[26]</p>
<p><math>\text{Pd}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOCMe})_8\text{Sm}^{\text{III}}_2\text{L}_2</math>  <math>(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2</math>  <math>\text{L}=\text{OH}_2, \text{THF}</math></p>		<p>[27]</p>
<p><math>\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8\text{Nd}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{THF})_2</math></p>		<p>[28]</p>

$\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8\text{Eu}_2(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{THF})_2$		[28]
$[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ln}(\text{HOOCMe})_2(\text{OH}_2)_2]^+$ $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ln}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Pd}]^-$ $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$		[29]
$\text{Pd}^{\text{II}}_2(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2\text{Ce}^{\text{IV}}_2$ $(\eta^1\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2$		[30]
$\{[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{OOCMe})_4]_2$ $[\text{Pd}_4(\mu\text{-OOCMe})_4]_2$ $(\mu_4\text{-O})_8\text{CePd}_4\}(\text{OH})_3$		[30]
$\text{Pd}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{Ln}(\text{OOCBu}^t)$ $(\text{HOOCBu}^t)_3$ $(\text{Ln} = \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}})$		[28]



Первое сообщение о синтезе ацетатных комплексов палладия(II) с двухвалентными металлами типа  $\text{PdCo}(\text{OOCMe})_4 \times 2\text{HOOCMe} \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4 \times \text{HOOCMe} \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PdCd}(\text{OOCMe})_4 \times \text{H}_2\text{O} \times \text{HOOCMe}$  появилось в 1968 г. [16], однако строгие доказательства химической индивидуальности и структура этих соединений в этой публикации отсутствовали. До 2003 г. согласно Кембриджскому банку структурных данных было опубликовано только два структурно охарактеризованных гетерометаллических ацетатных комплексов палладия(II) с пост-переходными металлами –  $\text{Pd}_2\text{Cd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8 \cdot (\text{HOOCMe})_2$  (1) [17] и  $\text{PdTl}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OCOMe})$  (2) [25].

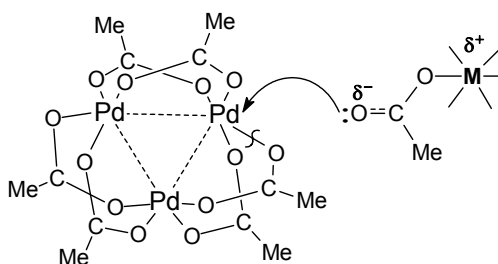
Использованный в работах ИОНХ подход основан на известной реакции ацетата палладия(II)  $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$  (3) с ацетатами одновалентных катионов — щелочных металлов,  $\text{NR}_4^+$  и  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ , которые быстро протекают в среде уксусной кислоты при комнатной температуре [31]. Образующиеся при этом координационные вакансии заполняются атакующими карбоксилатными группами:



Моно- и биядерные комплексы палладия(II) были обнаружены в растворах ацетатов одновалентных катионов в виде тесных ионных пар с соответствующими катионами [31–33], но в кристаллическом виде не получены.



По аналогии с указанными реакциями ожидалось, что моноядерные ацетатные комплексы двухвалентных щелочноземельных и переходных, а также трехвалентных редкоземельных металлов могут служить источниками ацетат-анионов, способных осуществлять нуклеофильную атаку на молекулу  $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ :



с образованием не только ионных пар, но и ковалентно-связанных гетерометаллических комплексов:

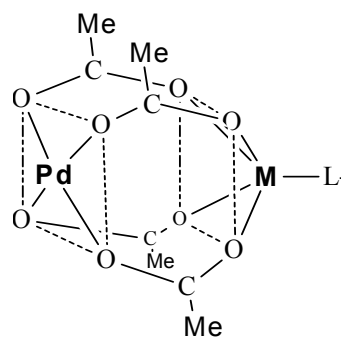
В работах [15–21] установлено, что ацетат палладия(II) реагирует с моноядерными ацетатами цинка(II), меди(II), никеля(II), кобальта(II), марганца(II), церия(III), неодима(III), самария(III), европия(III), тулия(III), иттербия(III) в уксусной кислоте с образованием биядерных гетерометаллических карбоксилатных комплексов. При использовании других растворителей, таких, как бензол или тетрагидрофуран, биядерные комплексы не образуются, а спирты в ходе реакции частично восстанавливают палладий до металла. В большинстве случаев, за исключением  $\text{Cu}(\text{OOCMe})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ , нагревание ацетата палладия с ацетатом дополнительного металла в соотношении  $\text{Pd}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{II,III}}$ , равном 1 : 1, при температуре 90–110°C в течение 1–2 ч приводит к образованию гетерометаллических комплексов в соотношении 1 : 1 с выходом 75–95%.

Полученные комплексы были выделены в монокристаллическом виде после перекристаллизации из уксусной кислоты, ТГФ или ацетонитрила, молекулы которых либо входят в состав комплексов в виде аксиальных лигандов ( $\text{H}_2\text{O}$ , ТГФ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{HOOCMe}$ ), связанных с атомами дополнительного металла (но легко удаляемых при последующей восстановительной термообработке), либо в виде

сольватных молекул (ТГФ,  $\text{HOOCMe}$ ), образующих прочные водородные связи со структурным фрагментом  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}$ . Молекулярная и кристаллическая структура полученных комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{II,III}}$  установлена методом РСА, а состав всего образца полностью совпадает с данными элементного микроанализа.

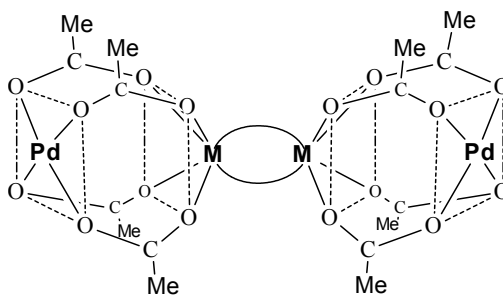
Все синтезированные гетерометаллические комплексы содержат в качестве структурообразующего блока плоско-квадратный фрагмент  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]$ ; полученные комплексы имеют следующую геометрию:

1) асимметричный «китайский фонарик» с аксиальным лигандом, связанным с атомом дополнительного металла:



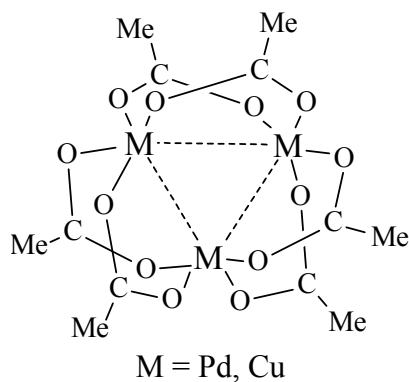
$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{L} = \text{MeCN}; \text{CH}_3\text{COOH}$

2) два асимметричных «китайских фонарика», связанных между собой либо двумя ацетатными мостиками, либо двумя водородно-связанными ацетатными мостиками, соединяющими атомы дополнительного металла:



$\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Ce}; \cap = \text{OOCMe}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}; \cap = \text{OC}(\text{Me})\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

3) треугольник из двух атомов Pd и одного атома Cu, изоструктурный комплексу  $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ :

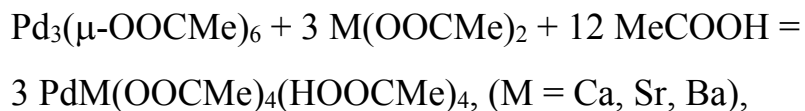


Таким образом, основной структурный мотив – «китайский фонарик» в молекулах **1** и **2** типов задается плоско-квадратной геометрией атома Pd(II), формирующего четырехмостиковый фрагмент Pd(OOCMe)<sub>4</sub>M, в котором плоскости Pd<sup>II</sup>O<sub>4</sub> и M<sup>II-IV</sup>O<sub>4</sub> расположены «лицом к лицу»; в комплексе третьего типа координационные плоскости атомов Pd(II) и Cu(II) повернуты под углом 60° друг к другу.

В комплексах первого типа атом палладия находится в плоскости четырех атомов кислорода четырех мостиковых ацетатных групп, а атом дополнительного металла немного выходит из плоскости O<sub>4</sub>, и его координационная сфера дополнена молекулами ацетонитрила, как в случае никеля и кобальта: PdCo(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×3MeCN (**4**), PdCo(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×0.5MeCN (**5**) и PdNi(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×3MeCN (**6**). Расстояния Pd–M (Pd–Co 2.515 Å; Pd–Ni 2.526 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металлов и лишь немного превышают сумму ковалентных радиусов этих атомов (Pd–Co 2.44, Pd–Ni 2.43 Å).

Комплексы 3d переходных металлов (Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>) получены как в виде островных структур – гетеробиядерных фонариков [18,19], так и в виде 1-D линейных полимеров, в которых молекулы гетеробиядерных фонариков Pd(μ-OOCMe)<sub>4</sub>M(OH<sub>2</sub>) (M= Zn<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>) сшиты между собой через короткие водородные связи сольватными молекулами MeCOOH [20].

Комплексы палладия(II) со щелочными металлами легко образуются в растворах, но выделить их в индивидуальной кристаллической форме до сих пор не удалось [31,34]. В отличие от этого, ацетатные комплексы со щелочноземельными металлами были получены с высоким выходом



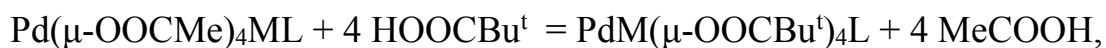
и их кристаллическая структура изучена методом РСА [24]. Все три комплекса имеют одинаковое строение с близкими значениями межатомных расстояний и углов [24]. Атомы Pd и щелочноземельного металла связаны в молекуле-фонарике четырьмя ацетатными мостиками и расстояние Pd $\cdots$ M составляет 3.291(4), 3.346(1) и 3.570(1) Å для комплекса с Ca, Sr и Ba соответственно. Координационное окружение атома щелочноземельного металла имеет форму слегка искаженной квадратной антипризмы, образованной четырьмя атомами O мостиковых ацетатных групп и четырьмя атомами O координированных молекул уксусной кислоты. Структура включает короткие внутримолекулярные водородные связи между атомами H терминальных молекул MeCOOH и атомами O мостиковых анионов MeCOO<sup>-</sup>, образуя шестичленные металлоциклы с короткими расстояниями M–O. Параметры H-связей практически не зависят от природы щелочного металла, тогда как расстояния Pd $\cdots$ M и M–O различны для разных M и возрастают с увеличением ковалентного радиуса металла в ряду Ca–Sr–Ba.

Редкоземельные металлы существенно отличаются от непереходных и переходных металлов как степень окисления, так и величиной ионных радиусов. Тем не менее, в карбоксилатных комплексах палладия(II) с редкоземельными металлами сохраняется основной структурный мотив «китайского» фонарика Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>M, причем они были получены в виде одиночных Pd( $\mu$ -OOCBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>Ln(OOCBu<sup>t</sup>)(HOOCBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub> (Ln = Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>) и Pd( $\mu$ -OOCBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>Ln( $\eta$ -OOCBu<sup>t</sup>)(HOOCBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub> $\times$ HOOCBu<sup>t</sup> (Ln = Tm<sup>III</sup>, Yb<sup>III</sup>) [28], и в двоядных фонариков

$\text{Pd}_2\text{M}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{OH}_2)_2 \times (\text{HOOCMe})_2$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Tm}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ ) [27–30].

Расстояния  $\text{Pd} \cdots \text{M}$  в каждом из биядерных фрагментов, как и в комплексах в двухвалентными переходными металлами заметно меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов соответствующих металлов (например,  $\text{Pd} \cdots \text{Nd}$  3.2125(9)–3.2411(10),  $\text{Pd} \cdots \text{Eu}$  3.2026(10)–3.2170(10) Å) и близки к сумме ковалентных радиусов ( $\text{Pd} \cdots \text{Nd}$  2.92,  $\text{Pd} \cdots \text{Eu}$  3.11 Å соответственно).

Изучение реакций гетерометаллических ацетатов с триметилуксусной (пивалевой) кислотой  $\text{Bu}^t\text{COOH}$  показало [28, 36], что независимо от природы дополнительного металла все ацетатные комплексы легко подвергаются полному замещению мостиковых  $\text{MeCOO}^-$ -анионов на пивалат-анионы при нагревании с небольшим избытком пивалевой кислоты в бензоле:



превращаясь в соответствующие гетеробиметаллические комплексы-«фонарики»  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}$  с четырьмя пивалатными мостиками, хорошо растворимые в малополярных органических растворителях, в том числе в гексане и пентане.

Геометрия гетерометаллических пивалатов редкоземельных металлов, хотя и имеет такой же структурный мотив «китайского фонарика» существенно зависит от ионного радиуса дополнительного металла. Так, в случае металлов цериевой группы образуются комплексы  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_3$  ( $\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ), а для металлов иттриевой группы, имеющих меньший атомный радиус за счет лантаноидного сжатия – комплексы типа  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\eta\text{-OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_2 \times \text{HOOCBu}^t$  ( $\text{M} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ). При этом координационное число атома редкоземельного металла остается равным 8 и расстояние палладий–дополнительный металл, также как и в гетерометаллических ацетатах, существенно меньше суммы их атомных радиусов ( $\text{Pd} \cdots \text{Sm}$  3.246(2),  $\text{Pd} \cdots \text{Eu}$  3.2671(12),  $\text{Pd} \cdots \text{Tm}$  3.1673(7),  $\text{Pd} \cdots \text{Yb}$  3.1782(7) Å).

Таким образом, в случае гетерометаллических пивалатов, содержащих в качестве дополнительного металла 3d переходные и редкоземельные элементы, прослеживаются те же закономерности, что и для гетерометаллических ацетатов: независимо от природы дополнительного металла сохраняется основной структурный мотив – «фонарик»  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_4\text{M}$ , короткие расстояния Pd–M и образуются внутримолекулярные водородные связи, приводящие к разрыхлению одной или нескольких связей Pd–O мостиковых карбоксилат-анионов без существенного удлинения расстояний палладий–дополнительный металл.

Данные РСА показали, что межатомные расстояния Pd–M в молекулах гетерометаллических комплексов существенно меньше суммы атомных радиусов и близко к сумме ковалентных радиусов соответствующих металлов (Таблица 2).

**Таблица 2.** Сопоставление межатомных расстояний в молекулах биметаллических комплексов с атомными и ковалентными радиусами соответствующих металлов

Pd–Металл	Сумма атомных радиусов/Å	Сумма ковалентных радиусов/Å	Расстояние Pd–M эксперимент/Å
PdII–MnII	3.50	2.45	2.66
PdII–CoII	3.46	2.44	2.53
PdII–NiII	3.41	2.43	2.47
PdII–CuII	3.36	2.45	2.53
PdII–ZnII	3.32	2.53	2.58
PdII–CaII	4.02	3.02	3.29
PdII–NdIII	4.43	2.92	3.23
PdII–EuIII	4.35	3.13	3.21
PdII–SmIII	4.38	2.90	3.21
PdII–PdII	3.58	2.56	3.38

В связи с этим работе [21] предпринята попытка выяснить причину сравнительно короткого расстояния  $\text{Pd}\cdots\text{M}$  и возможности образования связи металл–металл на примере гетеробиядерных комплексов с 3d-металлами. С этой целью проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) геометрического и электронного строения комплексов «фонариков»  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) с лигандами  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  и

HCN (последний моделирует MeCN) и их формиатных аналогов  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCN})_4\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ).

Расчет геометрического и электронного строения гетерометаллических комплексов показал, что для комплексов, содержащих  $\text{Zn}^{\text{II}}$  и  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , энергетически более выгодными является низкоспиновое состояние (синглетное для комплекса с Zn и дублетное – с Cu), а для комплексов с  $\text{Ni}^{\text{II}}$  и  $\text{Co}^{\text{II}}$  – высокоспиновое состояние (триплетное и кватерное соответственно). Это согласуется с экспериментальными данными для межатомных расстояний  $\text{Pd}\cdots\text{M}$  и магнитной восприимчивости этих комплексов. Для всех комплексов в основном состоянии энергетически более выгодны структуры, в которых лиганды  $\text{OH}_2$  и  $\text{NCH}$  связаны не с атомом Pd, а с атомами дополнительных металлов M (Zn, Cu, Ni, Co). NBO анализ показал, что во фрагменте Pd–этих всех этих комплексов нет связывающих натуральных орбиталей (НО) во фрагменте Pd–M. Отсутствие связи Pd–M подтверждает также разрыхляющий характер верхних заполненных МО.

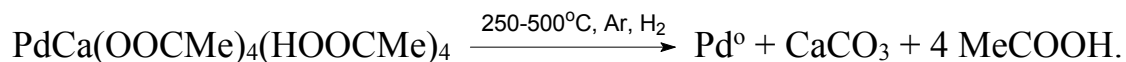
На основании полученных данных сделан вывод [21], что наблюдаемые экспериментально короткие расстояния между атомами металла в гетеробиядерных комплексах  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}\text{L}$  обусловлено только стягивающим эффектом ацетатных мостиков, а прямое электронное взаимодействие  $\text{Pd}^{\text{II}}\cdots\text{M}^{\text{II}}$  отсутствует. Такое взаимодействие становится возможным лишь после удаления электронов с разрыхляющих орбиталей и образования окисленных комплексов типа  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}_n$ , содержащих менее 16 электронов на МО «металлического» фрагмента  $\text{Pd}\cdots\text{M}$ .

### **1.3. Термические превращения гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II).**

Изучение термических превращений комплексов  $\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4 \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PdCa}(\text{OOCMe})_4(\text{HOOCMe})_4$  в инертной и восстановительной атмосфере методами термогравиметрии (ДТА-ТГ), рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноэлектронной спектроскопии (XANES

и EXAFS) показало, что непосредственный контакт атома Pd с атомом дополнительного металла сохраняется в ходе восстановительного термораспада этих комплексов. Комплексы палладия(II) с менее склонными к восстановлению щелочноземельными и редкоземельными металлами превращаются при этом в наночастицы металлического палладия и оксида или карбоната дополнительного металла.

Так, термическое разложение комплекса  $\text{PdCa}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$  в атмосфере аргона или водорода приводит к образованию наночастиц металлического палладия размером 50–100 нм на поверхности карбоната кальция



Иначе себя ведут комплексы с 3d-металлами. По данным ДТА-ТГ при нагревании до 150 °С в атмосфере Ar комплекс претерпевает лишь небольшую потерю массы ( $2 \pm 1.0\%$  в интервале 20–90 °С – удаление остатков кристаллизационного ТГФ – и  $4.3 \pm 1.0\%$  при 90–140 °С – удаление координированного лиганда  $\text{H}_2\text{O}$ ), а затем быстро разлагается в интервале температур 155–220 °С со значительной потерей массы и несколькими эндотермическими эффектами в интервале 180–340 °С. Общее изменение массы в интервале 90–220 °С ( $56.4 \pm 1.0\%$ ) соответствует полному удалению лигандов  $\text{MeCOO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (вычисл. 55.91 %), а остаток после полного разложения по данным элементного ИСР анализа отвечает мольному составу  $\text{Pd} : \text{ZnO} = 1 : 1$  [35,36].

Разложение в восстановительной атмосфере (5–10%  $\text{H}_2$  в смеси с Ar или He) приводит к восстановлению не только палладия(II), но и цинка(II). При температурах 20–50 °С комплекс  $\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  разлагается под действием газообразного водорода с образованием металлического Pd, а Zn остается в двухвалентном состоянии. Однако его нагревание до 250 °С в токе 10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  приводит к формированию частиц нанокристаллического сплава PdZn размером  $25 \pm 5$  нм, которые были однозначно идентифицированы по данным РФА [36].



Исследование К-края рентгеноэлектронных спектров атомов Pd и Zn показало [37, 38], что биметаллический сплав PdZn начинает образовываться из биядерного комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  при еще более мягких условиях. Судя по кривым EXAFS, восстановление цинка(II), входящего в состав этого комплекса, начинается уже при 150 °С. В этих экспериментах комплекс предварительно наносили на поверхность углеродного носителя (Сибунит), а восстановителем служила газовая смесь 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$ . При повышении температуры до 250 °С образуется сплав PdZn с размером частиц ~5 нм и лишь следовые количества ZnO [36–39].

Несколько иначе ведут себя карбоксилатные комплексы палладия с редкоземельными металлами. Исследование восстановительного термораспада комплекса  $\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{OH}_2)_2(\text{HOOCMe})_2$  методами EXAFS и XANES [40] показало, что конечным продуктом реакции является наноккомпозит Pd-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако процесс термического разложения исходного гетерометаллического комплекса протекает через ряд окислительно-восстановительных превращений, включающих промежуточное образование ацетатов Eu(II) и Eu(III) и оксиацетата  $\text{Eu}(\text{OOCMe})\times 3\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Восстановленная форма  $\text{Eu}^{2+}$  появляется в интервале температур 200–300 °С. и исчезает при дальнейшем нагревании до 400 °С. Предполагается [40], что наблюдаемые обнаруженные редокс-превращения  $\text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$  обусловлены промежуточным образованием нанокристаллического гидрида палладия, который является более сильным восстановителем по сравнению с молекулярным водородом.

#### **1.4. Каталитические свойства продуктов восстановительного термолиза гетерометаллических комплексов.**

Палладийсодержащие смешанно-металлические катализаторы широко применяются в промышленных и лабораторных процессах [37–40], однако в подавляющем большинстве случаев такие гетерогенные контакты готовят традиционным способом отдельного введения солей палладия и дополнительного

металла. Гомогенный Pd-Cu катализатор окисления этилена в ацетальдегид [1,2] и гетерогенный Pd-Au катализатор синтеза винилацетата совместным окислением этилена и уксусной кислоты [41] также получают раздельным введением металлсодержащих прекурсоров.

Из всех заранее синтезированных гетерометаллических комплексов на основе палладия(II) наиболее подробно изучены каталитические свойства палладий-цинкового комплекса  $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$ , который легко превращается в сплав PdZn при сравнительно мягких условиях восстановительного термолиза [42–45]. Известно, что катализатор Pd-Zn проявляет высокую активность в таких промышленно важных реакциях как паровой реформинг метанола (позволяющей получать водород высокой чистоты без примеси монооксида углерода) [39,40], конверсия этанола в углеводороды [46] и синтез метанола из CO и водорода [47].

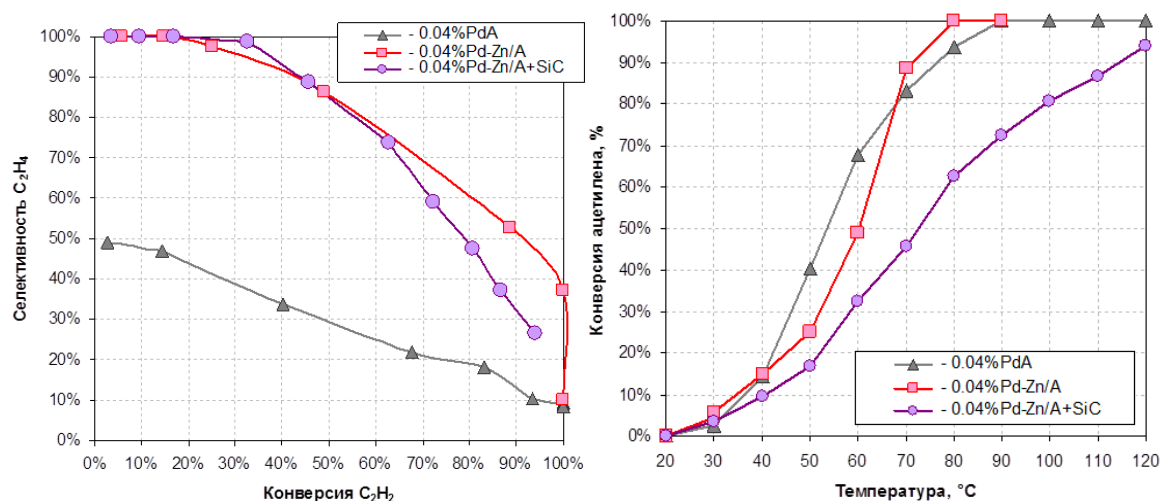
В настоящее время Pd-Zn катализатор готовят восстановительным термолизом одновременно или последовательно нанесенных на подложку солей палладия(II) и цинка(II). Каталитически активный сплав формируется при 400–600°C, но частицы PdZn, образующиеся при таком высокотемпературном синтезе, сравнительно быстро сегрегируют при температурах выше 500°C, а металлический цинк частично испаряется еще в процессе приготовления катализатора.

Данные, полученные методами XANES, EXAFS, ДТА-ТГ и РФА [42–45], показали, что при восстановительном термолизе нанесенного на подложку комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  газовой смесью 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$  уже при 250 °C легко образуется наночастицы сплава PdZn состава 1: 1 со средним размером 5 нм. Каталитические возможности такого палладий-цинкового катализатора были изучены в реакции селективного гидрирования ацетилен в этилен,



которая является важной стадией производства полиэтилена и других каталитических процессов с участием этилена, где примесь ацетилена (обычно присутствующая в товарном этилене) является каталитическим ядом. При этом необходимо избирательно превратить ацетилен в этилен и предотвратить нежелательную потерю ценного сырья, каким является ацетилен, в сравнительно малоценный этан.

Было обнаружено [48,49], что катализатор 0.04%(PdZn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный из гетерометаллического комплекса Pd(μ-OAc)<sub>4</sub>Zn(OH)<sub>2</sub>, проявляет более высокую и стабильную активность в данной реакции, причем селективность по этилену существенно превышает селективность катализатора, приготовленного по традиционной технологии исходя из отдельно взятых солей палладия(II) и цинка(II):



**Рис. 1.** Сравнение активности и селективности катализатора 0.04%(PdZn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленного из гетерометаллического комплекса Pd(μ-OAc)<sub>4</sub>Zn(OH)<sub>2</sub>, с традиционным катализатором PdZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным [48,49].

Гетерометаллические комплексы Pd<sup>II</sup>(μ-OOCMe)<sub>4</sub>Ni<sup>II</sup>OH<sub>2</sub>, Pd<sup>II</sup>(μ-OOCMe)<sub>4</sub>Co<sup>II</sup>OH<sub>2</sub> и Pd<sup>II</sup>(μ-OOCMe)<sub>4</sub>Zn<sup>II</sup>OH<sub>2</sub> были использованы в качестве источника катализаторов реакции восстановления сульфата уранила(VI) до урана(IV) гидразином и муравьиной кислотой в водных растворах [50,51]. Исходные комплексы предварительно подвергали восстановительному термолизу, и полученные наносплавы PdZn и наноккомпозиты Pd-Co и Pd-Ni вводили в раствор

сульфата уранила(VI) в водной серной кислоте. Восстановление  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  до соли урана(IV) в присутствии нанокмпозитов Pd-Co и Pd-Ni протекает значительно быстрее, чем при катализе стандартным нанесенным катализатором 4 % Pd/SiO<sub>2</sub>, тогда как наночастицы сплава PdZn не только ускоряют и даже тормозят реакцию [50].

Гетерометаллические комплексы  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}\text{OH}_2$  (M = Zn, Ni, Co, Mn) были также успешно применялись в качестве катализаторов углекислотного риформинга спиртов [52] и реакции конденсации углеродного остова спиртов в углеводороды [53], где проявили активность и селективность, заметно превышающие показатели для катализаторов, приготовленных по традиционной технологии.

### 1.5. Выводы и постановка задачи.

Описанный в литературе синтетический подход позволил синтезировать серию биметаллических комплексов двухвалентного палладия, содержащих структурный мотив  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_4 \text{M}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}$ ;  $\text{M} = \text{Ca}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Tm}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ ). Комплексы получены с высоким количественным выходом в монокристаллическом виде и охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе данными РСА. Особенностью полученных соединений является то, что во всех случаях атом гетерометалла и четыре карбоксилатные группы выступают по отношению к атому палладия как прочно связывающийся тетрадентатный хелатирующий лиганд.

Восстановительный термолиз гетерометаллического комплекса  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ZnOH}_2$  позволяет получать каталитически активные частицы наносплава PdZn со средним размером 25 нм. Комплексы со щелочноземельными и редкоземельными металлами не могут вести себя подобным образом и образовывать соответствующие сплавы. В случае этих соединений при термораспаде образуются композитные наноматериалы типа Pd/MO<sub>x</sub> или Pd/MCO<sub>3</sub>, пригодные для применения в гетерогенном катализе.

В свете сказанного представляло интерес изучить возможности использования гетерометаллических комплексов не только в гетерогенном, но и в гомогенном катализе. Для этого было необходимо провести поиск новых палладийсодержащих координационных соединений, исследовать их строение, реакционную способность, а также физико-химические и каталитические свойства в гомогенно-каталитических системах.

**Цель данной 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.

## ГЛАВА II

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Реагенты, растворители и методы исследований.

**Растворители** (ледяная уксусная кислота, ацетонитрил, бензол, ТГФ, др. — все «хч», Реахим) обезвоживали и очищали по стандартным методикам [53]. Исходный ацетат палладия(II)  $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$  получали окислением Pd черни (приготовленной восстановлением  $\text{PdCl}_2$  («хч», завод им. Войкова) боргидридом натрия) концентрированной  $\text{HNO}_3$  в ледяной уксусной кислоте по известной методике [54] и очищали от примеси нитритокомплексов длительным кипячением в ледяной уксусной кислоте со свежей порцией Pd черни до прекращения выделения  $\text{NO}_2$  и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Все остальные используемые в работе реактивы использовались без дополнительной очистки.

**Элементный анализ** выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba Strumentazione. ИК спектры получены на спектрофотометре Nicolet Nexus spectrometer (таблетки KBr). Для проведения масс-спектрометрических исследований использовались масс-спектрометры Finnigan MAT Incos 50 (в случае изучения состава газообразных продуктов термолиза) и Shimadzu LCMS-2020 для анализа поведения комплекса в растворе.

**Рентгенодифракционный эксперимент** выполнен на дифрактометре “Bruker SMART APEX”, ( $\lambda\text{Mo}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$ ). Расчет структуры проведен с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия). Уточнение структуры выполнено с использованием программы SHELXTL-97 [55].

**Термическое поведение** изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА в потоке аргона (20 мл/мин), проводили на приборе фирмы NETZSCH TG 209 F1 в алундовых тиглях при скорости нагревания  $10^\circ/\text{мин}$ . Масса навесок для термогравиметрических экспериментов составляла 0.5–3 мг. Исследование

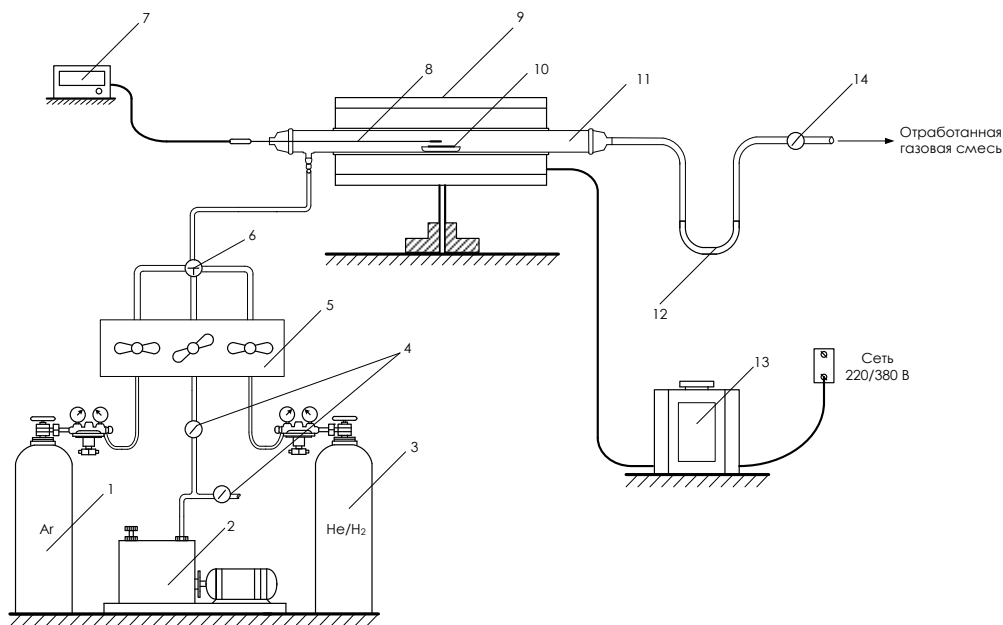
методом ДСК в потоке аргона проводили на калориметре NETZSCH DSC 204 F1 в алюминиевых ячейках при скорости нагревания 10 °/мин. Навески препаратов составляли 4–10 мг. Каждый эксперимент воспроизводили не менее трех раз. Температурную калибровку термовесов осуществляли по точкам фазовых переходов стандартных веществ. Калориметр калибровали по температуре и теплоте согласно стандарту ISO 11357-1. Образцы для термического анализа взвешивали на аналитических весах SARTORIUS RESEARCH R 160P с точностью  $1 \cdot 10^{-2}$  мг. Данные термического анализа обрабатывали с помощью программы NETZSCH Proteus Thermal Analysis в соответствии со стандартами ISO 11357-1, ISO 11357-2, ISO 11358.

**Рентгенофазовый анализ** продуктов разложения соединений проводили с помощью камеры-монокроматора FR-552 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) с использованием германия в качестве внутреннего стандарта (рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) с точностью  $\pm 0.01$  мм. Положение пиков идентифицировали с использованием программы TREOR90 [56]. Для анализа фазового состава использовали базу данных JCPDS PDF-2 WIN [57].

**Изучение микроструктуры образцов** проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой системе на базе сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с помощью внутрилинзового детектора и детектора Эверхарта-Торнли (SE2) вторичных электронов на увеличениях от 40 000х до 200х, а также с помощью детектора обратно рассеянных электронов на увеличениях от 30 000х до 2 000х.

Локальный элементный (рентгеноспектральный) анализ проводили с помощью анализатора INCA Oxford Instruments при увеличении  $\times 1000$ . Ускоряющее напряжение составляло от 1 до 5 кВ при съемке с помощью детектора вторичных электронов и 20 кВ при проведении локального элементного анализа.

**Восстановительный термолиз** комплексов проводили на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 2.



**Рис. 2.** Схема установки для восстановительного термолиза комплексов:

1 – баллон с аргоном; 2 – форвакуумный насос; 3 – баллон с водородно-гелиевой смесью 10% H<sub>2</sub>/He; 4, 14 – краны вакуумные одноходовые; 5 – вакуумная гребенка; 6 – кран вакуумный трехходовой; 7 – цифровой контроллер термопары (CENTER 305/306); 8 – термопара К-типа (хромель/алюмель); 9 – трубчатая печь; 10 – кварцевая лодочка с исследуемым образцом; 11 – трубка из кварцевого стекла; 12 – масляный затвор; 13 – регулятор напряжения (ЭКРОС БП 2100).

**Масс-спектрометрия прямого ввода.** Для получения масс-спектров использовался квадрупольный масс-спектрометр с прямым вводом и регулируемым нагревом образца Thermo/Finnigan MAT Incos 50. Съемку производили при следующих условиях: EI = 70 eV; температура ионного источника 240 °С; калибровка по стандарту FC-43 (реперные пики, m/z: 18, 28, 69, 100, 131, 219, 264, 414, 502); диапазон масс от 50-1000 а.е.м. Исследуемый образец нагревали в температурном диапазоне от 50 °С до 290 °С с постоянной скоростью 15°/мин.

**Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением.** Масс-спектры комплекса были получены с помощью метода электроионизации в спрее на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LS-MS 2020, оснащенном высокоэффективным автодозатором SIL-2 AC. Раствор комплекса в ацетонитриле



вводился в зону ионизации при помощи автодозатора со скоростью потока 20 мкл/мин, объем пробы составлял от 0.1 до 3 мкл, ионизирующее напряжение – 500-4500 В. Квадрупольный масс-анализатор был настроен на сканирование ионов с  $m/z$  от 250 до 2000, испарение пробы проводили в интервале температур от 100 до 400 °С.

**Хроматографический анализ** органических соединений проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC 17A, оснащенном капиллярная колонкой 0.2 мм×25м, фаза ХЕ60.

**Квантово-химические расчеты.** Геометрическое и электронное строение комплексных соединений изучено методом функционала плотности DFT с гибридным обменно-корреляционным потенциалом PBE1PBE [58] в базисе 6-31G\*/SDD [59,60] с использованием программного комплекса Gaussian-03 [61]. Расчеты проведены с полной оптимизацией всех геометрических параметров без ограничений на симметрию комплексов.

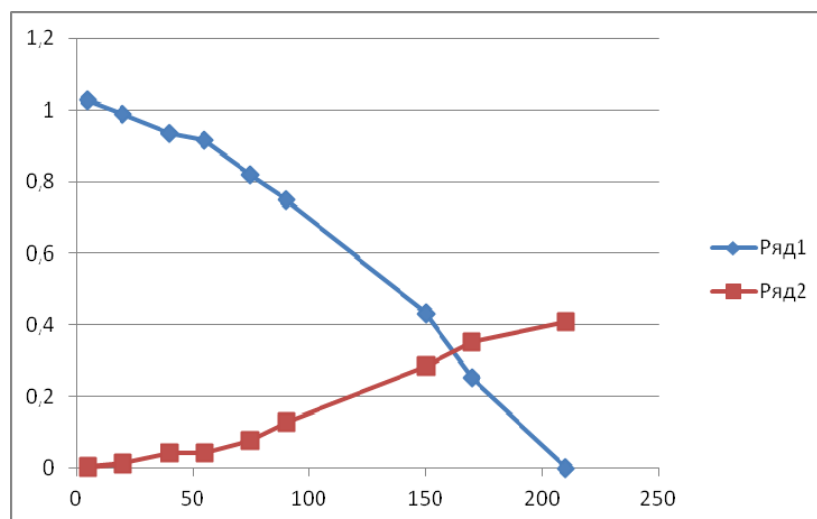
## **2.2. Исследование каталитической активности комплексов в реакции гидрирования стирола.**

Каталитическую активность комплексов изучали по единой методике, представленной здесь на примере гетероядерного комплекса  $\text{PdNi}(\text{OAc})_4 \times \text{OH}_2$  (7).

Навеску комплекса (9.6 мг,  $2.29 \cdot 10^{-5}$  моль) помещали в ректор, оснащенный магнитной мешалкой, куда добавляли 5 мл растворителя (диметилформаида – ДМФА) и 0.6 мл (0.524 ммоль) стирола. Через реактор пропускали избыток водорода (1 ат), и реакцию проводили при постоянной комнатной температуре. Через заданные промежутки времени с помощью шприца отбирали пробы раствора объемом 0.1 мкл для определения количественного состава смеси методом ГЖХ (газожидкостной хроматографии) (Табл. 3, рис. 3).

**Таблица 3.** Изменение во времени концентраций стирола и этилбензола по данным ГЖХ анализа реакционного раствора в ходе гидрирования стирола в растворе ДМФА присутствии комплекса  $\text{PdNi}(\text{OAc})_4(\text{OH}_2)$ .

$\tau$ , мин	$S(\text{PhC}_2\text{H}_3)/S(\text{ДМФА})$	$[\text{PhC}_2\text{H}_3]$	$[\text{PhC}_2\text{H}_5]$
5	0.413	1.026	0.003
20	0.398	0.99	0.013
40	0.377	0.936	0.04
55	0.368	0.916	0.042
75	0.33	0.82	0.075
90	0.301	0.7487	0.126
150	0.174	0.432	0.283
170	0.102	0.254	0.353
210	0	0	0.408



**Рис. 3.** Изменение во времени концентраций стирола и этилбензола в ходе гидрирования стирола в присутствии комплекса  $\text{PdNi}(\text{OAc})_4(\text{OH}_2)$ : Ряд 1 - стирол; Ряд 2 - этилбензол.

Как видно из графика (рис. 3), у реакции есть небольшой индукционный период (~1 ч). Также видно, что не весь стирол превращается в этилбензол – конечная концентрация этилбензола существенно меньше начальной концентрации стирола, вероятно, происходит его полимеризация.

Средняя стационарная скорость реакции в об/ч = 28.9 об/ч.

Подобные графики были построены для реакции гидрирования в присутствии каждого гетерометаллического комплекса.

## 2.3. Методики синтезов.

### 2.3.1. Синтез ацетатных комплексов палладия с щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba).

**PdCa(OOCMe)<sub>4</sub>(HOOCMe)<sub>4</sub>. (8)** Суспензию ацетата палладия Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (449 мг, 2 ммоль) и Ca(OOCMe)<sub>2</sub> (316 мг, 2 ммоль) в 20 мл ледяной уксусной кислоты перемешивали при 90 °С в течение 40 минут до полного растворения. Полученный раствор профильтровали в горячем состоянии и упарили на роторном испарителе до объема 10 мл. Раствор оставляли при комнатной температуре для выделения кристаллов. Кристаллы комплекса отделяли от раствора декантацией, и изучали с помощью рентгеноструктурного анализа. Дополнительное количество вещества получали при частичном упаривании маточного раствора. Общий выход 1084 мг (87%).

Найдено (%): С 30.66; Н 4.51.

Вычислено для PdCaC<sub>16</sub>O<sub>16</sub>H<sub>28</sub> (%): С 30.85; Н 4.53.

ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3430 w, 2629 w, 2577w, 1707s, 1627s, 1545w, 1433 s, 1376 m, 1350 w, 1296 s, 1050 m, 1017 m, 956 m, 697 s, 622 m, 540 w, 461 m.

**PdSr(OOCMe)<sub>4</sub>(HOOCMe)<sub>4</sub>. (9)** Синтез комплекса аналогичен синтезу предыдущего комплекса. Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (449 мг, 2 ммоль по Pd) и Sr(OOCMe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> (429 мг, 2 ммоль).

Выход 1140 мг (85%).

Найдено (%): С 28.49; Н 4.17.

Вычислено для PdSrC<sub>16</sub>O<sub>16</sub>H<sub>28</sub> (%): С 28.66; Н 4.21.

ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3435 w, 2625 w, 2574 w, 1704 s, 1636 s, 1521 w, 1414 s, 1376 m, 1349 w, 1298 s, 1049 m, 1020 m, 960 m, 694 s, 621 m, 540 w, 461 m.

**PdBa(OOCMe)<sub>4</sub>(HOOCMe)<sub>4</sub>. (10)** Синтез аналогичен двум предыдущим.

Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (448 мг, 2 ммоль по Pd) и Ba(OOCMe)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (583 мг, 2 ммоль).

Выход 1296 мг (90%).

Найдено (%): С 26.58; Н 3.89.

Вычислено для PdBaC<sub>16</sub>O<sub>16</sub>H<sub>28</sub> C 26.69; H 3.92.

ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3415 w, 2616 w, 2556 w, 1700 s, 1639 s, 1526 w, 1412 s, 1375 m, 1347 w, 1301 s, 1047 m, 1012 m, 895 m, 695 s, 621 m, 461 m.

### 2.3.2. Синтез биметаллических ацетатных комплексов палладия(II) с 3d-металлами.

**PdZn( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)×THF (11)** Ацетат палладия(II) Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (448 мг, 2 ммоль в расчете на Pd) и Zn(OOCMe)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (490 мг, 2 ммоль) суспендировали в 20 мл уксусной кислоты и кипятили с обратным холодильником при перемешивании до полного растворения осадка (~1.5 ч). Раствор отфильтровывали и упаривали досуха на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 15 мл бензола и упаривали повторно. Последнюю операцию повторяли три раза, до полного удаления уксусной кислоты. Полученный порошок оранжевого цвета растворяли в 5 мл теплого ТГФ и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Крупные желто-оранжевые кристаллы этого комплекса отделяли декантацией, промывали холодным тетрагидрофураном и сушили при комнатной температуре в токе аргона. Дополнительные порции меньших кристаллов получены из маточного раствора с помощью осаждения пентаном.

Общий выход составил 878 мг (90%).

Найдено: C 28.96; H 4.59.

Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>PdZn: C 29.57; H 4.55.

**PdNi( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O). (7)** Ацетат палладия(II) Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (200 мг, 891 мкмоль) и Ni(OOCMe)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (222 мг, 891 мкмоль) суспендировали в 20 мл уксусной кислоты и кипятили с обратным холодильником при перемешивании до полного растворения осадка (~45 мин). Раствор фильтровали, упаривали досуха на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в 15 мл бензола и снова упаривали досуха, для полного удаления избытка уксусной кислоты.

**PdCo( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×3MeCN. (4)** Ацетат палладия(II) Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (448 мг, 2 ммоль в расчете на Pd) и ацетат кобальта(II) Co(OOCMe)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O (498 мг, 2

ммоля) суспендировали в 20 мл уксусной кислоты и кипятили с обратным холодильником при перемешивании до полного растворения осадка (~1.5 ч). Раствор отфильтровывали, упаривали досуха на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в 15 мл бензола и упаривали досуха. Последнюю операцию повторяли три раза, до полного удаления уксусной кислоты. Полученный порошок розовато-бежевого цвета растворяли в 20 мл ацетонитрила, упаривали до объема 5 мл и оставляли на сутки при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы комплекса **4** вишневого цвета (320 мг) отделяли декантацией и изучали методом РСА. При хранении на воздухе комплекс очень быстро теряет большую часть кристаллизационных молекул MeCN.

Найдено (%): С, 27.34; N, 3.23; H 3.49.

Вычислено (%) для PdCoC<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N (без учета кристаллизационных молекул MeCN): С 27.14, N 3.16; H 3.42.

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 2945, 2882, 2822, 1610 s (ν<sub>as</sub>(CO)), 1409, 1385, 1345, 1051, 1029, 698, 624.

**PdMn(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)×THF. (11)** Ацетат палладия(II) Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> (448 мг, 2 ммоль в расчете на Pd) и Mn(OOCMe)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O (490 мг, 2 ммоль) суспендировали в 20 мл уксусной кислоты и кипятили с обратным холодильником при перемешивании до полного растворения осадка (~1.5 ч). Раствор отфильтровывали, упаривали досуха на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в 15 мл бензола и упаривали досуха. Последнюю операцию повторяли три раза, до полного удаления уксусной кислоты. Полученный порошок оранжевого цвета растворяли в 5 мл теплого ТГФ и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Крупные оранжевые кристаллы этого комплекса отделяли декантацией, промыты холодным тетрагидрофураном и осушены при комнатной температуре в токе аргона. Дополнительные порции меньших кристаллов получены из маточного раствора через осаждение пентаном. Общий выход составил 878 мг (90%).

Найдено (%): С 28.96; Н 4.59.

Вычислено для  $C_{12}H_{22}O_{10}PdMn$ : С 29.57; Н 4.55.

ИК-спектр (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3416, 2987, 2878, 1605, 1563, 1422, 1339, 1154, 1024, 695, 658, 624.

### **2.3.3. Синтез биметаллических ацетатных комплексов палладия(II) с галлием и индием.**

#### **$PdIn(\mu-OOCMe)_5(NOOCMe)_2$ (12)**

**1. Получение нитрата индия из оксида индия.** Оксид индия(III)  $In_2O_3$  (1.407 г) кипятили в 50 мл разбавленной 1:1 азотной кислоты до полного растворения. Раствор осторожно упаривали в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане до полного удаления жидкости и сушили в вакуум-эксикаторе над КОН. Полученное белое вещество измельчали шпателем и использовали без дальнейшей очистки. Согласно данным элементного анализа, состав отвечает формуле  $In(NO_3)_3 \times (H_2O)_{4.5}$

**2. Получение ацетата индия.** Полученный нитрат индия растирали в фарфоровой ступке и кипятили с 30 мл уксусного ангидрида в грушевидной колбе с обратным холодильником до полного прекращения выделения окислов азота (около 3 часов). Уксусный ангидрид и уксусную кислоту отгоняли из раствора в вакууме на роторном испарителе при 70 °С. Полученное белое твердое вещество отвечает по составу безводному  $In(OAc)_3$ .

Найдено (%): С 24.79; Н 5.17.

Вычислено для  $InC_6H_9O_6$ : С 24.67; Н 3.08.

**3. Получение гетероядерного комплекса.** Ацетат палладия (0.2245 г, 1 ммоль) и ацетат индия (0.2918 г, 1 ммоль) кипятили 10 минут с обратным холодильником с 7 мл ледяной уксусной кислоты до получения гомогенного желто-оранжевого раствора. После кипячения раствор оставили охлаждаться, через 40 минут отмечено появления следов кристаллов, а через 3 часа обнаружено мелкокристаллический оранжевый осадок. Общий выход 380 мг (73.6%).

Найдено (%): С 21.75; Н 3.95.

Вычислено для  $\text{PdInC}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_{14}$ : С 21.96; Н 3.97.

**$\text{PdGa}(\mu\text{-OOCMe})_5(\text{HOOCMe})_2$  (13)** Ацетат галлия  $\text{Ga}(\text{OAc})_3$  (0.1234 г., 0.5 ммоль) кипятили в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Через полчаса добавили еще 10 мл кислоты, так как растворение было неполное, и кипятили еще 1 ч. Затем добавили ацетат палладия  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$  (0.1222 г, 0.5 ммоль) и кипятили раствор еще 1 час. Небольшое количество (0.016 г) оставшегося белого осадка ацетата галлия отфильтровали. Желто-оранжевый раствор упаривали на ротаторном испарителе досуха. Общий выход 174 мг (70.8%).

Найдено (%): С 23.43; Н 3.95.

Вычислено для  $\text{PdGaC}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_{14}$ : С 22.84; Н 3.42.

Согласно данным ICP-MS спектрального анализа соотношение ( $\text{Ga/Pd}$ ) = 0.99.

**$\text{PdAl}(\mu\text{-OOCMe})_5(\text{HOOCMe})_x$  (14)** Безводный ацетат алюминия  $\text{Al}(\text{OAc})_3$  (0.102 г., 0.5 ммоль) растворяли при кипячении в 20 мл дополнительно осушенной ледяной уксусной кислоты. В реакционную колбу добавляли ацетат палладия  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$  (0.1222 г, 0.5 ммоль), при этом раствор сначала приобретал красноватую окраску, после кипячения в течение 1 ч становился оранжево-желтым, однако после фильтрования и охлаждения выделить индивидуальное вещество и собрать кристаллические образцы не удалось.

#### 2.3.4. Синтезы пятиядерных ацетатных комплексов.

При исследовании реакций комплексов типа «китайского фонарика» выяснилось, что базовая структура, содержащая 4 мостиковых ацетата, обладает большой устойчивостью в реакциях с N-донорными лигандами. Однако воздействие на комплекс монодентатного N-донора пиридина привело к неожиданному результату (предполагалось, что пиридин вытеснит лиганд L, где  $L = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$ ).

**$[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$ . (15)**

**Первый метод синтеза.** К суспензии  $\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe})$  (210 мг, 0.5 ммоль) в 15 мл бензола при интенсивном перемешивании добавляли пиридин (40

мг, 0.5 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 15 мин при комнатной температуре с образованием пурпурного раствора, который профильтровывали и оставляли для кристаллизации при комнатной температуре на 12 ч. Пурпурно-красные кристаллы состава  $[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$  отделяли от маточного раствора и использованы для проведения рентгенодифракционного анализа. Дополнительные порции кристаллов высокого качества получены при сохранении маточного раствора при 15 °С в течение 24 ч. Общий выход 94 мг (40 % по Pd).

Найдено (%): С 40.52; Н 4.18; N 2.03.

Рассчитано для  $\text{Pd}_3\text{Co}_2\text{C}_{48}\text{O}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_2$  (%): С 40.60; Н 4.12; N 1.97.

Кристаллы этого комплекса легко теряют кристаллизационный бензол в случае хранения при комнатной температуре в течение 6-10 ч.

Найдено для вещества, не содержащего бензол (%): С, 30.67; Н, 3.58; N, 2.13.

Рассчитано для  $\text{Pd}_3\text{Co}_2\text{C}_{30}\text{O}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2$  (%): С, 30.39; Н, 3.40; N, 2.36.

ИК-спектр, (таблетки KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 2986 w, 1622 s, 1576 w, 1552 m, 1451 w, 1405 vs, 1341 m, 1211 w, 1150 w, 1072 w, 1026 w, 764 m, 716 w, 696 s, 624 m.

**Второй метод синтеза.** При прямом синтезе из бидерного комплекса и пиридина получен симметричный комплекс следующего строения *транс*- $(\text{Py})_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$  (16). Этот комплекс является промежуточным продуктом получения пятиядерных комплексов.

$[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$ . (15) Комплекс *транс*- $(\text{Py})_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$  получали по известной методике [62] и вводили в дальнейшую реакцию без выделения из реакционной смеси. Пиридин (32 мг, 0.4 ммоль) добавляли к раствору  $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$  (50 мг, 0.2 ммоль по Pd) в бензоле (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась при помощи магнитной мешалки при комнатной температуре в течение 15 мин, до формирования светло-желтого осадка и взвеси *транс*- $(\text{Py})_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Раствор  $\text{PdCo}(\text{OOCMe})_4(\text{NCMe})$  (212 мг, 0.48 ммоль, избыток 20%) в бензоле (15 мл) добавляли к суспензии и



перемешивался магнитной мешалкой в течение 0.5 ч. Полученный раствор пурпурно-малинового цвета профильтровали и оставляли для кристаллизации при комнатной температуре на 24 ч. Кристаллы комплекса  $[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$  отделяли от маточного раствора и использовали для рентгеноструктурного анализа. Дополнительное количество комплекса получали при его высаживании из бензольного раствора гексаном.

Общий выход 206 мг (65% по Pd)

Найдено для комплекса, не содержащего кристаллизационных молекул бензола (%): C 30.56; H 3.48; N 2.23.

Рассчитано для  $\text{Pd}_3\text{Co}_2\text{C}_{30}\text{O}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2$  (%): C 30.39; H 3.40; N 2.36.

ИК-спектр, (таблетки KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 2984 w, 1621 s, 1576 w, 1552 m, 1450 w, 1405 vs, 1340 m, 1211 w, 1150 w, 1071 w 1026 w, 764 m, 716 w, 695 s, 624 m.

**$[\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$ . (17)** Синтез комплекса аналогичен предыдущему. К суспензии транс- $(\text{Py})_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$  (31.7 мг, 0.139 ммоль  $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$  в 10 мл бензола, 22.3 мг  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) добавляли взвесь  $\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4$  (135 мг, 15% избыток). Полученные ярко-желтые кристаллы использовали для рентгеноструктурного анализа. Дополнительные порции кристаллов получали при высаживании комплекса из бензольного раствора гексаном.

Общий выход 120 мг, 72% от теоретического.

Найдено для комплекса, не содержащего кристаллизационных молекул бензола (%): C 30.40; H 3.42; N 2.26.

Рассчитано для  $\text{Pd}_3\text{Zn}_2\text{C}_{30}\text{O}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2$  (%): C 30.06; H 3.36; N 2.34.

ИК-спектр, (таблетки KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 2986 w, 1624 s, 1579 w, 1555 m, 1452 w, 1408 vs, 1342 m, 1214 w, 1154 w, 1075 w 1028 w, 767 m, 719 w, 698 s, 626 m.

**$[\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$ . (18)** Синтез комплекса проведен по методике синтеза комплекса  $\text{Pd}_3\text{Co}_2$ .

К суспензии транс-(Py)<sub>2</sub>Pd(OOCMe)<sub>2</sub> (30 мг, 0.134 ммоль Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> в 10 мл бензола, 20.8 мг C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) добавляли взвесь PdMn(OOCMe)<sub>4</sub> (117 мг, 10% избыток). Полученные оранжево-желтые кристаллы изучали методом РСА.

Общий выход 93 мг, 57% по Pd.

Найдено для бессольватного комплекса (%): С 30.65; Н 3.57; N 2.33.

Рассчитано для Pd<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>C<sub>30</sub>O<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub> (%): С 30.59; Н 3.42; N 2.38.

ИК-спектр, (таблетки KBr), см<sup>-1</sup>: 2982 w, 1620 s, 1574 w, 1550 m, 1452 w, 1407 vs, 1338 m, 1209 w, 1148 w, 1070 w 1024 w, 766 m, 714 w, 692 s, 623 m.

**[PdNi(μ-OOCMe)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>Pd(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(OOCMe)<sub>2</sub>×3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. (19)** Синтез аналогичен предыдущему. К суспензии свежеполученного транс-(Py)<sub>2</sub>Pd(OOCMe)<sub>2</sub> (31.7 мг, 0.139 ммоль Pd<sub>3</sub>(OOCMe)<sub>6</sub> в 10 мл бензола, 22.3 мг C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) добавляли взвесь PdNi(OOCMe)<sub>4</sub> (126 мг, 10% избыток) в бензоле. Получены светло-зеленые кристаллы.

Общий выход 71 мг, 39.5% по Pd.

Найдено для свежеполученного комплекса (%): С 40.03; Н 3.99; N 2.08.

Рассчитано для Pd<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C<sub>48</sub>O<sub>20</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub> (%): С 40.61; Н 4.12; N 1.97.

ИК-спектр, (таблетки KBr), см<sup>-1</sup>: 2984 w, 1621 s, 1576 w, 1552 m, 1450 w, 1405 vs, 1340 m, 1211 w, 1150 w, 1071 w 1026 w, 764 m, 716 w, 695 s, 624 m.

### **2.3.5. Взаимодействие биядерных ацетатных комплексов Pd(II) и переходных металлов (Co, Zn, Ni, Mn) с бидентатными N-донорами – фенантролином и бипиридином.**

**PdMn(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(Phen). (20)** Исходный комплекс PdMn(μ-OOCMe)<sub>4</sub> (200.4 мг, 0.5 ммоль) растворяли в 8 мл ацетонитрила и профильтровали. 100 мг (500 ммоль) фенантролина растворяли в 2 мл тетрагидрофурана. Раствор фенантролина медленно при интенсивном перемешивании добавляли к раствору гетерометаллического комплекса. Маточный раствор оставляли на кристаллизацию в течение 24 ч. Выпавшие желто-коричневые кристаллы использовали для рентгеноструктурного анализа.

Выход 120 мг (40 % по Pd)

Найдено (%): С 41.08, Н 3.55, N 4.98.

Вычислено для  $\text{PdMnC}_{20}\text{O}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$  (%): С 41.58, Н 3.49, N 4.85.

ИК-спектр (таблетки KBr): 1637 w, 1587 vs, 1479 w, 1418 br., vs, 1360w, 1307 m, 1101 w, 10551 w, 1022 w, 769 m, 737 w, 703 m, 652 w, 628 w.

**$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{Co}(\text{dipy})$ . (21)** Исходный гетеробиметаллический комплекс  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}(\text{NCMe})$  (150 мг, 0.357 ммоль) растворяли в минимальном количестве ацетонитрила (8 мл), профильтровали и добавляли 2,2'-дипиридин (82 мг, 350 ммоль) в 1.5 мл тетрагидрофурана. Через 24 ч выпавший осадок отфильтровывали, а маточный раствор оставлен для кристаллизации при 5°C. Структуру малиново-красных кристаллов комплекса использовали для рентгеноструктурного анализа.

Выход 88 мг, 38% по Pd

Найдено (%): С 38.89; Н 3.55; N 4.93.

Вычислено для  $\text{PdCoC}_{18}\text{O}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$  (%): С 38.76; Н 3.61; N 5.02.

ИК-спектр (таблетки KBr): 1639 w, 1587 vs, 1453w, 1400 s, 1354 m, 1221 m, 850w, 784 w, 714 w, 634 w.

**$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{Co}(\text{Phen})$ . (22)** Исходный гетеробиметаллический комплекс  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}(\text{NCMe})$  массой 150 мг (384 ммоль) растворяли в 10 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Нерастворившуюся часть отфильтровали, к раствору добавили 1,10-фенантролин (76 мг, 384 ммоль, раствор в 2 мл ТГФ).

Выход 85 мг, 37% по Pd.

Найдено (%): С 40.87; Н 3.50; N 4.92.

Вычислено для  $\text{PdCoC}_{20}\text{O}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$  (%): С 41.29; Н 3.47; N 4.82.

ИК-спектр (таблетки KBr): 3454 m, 1640 w, 1587 vs, 1479 w, 1418 br., 1360 w, 1307 m, 1101 w, 1051 w, 1022 w, 769 m, 737 w, 703 m, 652 w, 628 w.

**$\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_2(\text{OOCMe})_2\text{Zn}(\text{dipy})$ . (23)** Исходный гетеробиметаллический комплекс  $\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (150 мг, 0.352 ммоль) растворяли в 15 мл

ацетонитрила. Раствор комплекса фильтровали, к нему добавляли раствор 1,10-фенантролина в тетрагидрофуране (65 мг, 0.328 ммоль, 2 мл ТГФ). После отстаивания в течение часа реакционную смесь отфильтровывали и оставляли на кристаллизацию в течение 24 ч. Выпавшие кристаллы отделяли декантацией. Дополнительные количества кристаллов выделяли высаживанием бензолом.

Выход 98 мг, 48% по Pd.

Найдено (%): С 37.96; Н 3.64; N 5.09.

Вычислено для PdZnC<sub>18</sub>O<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%): С 38.32; Н 3.57; N 4.97.

ИК-спектр (таблетки KBr): 1766 m, 1669 w, 1585 br., vs, 1380 br., vs., 1324 m, 1246 w, 1168 s, 1035 s, 990 m, 930 w, 752s, 724 w, 673 s, 617 w.

### 2.3.6. Взаимодействие комплексов PdM(μ-ООСMe)<sub>4</sub> (M = Co, Mn, Ni, Zn) с терпиридином.

$[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]_2^+[(\text{OOCMe})\text{Co}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Co}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Co}(\text{OOCMe})]^{2-}$ .

(24) К раствору комплекса PdCo(OOCMe)<sub>4</sub>×H<sub>2</sub>O (150 мг, 0.358 ммоль) в 10 мл ацетонитрила добавляли при перемешивании раствор 2,2';6',2»-терпиридина (87 мг, 0.373 ммоль) в 5 мл тетрагидрофурана. В течение 15 мин реакционная смесь потемнела и изменила цвет с малинового на темно-пурпурный. После фильтрования маточный раствор оставляли на кристаллизацию при комнатной температуре. Через 24 ч следов осадка не обнаружено, раствор упаривали в 2 раза от первоначального объема и оставляли на кристаллизацию при температуре 5 °С. Выпавшие темно-фиолетовые кристаллы использовали для проведения рентгеноструктурного анализа.

Найдено (%): С 41.51; Н 3.62; N 5.81

Рассчитано для Pd<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>C<sub>50</sub>O<sub>20</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub> (%): С 41.82; Н 3.60; N 5.68

ИК-спектр (таблетки KBr): 3414 br., 1602 m, 1565 br., vs., 1477w, 1413 br., vs., 1318w, 1167 w, 1091 w, 1053 w. 1021 m, 777 m, 720 w, 656 m, 616 w.

$[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]_2^+[(\text{OOCMe})\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Mn}(\text{OOCMe})]^{2-}$   
(25)

Найдено (%): C, 41.79, H, 3.55, N, 5.78

$\text{Pd}_2\text{Mn}_3\text{C}_{50}\text{O}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_6$

Рассчитано (%): C, 41.86, H, 3.65, N, 5.86

$[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]^+[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ni}(\text{OOCMe})]^-$  (26)

Найдено (%): C, 37.61, H, 3.37, N, 4.80

Рассчитано для  $\text{Pd}_2\text{NiC}_{27}\text{O}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_3$  (%): C, 37.75, H, 3.40, N, 4.89

$[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]^+[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OOCMe})]^-$  (27)

Найдено (%): C, 32.50, H, 2.82, N, 4.18

Рассчитано для  $\text{Pd}_2\text{Zn}_3\text{C}_{27}\text{O}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_3$  (%): C, 32.54, H, 2.93, N, 4.22

### 2.3.7. Синтез комплекса палладия с *орто*-металлированным азобензолом.

$(\text{Ph}_2\text{N}_2)\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCMe})_2$ . (28) Азобензол (0.18 г, 1 ммоль) и исходный биметеллический комплекс (210 мг, 0.5 ммоль) перемешивали в 20 мл хлороформа в течение 4 часов при комнатной температуре. Затем реакционная смесь упаривали под вакуумом, а получившееся вещество промывали гексаном (5 раз порциями по 10 мл) с целью удаления непрореагировавшего азобензола. Далее промытое вещество растворяли в 10 мл бензола, образовавшийся красно-коричневый раствор отфильтровывали. К раствору добавляли 10 мл н-гептана, упаривали до объема в 5 мл, и оставляли на кристаллизацию при 5°C. Образовавшиеся красно-коричневые ромбические кристаллы отделяли декантацией, промывали холодным гексаном и сушили в токе аргона.

Выход 160 мг, или 92% по палладию.

Найдено (%): C 48.77; H 3.19; N 8.27.

Вычислено для  $\text{PdC}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$  (%): C 48.36; H 3.77; N 8.06.

ИК-спектр (таблетки KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3451 br, 3053 w, 2924 m, 2853 w, 1744 w, 1652 w, 1577 vs, 1560 vs, 1482 w, 1458 m, 1444 m, 1413 vs, 1372 m, 1346 m, 1308 m, 1261 m, 1243 m, 1168 w, 1159 w, 1019 m, 918 m, 860 m, 840 m, 762 s, 759 s, 708 s, 689 vs, 622 s, 594 s, 550 m, 433 w.

### 2.3.8. Общая методика синтеза биядерных пивалатных комплексов Pd(II) со структурой «китайского фонарика» из ацетатов палладия и дополнительного металла.

Ацетат палладия  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_6$  (448 мг, 2 ммоль по Pd) и  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , (2 ммоль), или ацетат  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (1 ммоль) перемешивали при кипячении с обратным холодильником в среде ледяной уксусной кислоты (20 мл) в течение ~1.5 до полного растворения солей. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, профильтровывали и упаривали досуха на роторном испарителе (тра водяной бани до 60 °C). Бензол (15 мл) добавляли к сухому веществу и упаривали досуха на роторном испарителе (процедура повторялась 3 раза) с целью удаления остатков уксусной кислоты. Полученный продукт представляет собой некристаллическое или микрокристаллическое вещество.

Процедура синтеза общая для комплексов  $\text{PdCo}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ ,  $\text{PdNi}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$  и  $\text{Pd}_2\text{Cu}(\mu\text{-OOCBu}^t)_6$

**$\text{PdCo}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ . (29)** Сухой порошок исходного ацетатного комплекса после удаления уксусной кислоты и воды растворяли в бензольном растворе пивалиновой кислоты (20 мл бензола, 0.51 г, 5.0 ммоль пивалиновой кислоты). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1.5 ч. Раствор профильтровывали и упаривали на роторном испарителе до образования маслообразного остатка. Темно-вишневое масло несколько раз растворяли в 15 мл бензола и упаривалась досуха для полного удаления уксусной кислоты. Оставшееся вещество растворяли в пентане (5 мл) и оставляли для кристаллизации при пониженной температуре (+3÷+5 C). Крупные коричнево-красные кристаллы (1-2 мм) были отобраны для проведения рентгеноструктурного анализа.

Общий выход 1.2 г (89% по Pd).

Найдено: С 44.81; Н 7.1.

Рассчитано для  $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_{10}\text{PdCo}$ : С 44.68; Н 6.9.

ИК-спектр (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2975 s, 2903 w, 2877 w, 2596 w, 1676 w, 1596 s, 1483 m, 1459 w, 1410 s, 1370 s, 1311 w, 1223 s, 1031 w, 939 w, 873 w, 801 w, 785 w, 648 m, 596 w, 544 w, 458 m.

**PdNi( $\mu$ -OOCBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>(HOOCBu<sup>t</sup>).** (30) Синтез комплекса аналогичен предыдущему. Общий выход желтого кристаллического продукта 1.17 г (87% по Pd).

Найдено: С 44.59; Н 7.00.

Рассчитано для PdNiC<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>: С 44.7; Н 6.9.

ИК-спектр (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 s, 2932 w, 2873 w, 2590 w, 1676 w, 1596 s, 1483 m, 1459 w, 1407 s, 1369 s, 1303 w, 1225 s, 1032 w, 939 w, 895 w, 802 w, 786 w, 705 w, 648 m, 600 w, 543 w, 459 m.

**Pd<sub>2</sub>Cu( $\mu$ -OOCBu<sup>t</sup>)<sub>6</sub>.** (31) Синтез аналогичен приведенному выше. Исходное вещества Pd<sub>3</sub>(OCOMe)<sub>6</sub> (448 мг, 2 ммоль) и Cu(OOCMe)<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O (199 мг, 1 ммоль). Коричнево-зеленый остаток обрабатывали пивалиновой кислотой (612 мг, 6 ммоль) в соответствии с общей методикой синтеза. Далее сухой остаток растворяли в н-гексане; раствор охлаждали для кристаллизации комплекса.

Общий выход коричнево-зеленого комплекса 0.914 г (68 % по Pd).

Найдено: С 40.69; Н 6.22.

Рассчитано для Pd<sub>2</sub>CuC<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O<sub>12</sub>: С 40.8; Н 6.16.

ИК-спектр (таблетки KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 m, 2930 w, 2905 w, 2874 w, 2060 w, 1603 vs, 1484 s, 1458 w, 1419 s, 1379 m, 1364 w, 1228 s, 1108 w, 902 w, 784 w, 644 m, 467 m.

**PdMn( $\mu$ -OOCBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>(HOOCBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub>.** (32) Синтез комплекса аналогичен предыдущему. Общий выход кристаллического продукта 1.22 г (82% по Pd).

Найдено: С 46.59; Н 7.25.

Рассчитано для PdMnC<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>: С 46.78; Н 7.33.

### 2.3.9. Синтез трехъядерного комплекса PdZn(OOCMe)<sub>4</sub>×PhenPd(OOCMe)<sub>2</sub>.

Как рассмотрено выше, комплекс (Py<sub>2</sub>)Pd(OOCMe)<sub>2</sub> обладает способностью присоединяться остатком уксусной кислоты к биядерным комплексам.

Аналогично, комплекс  $\text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$  показал себя активным в такого рода реакциях.

**$\text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$ . (33)** Исходный ацетат палладия  $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$  (150 мг, 0.67 ммоль по Pd) растворяли в 10 мл бензола. К этому раствору добавляли раствор 1,10-фенантролина в бензоле (133 мг, 0.67 ммоль в расчете на моногидрат; 2 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Раствор практически сразу приобрел бледно-желтую окраску и помутнел, осадок отфильтровывали и сушили в вакуум-эксикаторе.

Найдено аналитически (%): C 48.08; H 3.35; N 7.12.

Рассчитано для  $\text{PdC}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  (%): C 47.48; H 3.49; N 6.92.

$\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4 \times \text{NCMe}$  получали по приведенной выше методике.

**$\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4 \times \text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$ . (34)** К суспензии  $\text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$  (50 мг, 0.124 ммоль) в 2 мл бензола добавляли раствор  $\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4 \times \text{NCMe}$  (55.7 мг, 0.124 ммоль) в 1.5 мл ацетонитрила. После смешения и перемешивания в течение 5 минут раствор приобрел светло-зеленую окраску, к нему добавляли 10 мл бензола и упаривали на роторном испарителе до объема в 3 мл. К маточному раствору добавлен 1 мл н-гексана, после чего раствор профильтровывали и снова упаривали до объема 2 мл. Полученны кристаллы комплекса исследованы методом РСА.

Найдено (%): C 34.96; H 3.17; N 3,60.

Рассчитано для  $\text{Pd}_2\text{ZnC}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{N}_2$  (%): C 35.47; H 3.22; N 3.45.

ИК-спектр (таблетки KBr): 3424 w, 1608 vs., 1480 w, 1388 vs, 1352s, 1332 w, 1128w, 1020 w, 848 m, 816 w.

### 2.3.10. Обмен мостиковых лигандов в пятиядерных комплексах на бензоатные.

**$[\text{PdMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ . (35)** Исходный пятиядерный комплекс  $[\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$  (100 мг, 83 мкмоль) растворяли в 5 мл бензола, к раствору добавили 102 мг (830 мкмоль) бензойной



кислоты и кипятили с обратным холодильником 30 минут до полного растворения. Раствор отфильтровали, упарили на роторном испарителе до объема примерно 1 мл, поставили в холодильник. Через 24 ч обнаружены кристаллы, структуру которых устанавливали методом РСА. Выход 127 мг (75% в расчете на Pd).

Найдено: С 55.78%; N 1.29%; H 3.78%.

Вычислено для  $\text{Pd}_3\text{Co}_2\text{C}_{80}\text{O}_{20}\text{N}_2\text{H}_{60}$ : С 55.29%; N 1.37%; H 3.43%.

ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 m, 2665 w, 2548 w, 1970 w, 1917 w, 1821 w, 1704 m, 1628 m, 1598 m, 1553 s, 1493 w, 1450 m, 1378 vs, 1321 w, 1290 w, 1177 m, 1143 w, 1100 w, 1072 m, 1025 m, 1002 w, 940 m, 840 m, 811 w, 763 w, 718 vs, 691 s, 618 w, 550 w, 489 m, 445 w, 432 w, 410 w.

## ГЛАВА III

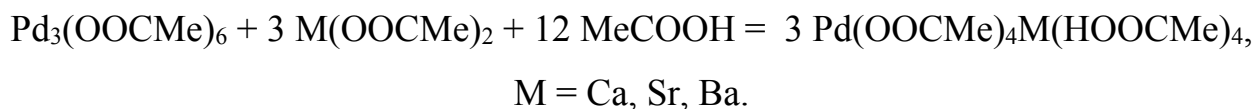
### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Синтез новых биметаллических ацетатных комплексов.

Большинство известных гетероядерных карбоксилатов палладия(II) содержат переходные и редкоземельные металлы. С целью расширения круга дополнительных металлов в палладийсодержащих координационных соединениях, перспективных для получения каталитически активных материалов, были синтезированы комплексы с непереходными металлами II и III групп Периодической Системы.

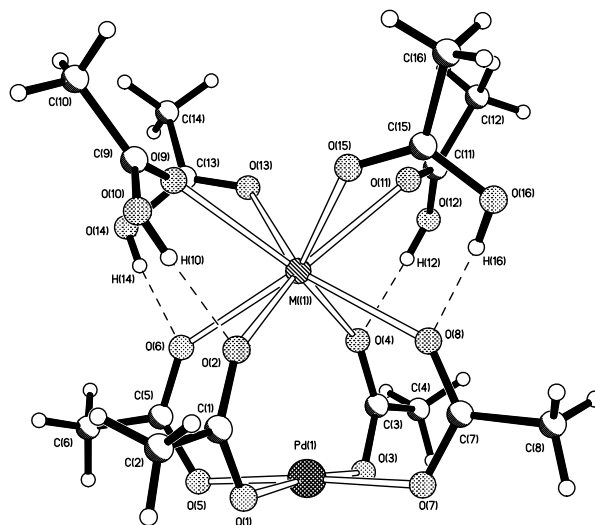
##### 3.1.1. Комплексы палладия(II) с непереходными металлами II группы.

Проведенные опыты показали, что ацетат палладия(II) реагирует с ацетатами щелочноземельных металлов в уксусной кислоте в соответствии со стехиометрией:



В результате этой реакции с высоким (85–90 %) выходом получены и структурно охарактеризованы методом РСА кристаллические тетраацетат-мостиковые комплексы  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ca}(\text{HOOCMe})_4$ ,  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Sr}(\text{HOOCMe})_4$  и  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ba}(\text{HOOCMe})_4$  [24]. Несмотря на то, что непереходные металлы содержат только s- и p-валентные электроны, это практически не сказывается на общей геометрии соединений, образующихся при взаимодействии ацетата палладия с ацетатами кальция, стронция и бария в уксусной кислоте, по сравнению с полученными ранее биметаллическими карбоксилатами палладия(II) с переходными и пост-переходными металлами  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}\text{L}$  (M = Mn, Co, Ni, Zn, L = MeCN, OH<sub>2</sub>) (см. Главу 1). Решающую роль в строении комплексов играет значительное увеличение ионного радиуса по сравнению с 3-d металлами,

что приводит к более высокому координационному числу дополнительного металла (КЧ 8).



**Рис. 4.** Строение комплексов  $\text{PdM}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$ ;  $\text{M} = \text{Ca}^{\text{II}}$  (**8**),  $\text{Sr}^{\text{II}}$  (**9**),  $\text{Ba}^{\text{II}}$  (**10**)

Аналогично комплексам с 3d-переходными металлами, в молекулах этих соединений присутствует структурный мотив «китайского фонарика» с несвязывающими расстояниями  $\text{M}\cdots\text{M}$ , возрастающими с увеличением ионного радиуса щелочноземельного металла 3.291(4), 3.3464(13), 3.5071(12) Å для Ca, Sr и Ba соответственно. При этом координационное окружение щелочного металла оказывается дополненным четырьмя молекулами координированной уксусной кислоты.

По данным РСА все три полученных комплекса имеют практически одинаковую геометрию типа «китайского фонарика». Атомы Pd и M связаны четырьмя  $\mu$ -ацетатными группами (Pd–O 1.991(4) – 2.001(3) Å для **8**, 1.989(7) – 2.004(7) Å для **9** и 1.987(5) – 2.002(5) Å для **10**. Атом палладия имеет плоско-квадратное окружение (отклонение атома Pd от плоскости  $\text{O}_4$  составляет 0.08, 0.11 and 0.12 Å в **8**, **9** и **10** соответственно). Координационное окружение атомов щелочного металла – искаженная квадратная антипризма дополнено четырьмя атомами O мостиковых ацетатных групп (Ca–O 2.458(4) – 2.465(4) Å, Sr–O

2.565(7) – 2.572(7) Å, Ba–O 2.749(5) – 2.789(6) Å) и четырьмя атомами O координированных молекул уксусной кислоты (Ca–O 2.462(4) – 2.517(4) Å, Sr–O 2.583(7) – 2.611(8) Å, Ba–O 2.774(6) – 2.831(6) Å). Структура включает короткие внутримолекулярные водородные связи атомов H концевых молекул MeCOOH с атомами O мостиковых MeCOO<sup>-</sup> анионов, образуя шестичленный металлоцикл с короткими расстояниями M–O. Длина H-связей практически не зависит от природы щелочноземельного металла (O···O 2.594 Å, 2.598 – 2.619 Å, 2.592 – 2.615 Å для **8–10** соответственно). В то же время, расстояния Pd···M и M–O в молекулах **8–10** различны и увеличиваются по мере возрастания ковалентного радиуса атома M в ряду Ca – Sr – Ba.

### 3.1.2. Комплексы палладия(II) с непереходными металлами III группы Al, Ga, In.

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( $\mu$ -O<sub>2</sub>CMe)<sub>4</sub>Tl(O<sub>2</sub>CMe) [25]. В настоящей работе предпринята попытка синтезировать ранее не известные ацетат-мостиковые комплексы палладия(II) с ацетатами алюминия(III), галлия(III) и индия(III). Наши опыты показали, что при нагревании ацетата палладия(II) с безводным ацетатом алюминия(III) в тщательно осушенной уксусной кислоте изменяется окраска и UV-Vis спектр раствора, что по-видимому указывает на протекание процесса комплексообразования и образование в растворе гетерометаллического комплекса Pd(II)-Al(III). Однако этот комплекс оказался крайне неустойчивым гидролитически, и его не удалось выделить и охарактеризовать в твердом состоянии в виде индивидуального препарата. В отличие от этого, аналогичная реакция с ацетатами галлия(III) и индия(III) позволила получить с хорошим выходом достаточно стабильные гетерометаллические комплексы установить структуру кристаллического комплекса Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>In(OOCMe) (**12**) методом РСА [26].

Интересной особенностью комплекса палладия с индием(III) (**12**) оказалась не вполне обычная хелатная конформация аксиального ацетатного лиганда,

связанного с атомом индия. На то, что это не случайный факт, указывает такая же конформация в ранее описанном ацетат-мостиковом комплексе палладия(II) с таллием(III) [25].

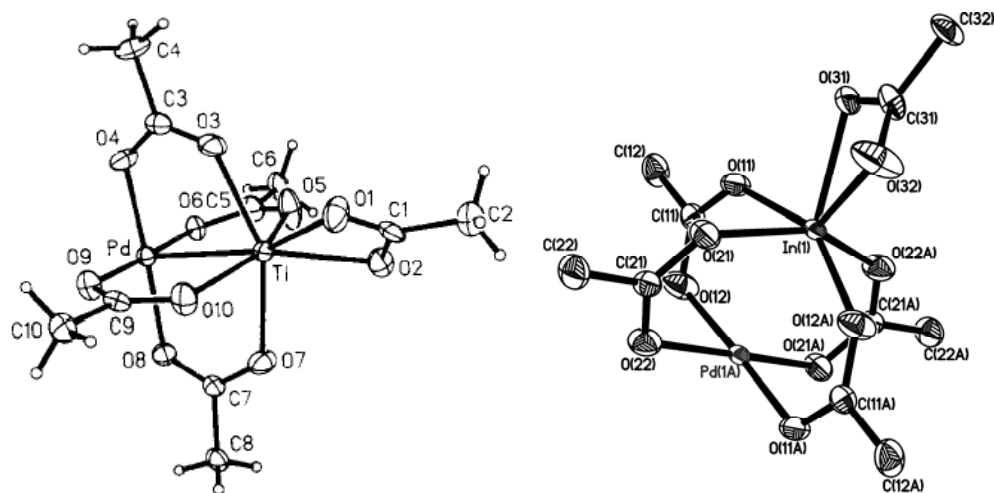
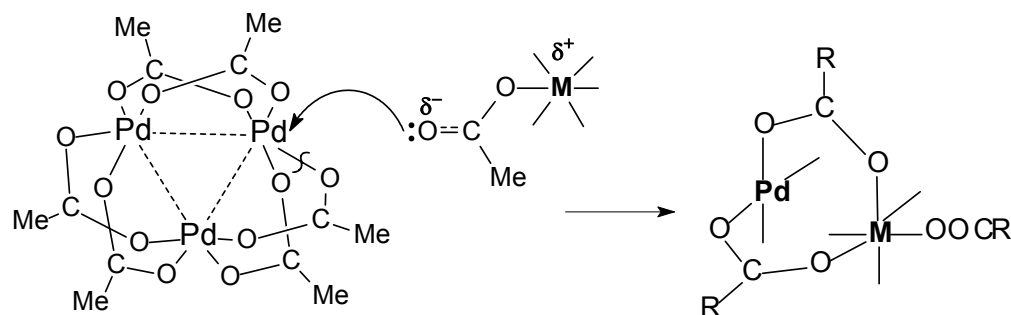


Рис. 5. Структура молекул  $\text{PdTl}(\text{CH}_3\text{COO})_5$  и  $\text{PdIn}(\text{CH}_3\text{COO})_5$  по данным РСА [25,26]

### 3.1.3. Комплексы гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия(II) с переходными металлами III группы.

Ранее в работах лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН был синтезирован и структурно охарактеризован методом РСА широкий ряд кристаллических ацетат-мостиковых гетерометаллических комплексов палладия(II) с 3d переходными металлами – цинком(II), медью(II), никелем(II), кобальтом(II) и марганцем(II) [18–21, 35,36], причем все комплексы получены с высоким выходом – 85-96%.



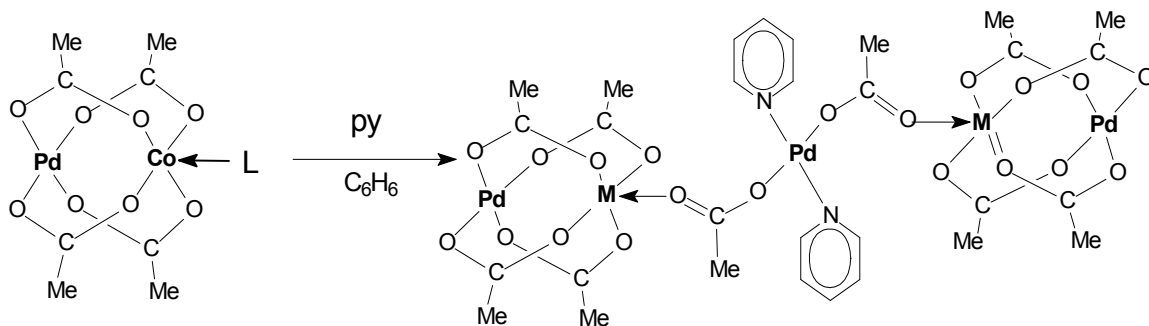
$M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}.$

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

### 3.2.1. Взаимодействие с монодентатным N-донором – пиридином.

При изучении химических свойств синтезированных гетеробиметаллических карбоксилатов палладия(II) прежде всего необходимо было выяснить, сохраняется ли биядерный мотив с коротким расстоянием палладий–дополнительный металл при действии различных атакующих агентов. Предварительные наблюдения показали, что в таких растворителях как вода, уксусная кислота, бензол и ацетонитрил комплексы не подвергаются диссоциации на отдельные компоненты (например, на соли палладия и дополнительного металла) в течение длительного времени; единственное наблюдаемое изменение состоит в замещении на молекулы растворителя лиганда (лигандов), связанного (связанных) с атомом дополнительного металла.

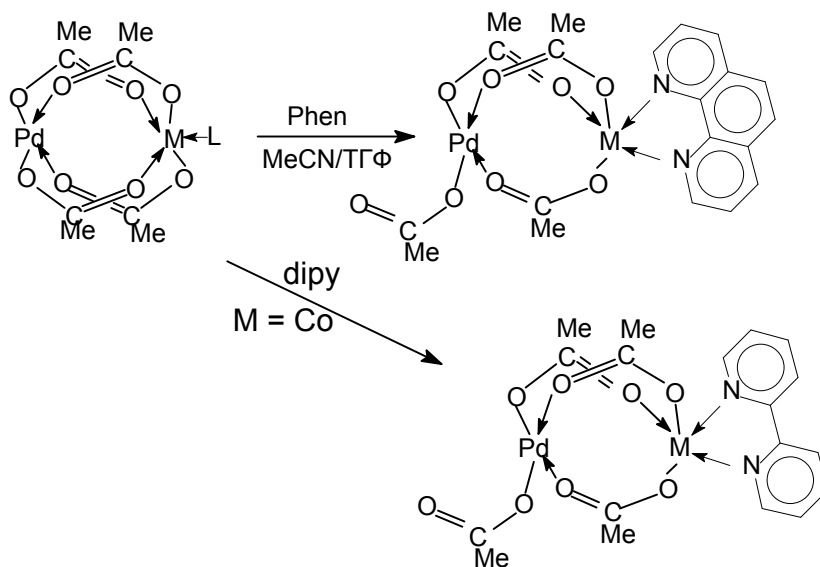
Можно было ожидать, что лабильные аксиальные лиганды  $L = \text{MeCN}$  или  $\text{H}_2\text{O}$  в комплексах  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4L$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn; L} = \text{H}_2\text{O, MeCN}$ ), связанные с атомом дополнительного металла, будут легче замещаться при действии сильных монодентатных O,N-оснований без существенного изменения структуры комплекса. Однако как оказалось, в этой реакции (бензол, комнатная температура,  $\text{py} : \text{Pd} = 1 : 1$ ) монодентатный N-донор пиридин атакует атом палладия в биметаллическом комплексе с образованием комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  (**15**) [23]:



### 3.2.2. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с бидентатными N-донорами – 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридином с разрывом одного мостика.

Бидентатные основания, такие как 1,10-фенантролин (Phen) и 2,2'-дипиридин (Dipy), могли бы привести к более глубоким превращениям гетеробиядерных комплексов. Палладий(II) известен своей склонностью к образованию прочных комплексов с N-основаниями, поэтому можно было ожидать, что в результате таких реакций произойдет разрыв карбоксилатных мостиков и распад «фонарика»  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_4\text{M}$  на моноядерные фрагменты – комплексы палладия(II) и дополнительного металла M.

Однако, как оказалось, тесный контакт между атомами палладия и дополнительного металла, связанных карбоксилатными мостиками, не нарушается даже при действии Phen и Dipy. Так, например, единственными продуктами (с выходом 90%) реакций комплексов  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{L}$  (M = Zn, Ni, Co; L =  $\text{OH}_2$ , NCMe,) с Phen оказались изоструктурные биядерные комплексы  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{M}(\text{Phen}) \times 2\text{MeCN}$  (M = Zn, Ni и Co [23]:



При формировании этих соединений происходит разрыв одного из ацетатных мостиков, но несмотря на это три из четырех ацетатных мостиков удерживают на коротком расстоянии атомы Pd и M ( $\text{Pd}\cdots\text{Zn}$  2.7004(9);  $\text{Pd}\cdots\text{Ni}$

2.6021(7); Pd...Co 2.6952(9) Å); комплекс аналогичного строения был также получен в результате реакции комплекса Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>Co(OH<sub>2</sub>) с Dipu (Pd...Co 2.6748(9) Å) [22,35,36].

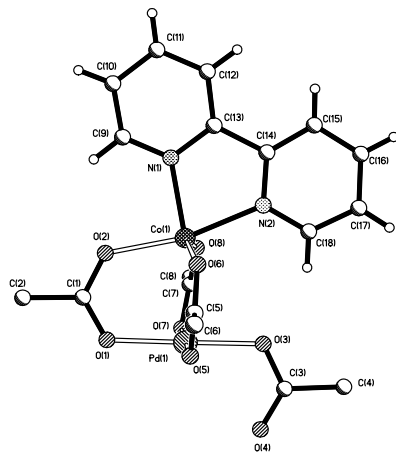


Рис. 6. M = Co

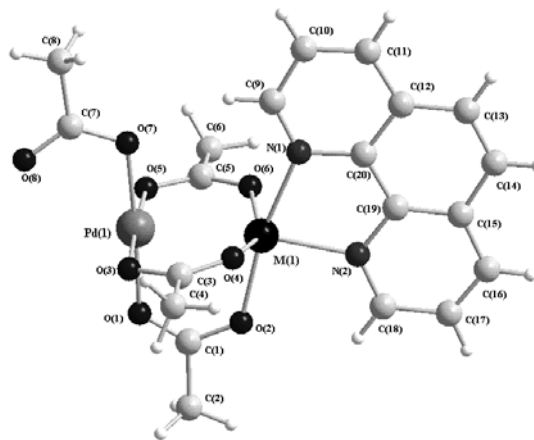


Рис. 7. M = Zn, Co, Ni

Вследствие того, что атомы палладия и дополнительного металла связаны только тремя ацетатными мостиками, в этих комплексах наблюдается увеличение расстояния Pd...M по сравнению с исходными соединениями PdM( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>L, имеющими классическую структуру «китайского фонарика с четырьмя мостиковыми ацетатными группами»:

**Таблица 4.** Изменение межатомного расстояния Pd...M при присоединении 1,10-фенантролина.

Расстояние Pd...M	Расстояние Pd...M в Pd( $\mu$ -OOCMe) <sub>3</sub> (OOCMe)M(Phen), Å	Расстояние Pd...M в PdM( $\mu$ -OOCMe) <sub>4</sub> L, Å
Pd...Co	2.6952(9)	2.515(3)
Pd...Ni	2.6021(7)	2.483(2)
Pd...Zn	2.7004(9)	2.5811(6)

### 3.2.3. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с бидентатным N-донором –1,10-фенантролином без разрыва мостиков.

В отличие от кобальта(II) (несвязывающая конфигурация d<sup>7</sup>) атом марганца(II) имеет только пять 3d-электронов (несвязывающая конфигурация d<sup>5</sup>) и еще одну незанятую атомную орбиталь. Поэтому атом марганца может принять в



аксиальное положение не один, а два донорных атома. Действительно, при взаимодействии комплекса марганца(II)  $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$  с Phen образуется комплекс  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})$  (**20**), в котором полностью сохраняется четырехмостиковая карбоксилатная структура «фонарика» с коротким расстоянием Pd–Mn 2.8425(5) Å. При использовании в качестве исходного соединения пивалатного комплекса кобальта  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{CoOOCBu}^t$  (**29**), в котором связи металла с мостиковыми лигандами прочнее, также наблюдается сохранение четырехмостиковой карбоксилатной системы.

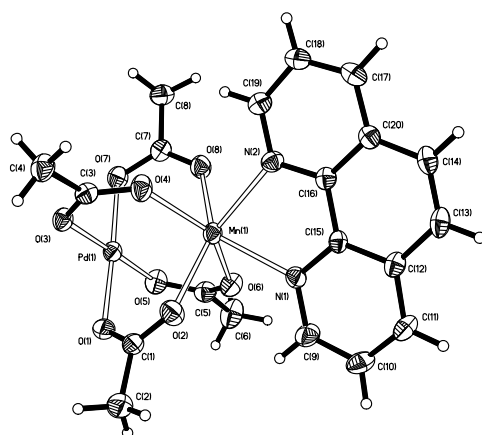


Рис. 8.  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}(\text{Phen})$  (**22**)

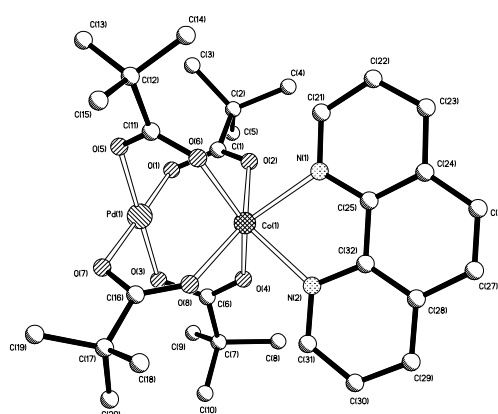
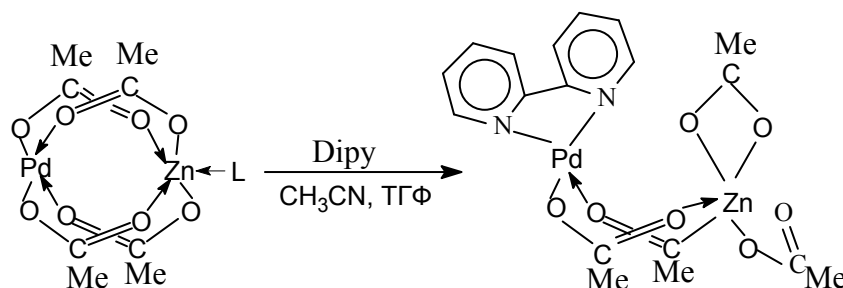


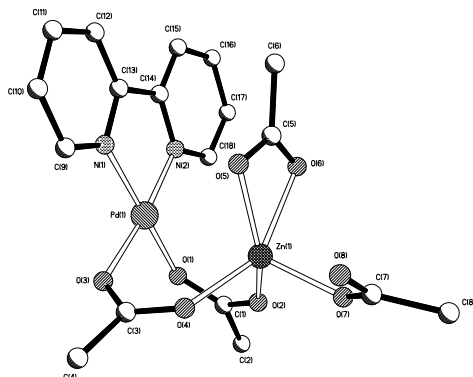
Рис. 9.  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})$  (**29**)

### 3.2.4. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с бидентатным N-донором 2,2'-дипиридином – разрыв двух мостиков.

Весьма необычные результаты были получены при изучении реакции комплекса  $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$  с 2,2'-дипиридином. Как оказалось, в отличие от комплекса с фенантролином, молекула дипиридина атакует атом цинка с образованием комплекса  $\text{DipyPd}(\text{OAc})_2\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (**23**).



По данным РСА атомы палладия и цинка в комплексе **23** связаны только двумя мостиковыми ацетатными группами. Расстояние Pd...Zn 3.133(2) Å существенно возрастает по сравнению с исходным комплексом (2.5754(12) Å). Координационное окружение атома цинка дополнено двумя атомами О хелатной ацетатной группы (Zn1-O6 2.313(12) Å) и атомом О концевой ацетатной группы.

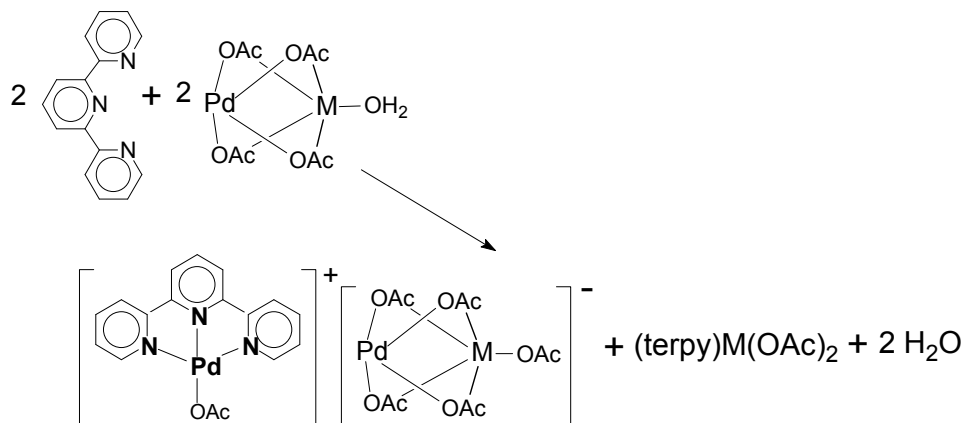


**Рис. 10.** Структура комплекса  $\text{DipyPd}(\text{OAc})_2\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (**23**).

Таким образом, биметаллическая структура остается устойчивой даже в случае сохранения двух мостиковых ацетатных групп между атомами металлов.

### 3.2.5. Реакции гетерометаллических карбоксилатов с тридентатным N-донором – терпиридином (terpy).

Атака тридентатного донора терпиридина на комплексы  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ) приводит к частичному разрушению исходных фонариков, а освободившиеся при этом ацетатные группы присоединяются к атому дополнительного металла с образованием комплексов  $[(\text{terpy})\text{PdOAc}]^+[\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_4\text{MOAc}]^-$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**27**),  $\text{Ni}$  (**26**)) [36].



По данным РСА образующиеся комплексы состоят из катиона и аниона. Весьма необычный анион представляет собой фрагмент-«фонарик», в котором окружение атома дополнительного металла дополнено концевой ацетатной

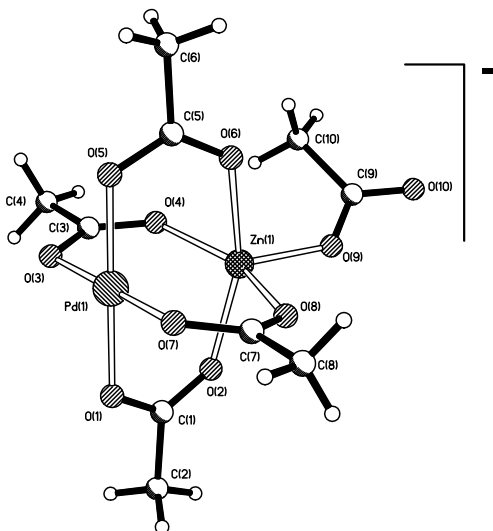
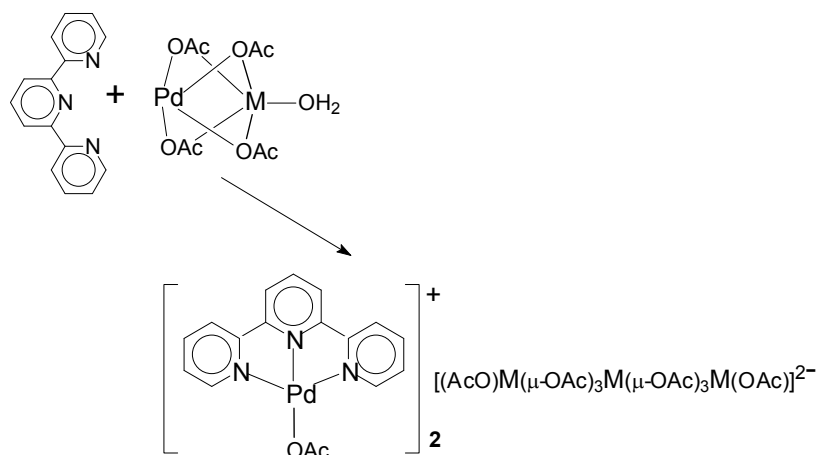


Рис. 11. Структура гетероядерного аниона

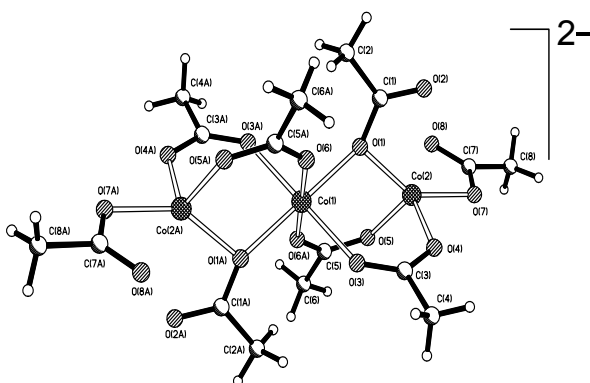
группой. Расстояния Pd...M при этом остаются практически такими же, как и в исходных комплексах.

Атомы дополнительного металла координируются с оставшимся терпиридином и образуют мооядерный комплекс (terpy)M(OAc)<sub>2</sub>.

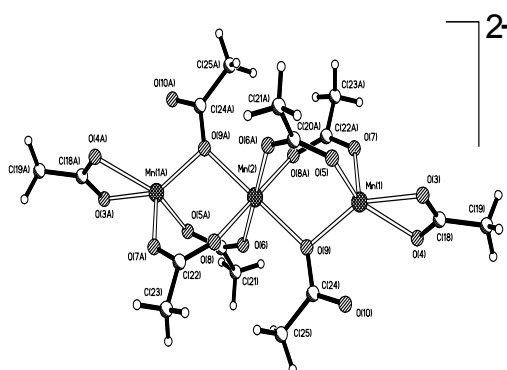
В случае нечетно-электронных атомов кобальта и марганца под действием терпиридина происходит полное разрушение структуры исходного «китайского фонарика» с образованием палладийсодержащего катиона и трехъядерных карбоксилатных анионов дополнительного металла  $[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]^+_2 [(\text{OOCMe})\text{M}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{M}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{M}(\text{OOCMe})]^{2-}$  ((M = Co (24), Mn(25)).



В анионе атомы кобальта и марганца связаны попарно тремя мостиковыми ацетатными группами. Однако в отличие от кобальта, в анионе марганца концевые ацетатные группы связаны хелатно.



**Рис. 12.** Строение аниона  $[(\text{OOCMe})\text{Co}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Co}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Co}(\text{OOCMe})]^{2-}$



**Рис. 13.** Строение аниона  $[(\text{OOCMe})\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe})_3\text{Mn}(\text{OOCMe})]^{2-}$

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

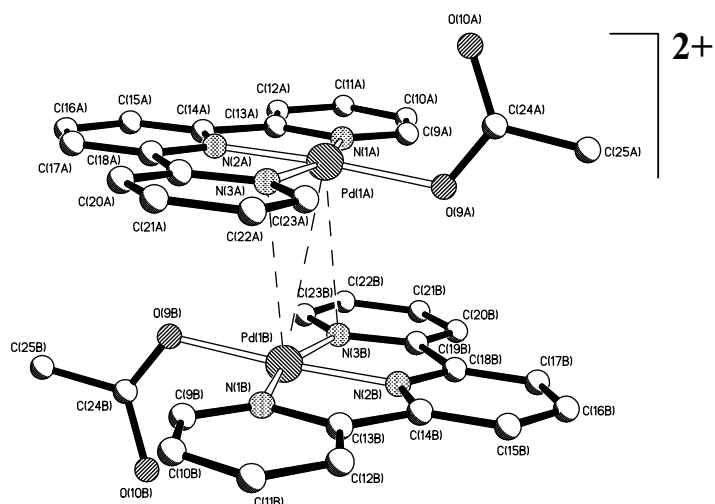
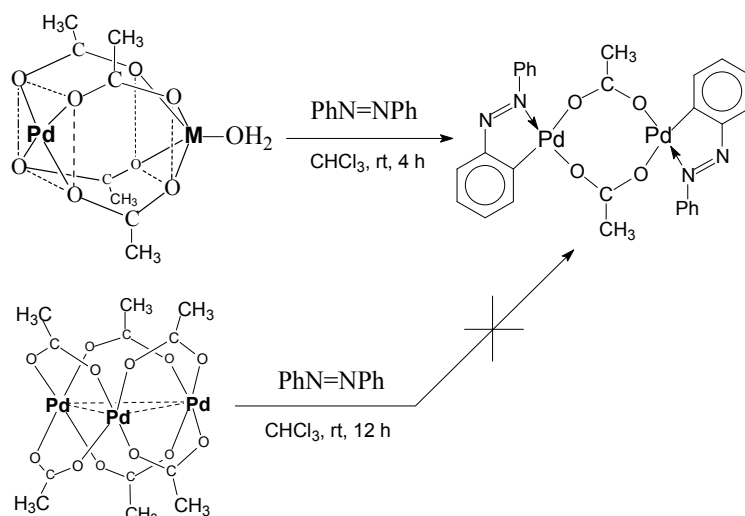


Рис. 19. Структура стопочного дикатиона

Таким образом, реакции биметаллических карбоксилатов палладия(II) с N-донорными основаниями протекают по-разному в зависимости от природы дополнительного металла, донорной способности и дентатности лиганда, приводя или к образованию либо комплексов большей ядерности, либо к частичному или полному разрушению структуры исходного «китайского фонарика».

### 3.2.6. Взаимодействие гетерометаллических карбоксилатов с монодентатным N-донором – азобензолом.

В отличие от реакции комплексов  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) с пиридином, приводящих к частичному разрушению гетерометаллических комплексов с образованием гетероядерного комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  [23], взаимодействие с другим N-донором – *транс*-азобензолом  $\text{Ph}_2\text{N}_2$  (хлороформ, комнатная температура) приводит к образованию гомоядерного комплекса  $(\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCMe})_2$  (**28**) в качестве единственного палладийсодержащего продукта реакции с выходом 90-94 %:



При этом дополнительный металл не образует N-содержащих продуктов реакции, а превращается в соответствующий ацетатный комплекс.

Данные РСА показали, что *орто*-металлированные молекулы азобензола в комплексе **28** присоединяются к обоим атомам ( $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$  2.9032(3) Å), которые в свою очередь связаны двумя мостиковыми ацетатными. Атомы  $\text{Pd}^{\text{II}}$  имеют типичное плоско-квадратное окружение, состоящее из атомов O ацетатных групп и атомов N и C атомов *орто*-металлированного азобензольного лиганда [23].

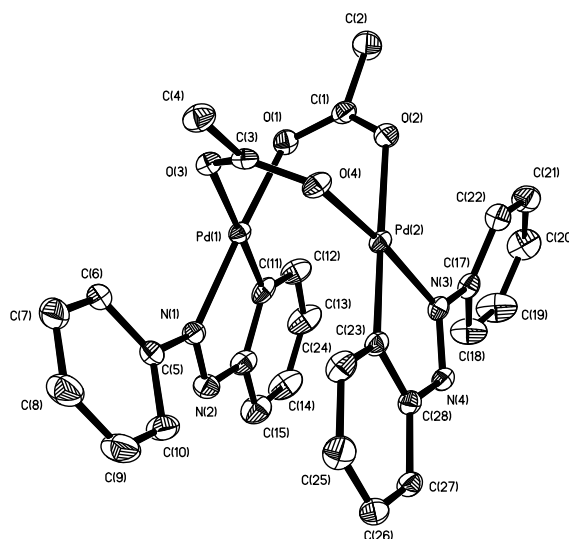


Рис. 14. Структура комплекса  $(\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\mu\text{-OOCMe})_2$  (**28**)

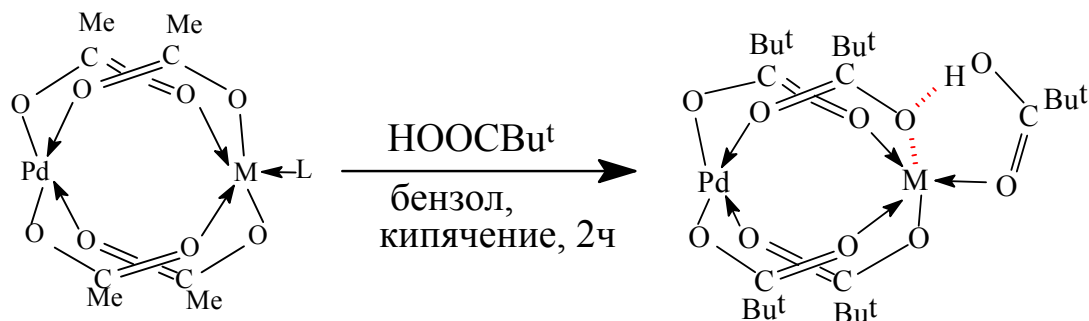
Представляется важным отметить два момента. В-первых, в паре металлов, входящих в состав исходных комплексов  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ), палладий оказывается более предпочтительным для координации азобензола по

сравнению с атомом дополнительного металла, в то же время 3d-металлы обычно не активны в ортометаллировании и превращаются в ацетаты соответствующих металлов. Этот факт представляется весьма неожиданным, поскольку никель(II) – широко известный активный металлирующий агент для азобензола. Во-вторых, указанные исходные комплексы реагируют с азобензолом значительно легче, чем гомометаллический  $\text{Pd}_3(\text{OOCCH}_3)_6$ , в присутствии которого наблюдаются только следовые количества комплекса **28** в тех же условиях даже через 12 ч. Известно, что как правило, *орто*-палладирование азобензола и родственных N-арилов комплексами  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (например  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_2/\text{NaOOCCH}_3$  или  $\text{Pd}_3(\text{OOCCH}_3)_6$ ) протекает или в течение более длительного времени, или при нагревании, причем выход *орто*-металлированных комплексов обычно существенно ниже, чем в нашем случае. Таким образом, наши опыты выявили несомненное преимущество гетерометаллических комплексов на основе  $\text{Pd}^{\text{II}}$  по сравнению с монометаллическими аналогами в реакции *орто*-металлирования.

### 3.3.1. Обмен мостиковых ацетатных лигандов в биядерных комплексах.

В некоторых случаях процессы восстановления неорганических и металлоорганических комплексов проводят в среде безводных органических растворителей. Обычным способом повышения растворимости является замена метильной группы ацетат-аниона на более разветвленный радикал, например, *трет*-бутил. В связи с этим были изучены реакции гетерометаллических ацетатных комплексов палладия(II), содержащих двухвалентные 3d-металлы, с триметилуксусной (пивалевой) кислотой  $\text{Bu}^t\text{COOH}$ . Было обнаружено [28,36], что независимо от природы дополнительного металла все ацетатные комплексы легко подвергаются полному замещению мостиковых  $\text{MeCOO}^-$ -анионов на пивалат-анионы при нагревании бензоле ( $60^\circ\text{C}$ ) даже с небольшим избытком пивалиновой кислоты, превращаясь в соответствующие гетеробиметаллические комплексы-«фонарики»  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}$  с четырьмя пивалатными мостиками, хорошо

растворимые в малополярных органических растворителях, в том числе в гексане и пентане.



Строение полученных комплексов, также, как и в случае гетерометаллических ацетатов, определяется как структурообразующими свойствами атома  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , а также природой дополнительного металла. Так, в случае цинка(II), кобальта(II) и никеля(II) удастся получить изоструктурные гетеробиметаллические комплексы-«фонарики»  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ ), в которых аналогично гетерометаллическим ацетатам имеются весьма короткие расстояния металл–металл ( $2.5687(9)\text{\AA}$  (?),  $2.4651(7)\text{\AA}$  (**29**),  $2.5377(9)\text{\AA}$ ) соответственно, значительно меньшие суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов палладия(II) и дополнительного металла.

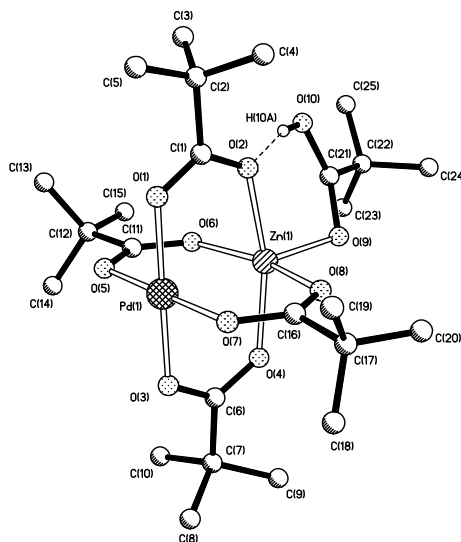


Рис. 15. Строение комплексов  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ ;  $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$



В случае гетерометаллического ацетатного комплекса с марганцем(II) реакция приводит к образованию биядерного комплекса  $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2$  (**32**) с двумя молекулами пивалиновой кислоты, координированными в аксиальной позиции атома дополнительного металла ( $\text{Pd}\cdots\text{Mn}$  2.8544(8) Å).

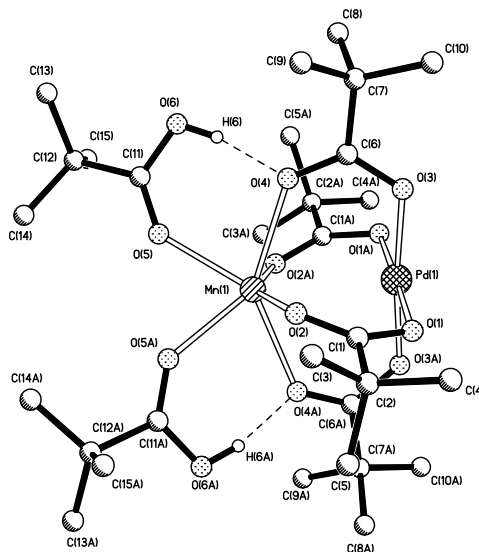
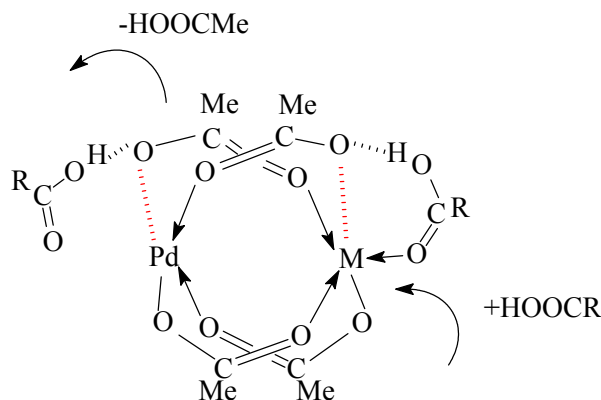


Рис. 16. Строение комплекса  $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2$  (**32**)

В комплексах **29**, **30**, **31**, **32** обращает на себя внимание наличие короткой внутримолекулярной связи атома водорода аксиально-координированной концевой молекулы пивалиновой кислоты с атомом кислорода одного (или двух как в случае марганца) мостиковых пивалат-анионов, приводящее к заметному (на 0.15–0.2 Å) разрыхлению одной (или двух для  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) связей  $\text{Mn}\text{-O}$  при близких параметрах такой водородной связи ( $\text{O}(8)\cdots\text{O}(10)$  2.608(5)–2.611(5) Å в комплексах **29**, **30**, **31** соответственно и  $\text{O}(8)\cdots\text{O}(10)$  2.624(3),  $\text{O}(2)\cdots\text{O}(11)$  2.626(3) Å в комплексе **32**). Степень разрыхления зависит от природы переходного металла. Образование таких водородных связей позволяет предложить возможный механизм последовательного обмена мостиковых лигандов в тетракарбоксилатных комплексах-«фонариках»: вначале молекула кислоты координируется с атомом дополнительного металла в аксиальной позиции «фонарика» и при этом образуется внутримолекулярная водородная связь;

возможными интермедиатами этой стадии являются структурно охарактеризованные комплексы **29**, **30**, **31**, **32**; затем происходит перенос протона и образуется свободная молекула вытесняемой кислоты и мостиковый анион другой кислоты.



Другим вероятным местом атаки кислоты могут быть атомы кислорода мостиковых анионов, связанных непосредственно с атомом Pd<sup>II</sup>, причем характер внутримолекулярного водородного связывания в этих комплексах, которые могут быть интермедиатами такого маршрута лигандного обмена, также определяется природой переходного металла.

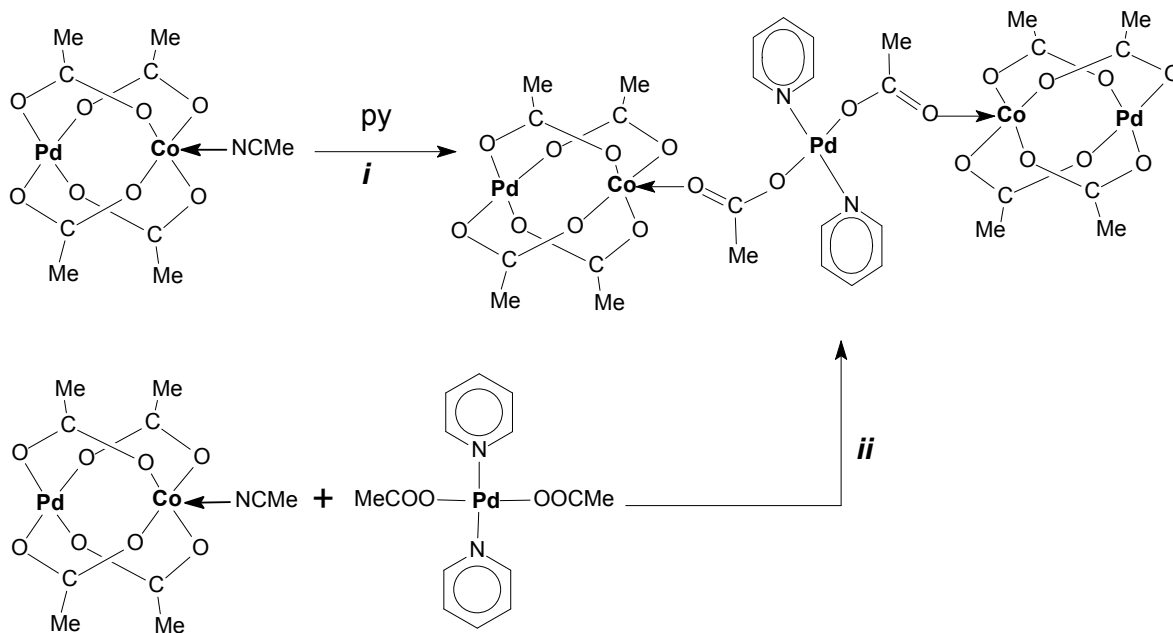
Таким образом, в случае гетерометаллических пивалатов, содержащих дополнительные 3d-переходные металлы, прослеживаются те же закономерности, что и для гетерометаллических ацетатов: независимо от природы дополнительного металла сохраняется основной структурный мотив – «фонарик» Pd(μ-OOCR)<sub>4</sub>M, короткие расстояния Pd–M и образуются внутримолекулярные водородные связи, приводящие к разрыхлению одной или нескольких связей Pd–O мостиковых карбоксилат-анионов без существенного удлинения расстояний палладий–дополнительный металл.

### 3.3.2. Синтез пятиядерных и триядерных комплексов.

Поскольку показано, что взаимодействие гетерометаллического ацетатного комплекса **4** с пиридином ведет к образованию пятиядерного комплекса **15**, то вполне можно ожидать, что на первой стадии часть молекул исходного комплекса

подвергается нуклеофильной атаке молекулой пиридина на атом Pd с разрывом четырехмостиковой системы  $\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Co}$  и образованием промежуточного фрагмента  $[\text{PdPy}_2]$ . Реакция этого фрагмента со следующей молекулой исходного комплекса приводит к замещению лабильного аксиального лиганда  $\text{MeCN}$  на донорный атом O координированной  $\text{MeCOO}$  группы и связыванию двух молекул в комплекс **15**. Для проверки этого предположения мы провели прямую реакцию между комплексом **4** и независимо полученным *транс*-  $(\text{Py})_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$ . Было обнаружено, что реакция также приводит к образованию комплекса **15** даже с более высоким выходом. В обоих случаях комплекс **15** был выделен в виде сольвата с бензолом  $\mathbf{15} \times 3\text{C}_6\text{H}_6$ .

Таким образом, комплекс **15** был получен двумя методами: (i) непосредственно по реакции комплекса **4** с пиридином и (ii) по реакции **4** с комплексом *транс*- $(\text{Py})_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$  [23].



*i*: бензол, комнатная температура (выход 40%)

*ii*: бензол, комнатная температура (выход 65%)

Рентгенодифракционный эксперимент показал, что молекула **15** состоит из двух гетеробиядерных фрагментов—«фонариков»  $\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_4$  ( $\text{Pd-O}$  2.000(3)

– 2.010(3) Å, Co–O 2.060(3) – 2.085(3) Å), связанных между собой двумя мостиковыми ацетатными лигандами (Co(1)–O(9) 2.003(3) Å) принадлежащими центральному звену *транс*-Pd(py)<sub>2</sub>(OOCMe)<sub>2</sub> (Pd–O 2.011(2) Å, Pd–N 2.022(3) Å). Расстояния Pd–Co (Pd⋯Co 2.5418(7) Å) практически такие же, что и в **7** (Pd⋯Co 2.515(3) Å, 2.551(3) Å).

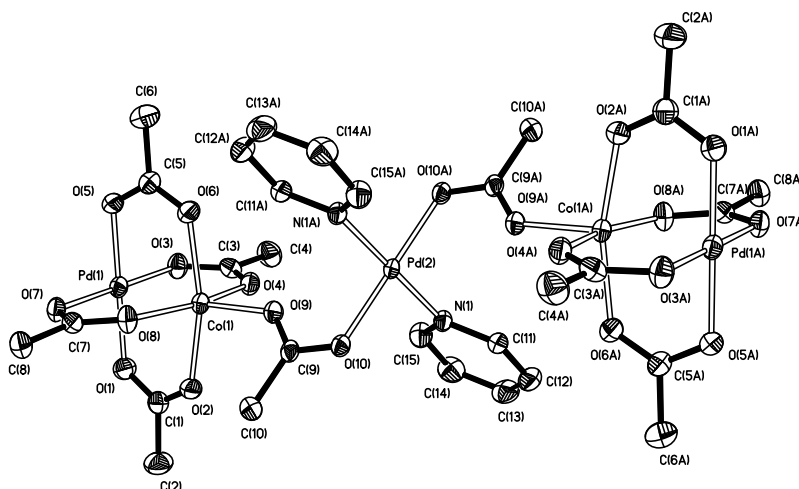


Рис. 17. Структура комплекса [Pd(μ-OOCMe)<sub>4</sub>Co]<sub>2</sub>(μ-OOCMe)<sub>2</sub>Pd(py)<sub>2</sub> (**15**)

Молекулы пятиядерных комплексов связаны в кристалле слабыми взаимодействиями между атомами Pd и молекулами бензола. Расстояние Pd...C составляет ~3.1 Å.

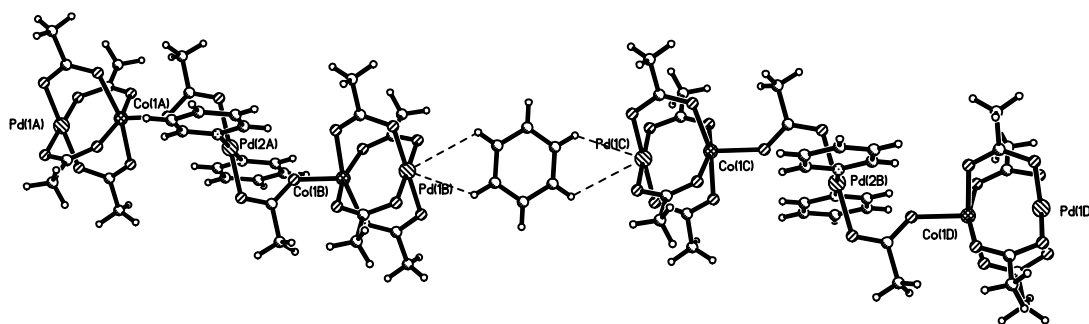
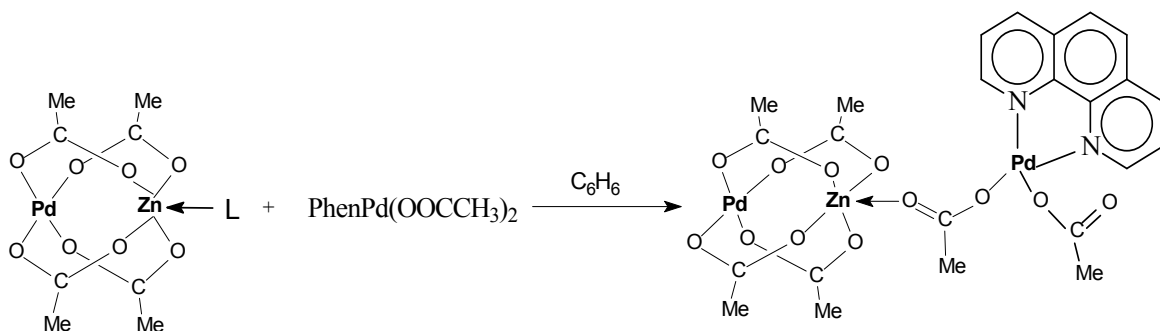


Рис. 18. Фрагмент цепи, образованной двумя молекулами **15** связанными в кристалле сольватными молекулами бензола  $15 \times 3C_6H_6$

Аналогичным образом по методу (ii) были получены пятиядерные комплексы других 3d-металлов [Pd(μ-OOCMe)<sub>4</sub>M]<sub>2</sub>(μ-OOCMe)<sub>2</sub>Pd(py)<sub>2</sub> (M = Zn (**17**), Mn (**18**), Ni (**19**)) [22,23,36]. Интересно отметить, что угол между направлением линии Pd...M и линии связи C=O в центральных мостиковых ацетатных лигандах для Zn, Ni и Co составляет ~40 градусов, в то время как в

случае Mn этот угол существенно меньше и линии этих двух связей находятся практически на одной прямой. Это связано, по-видимому, с наличием дополнительной свободной орбитали у атома марганца, которая взаимодействует со второй свободной парой электронов атома кислорода карбоксилатной группы.

Поскольку было показано, что моноядерный комплекс палладия  $(Py)_2Pd(OOCMe)_2$  может выступать в качестве связующего блока между двумя фрагментами фонариками, то по аналогии с этим мы предположили, что комплекс  $PdPhen(OOCMe)_2$  можно будет использовать для синтеза трехъядерных комплексов с гетерометаллическими «фонариками» Pd(II)-M(II). Наши опыты показали, что при действии моноядерного фенантролинового комплекса палладия на  $Pd(\mu-OOCMe)_4Zn(OH_2)$  образуется трехъядерный комплекс  $Pd(\mu-OOCMe)_4Zn(\mu-OOCMe)PdPhen(OAc)$  (**34**):



По данным рентгеноструктурного анализа расстояние Pd...Zn во фрагменте «фонарике» практически не изменилось по сравнению с исходным комплексом (2.598(3) Å). Координационное окружение второго атома

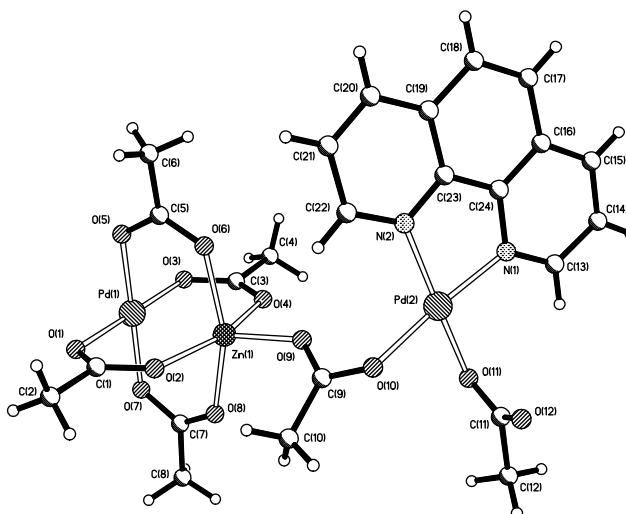


Рис. 19. Структура молекулы комплекса 34.

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. Изучение комплексов палладия с Al, Ga, In методами квантовой химии.

С целью выяснения природы связи и электронного строения этих комплексов нами выполнены квантово-химические расчеты биметаллических комплексов PdM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub> (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. 5) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными в пределах обычного завышения расстояний металл-металл при расчетах в SDD и CEP-121G базисах.

**Таблица 5.** Оптимизированная геометрия и разница в энергиях (ккал/моль) низко- и высокоспинового состояний ( $\Delta E_{\text{hs}}$ ) комплексов  $\text{PdM}(\text{CH}_3\text{COO})_5$ .

Комплекс	спин. сост.	Потенциал, базис	$\Delta E_{\text{hs}}$	R(Pd-M)	R(Pd-O <sub>k</sub> )	R(M-O <sub>k</sub> )	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
<b><math>\text{PdIn}(\text{OAc})_5</math></b>		<b>Данные PCA</b>		<b>2.7438</b>	<b>1.995(3)</b> <b>2.119(4)</b>	<b>2.061(4)</b> <b>2.200(3)</b>	<b>ХК</b>

Результаты расчетов 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 (РСА) не часто встречающейся в координационной химии конформацией ацетатной группы.

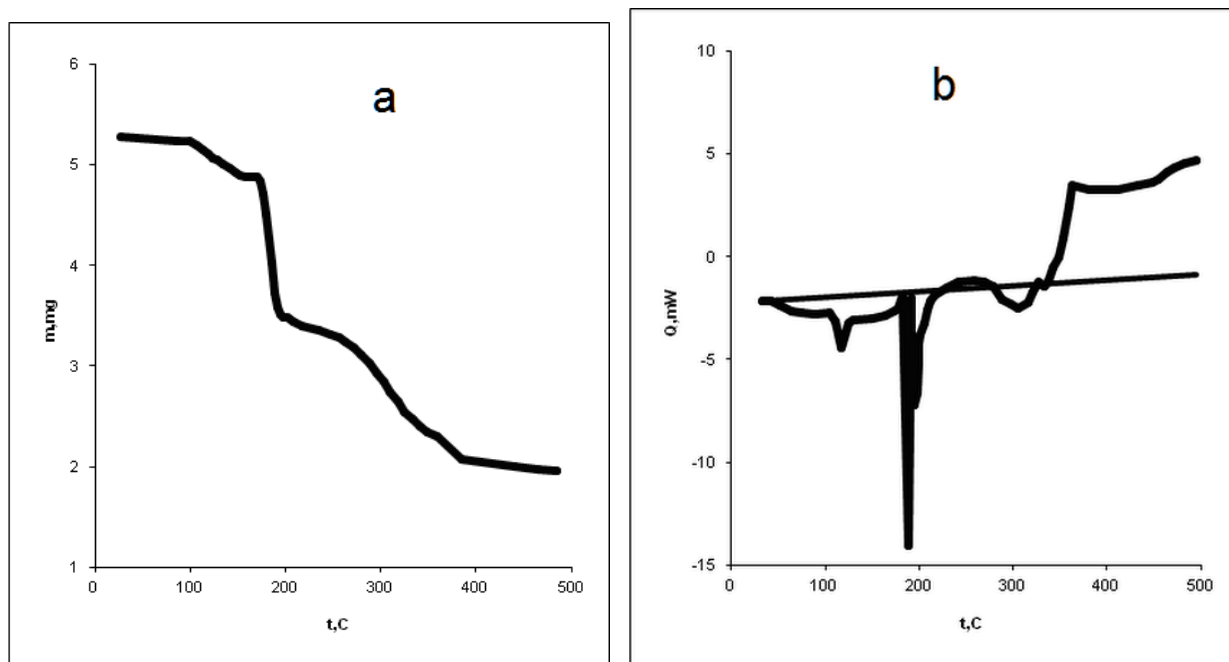
Расчеты геометрии аналогичных молекул  $\text{PdM}(\text{CH}_3\text{COO})_5$ ,  $M = \text{Ga}$  и  $\text{Al}$  показали, что в случае Ga оптимизация исходной хелатной и линейной структур всегда приводит к линейной конформации. Для комплекса Al при оптимизации сохраняется заданная исходная конформация. Для комплексов Ga и Al комплексов синглетное состояние энергетически значительно выгоднее триплетного ( $-31.4$  и  $-25.1$  ккал/моль).

### 3.5. Физико-химические свойства гетерометаллических комплексов

#### 3.5.1. Термические превращения комплексов $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$ ( $\text{M} = \text{Zn, Ni, Co, Mn}$ ) в инертной атмосфере.

Термическое поведение гетерометаллических комплексов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) при нагревании в атмосфере Ar (20 мл/мин) до 500 °С на примере комплексов  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (17), Ni (19), Co (15), Mn (18)).

Эти эксперименты показали, что кристаллы комплексов  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (17), Ni (19), Co (15), Mn (18)) легко теряют все сольватные молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  уже при хранении на воздухе при комнатной температуре. При термическом разложении комплексы с дополнительными металлами Zn, Ni, Mn свободные от сольватного  $\text{C}_6\text{H}_6$  стабильны при нагревании до 90 °С. Их дальнейший термораспад практически идентичен комплексу с Co. На рисунке 4.4 показана зависимость изменения массы (а) и теплового потока (б) на примере термораспада комплекса 15 в атмосфере Ar:



**Рис. 20.** Зависимость изменения массы (а) и теплового потока (б) при термораспада комплекса 12 в атмосфере Ar.



Дальнейшее нагревание в атмосфере аргона приводит к постадийному термическому разложению комплексов  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2 \times 3\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**17**),  $\text{Ni}$  (**19**),  $\text{Co}$  (**15**),  $\text{Mn}$  (**18**)) с образованием металлического палладия и  $\text{CoO}$  ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  соответственно) в качестве основных продуктов при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Кривая ДТА-ТГ (Рис. 20 *a,b*) может быть интерпретирована следующим образом: (1) на первой стадии происходит отщепление одного из пиридиновых лигандов при  $90\text{--}160^\circ\text{C}$  (потеря веса 6.9 % первого лиганда сопровождается слабым эндотермическим эффектом); (2) перегруппировка комплексов после этого сопровождается элиминированием половины  $\text{MeCOO}^-$  лигандов в интервале  $160\text{--}190^\circ\text{C}$  (потеря веса на второй стадии 25.2 % сопровождается сильным дублетным эндотермическим эффектом); (3) отщепление второго  $\text{Py}$  лиганда при  $160\text{--}250^\circ\text{C}$  (потеря веса 6.0 % без заметного термического эффекта); (4) окончательный распад в интервале  $250\text{--}380^\circ\text{C}$  (потеря веса 29.0 % со сложным термическим эффектом). Общая потеря веса при нагревании комплекса **15** до  $500^\circ\text{C}$  ( $61.1 \pm 1.5\%$ ) соответствует его деструкции до металлического палладия и  $\text{CoO}$  (вычисленная потеря веса 60.4 %, остаток массы комплекса **15** составил 39.00 %).

Сумма масс металлов в одной молекуле комплекса **15** составляет 437.13. В том случае, если весь кобальт существует в форме оксида кобальта  $\text{CoO}$ , масса остатка должна быть 469.13. Полученное значение подтверждается данными рентгенофазового анализа РФА (табл. 6):

**Таблица 6.** Данные РФА состава твердого продукта термолиты комплекса **15**.

Продукт восстановления		Оксид кобальта $\text{CoO}$		Сплав $\text{Co-Pd}$ [65-6075]*		Сплав $\text{Co-Pd}_2$		Pd	
d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)	d(Å)	I(%)
<b>2.64</b>	<b>80</b>	2.6234	100						
		2.2720	15						
<b>2.25</b>	<b>100</b>							2.2458	100
				2.1651	99.9	2.2113	100		
<b>1.945</b>	<b>40</b>							1.9451	60

						1.9149	29		
<b>1.89</b>	<b>40</b>								
				1.8750	43.3				

Небольшое различие в расчетной и полученной остаточной массе может быть связано как с погрешностью ее измерения, так и с наличием небольшого количества биметаллического сплава в полученном продукте термолиза. Кроме того, обращает на себя внимание, что рефлекс с  $d(\text{Å})1.89$  и интенсивностью 40(%) не совпадает с близким пиком  $\text{CoO}$ . По-видимому, это связано с образованием другой модификации оксида кобальта. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

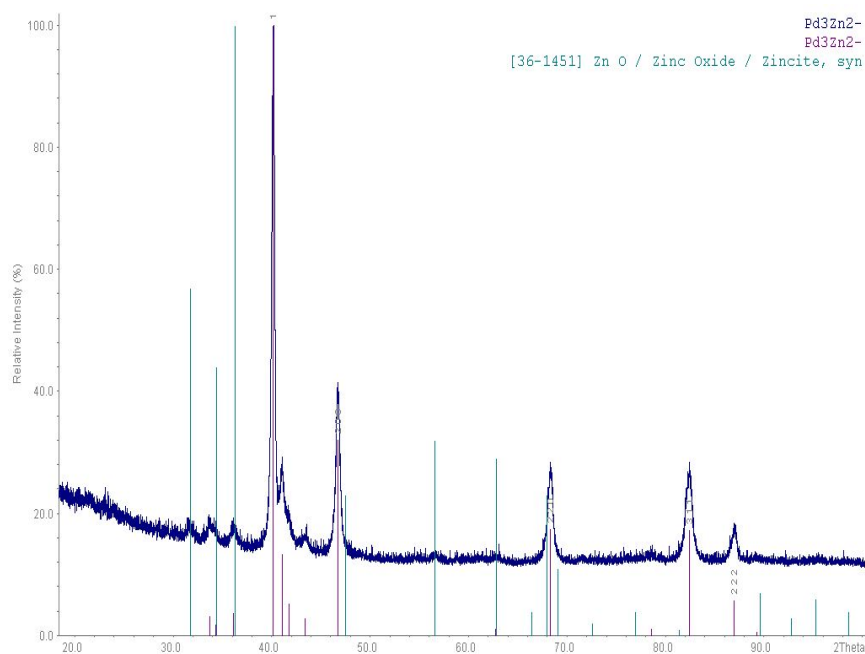
Следует отметить, что рефлекс на кривой РФА от металлического палладия и частиц  $\text{CoO}$  достаточно широкие. Исходя из полуширины наиболее интенсивных дифракционных линий (111) и (200) и используя уравнение Шеррера ( $\beta = K\lambda/L \cos\theta$ ), размер кристаллитов Pd и  $\text{CoO}$  можно оценить равным 5–10 нм. Таким образом, твердый материал, полученный при термическом разложении комплекса **15**, состоит из наночастиц металлического палладия и  $\text{CoO}$ .

### 3.5.2. Восстановительный термолиз комплексов $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) и идентификация продуктов.

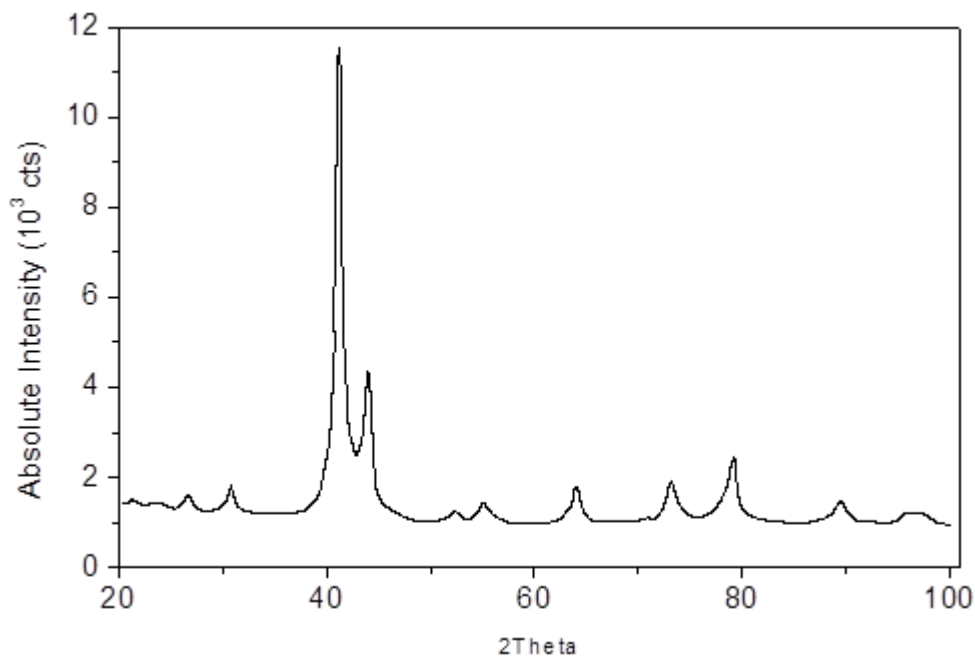
#### Восстановительный термолиз комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ .

Комплекс  $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Zn}]_2(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  (**17**) восстанавливали в атмосфере газовой смеси гелия, содержащего 10%  $\text{H}_2$ , до температуры 600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Твердый продукт восстановительного термолиза исследовали методом РФА.

Полученная дифракционная картина представлена на рис. 21.



**Рис. 21.** Экспериментальная дифракционная картина продукта порошкообразного продукта восстановительного термолита комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  (**10**).

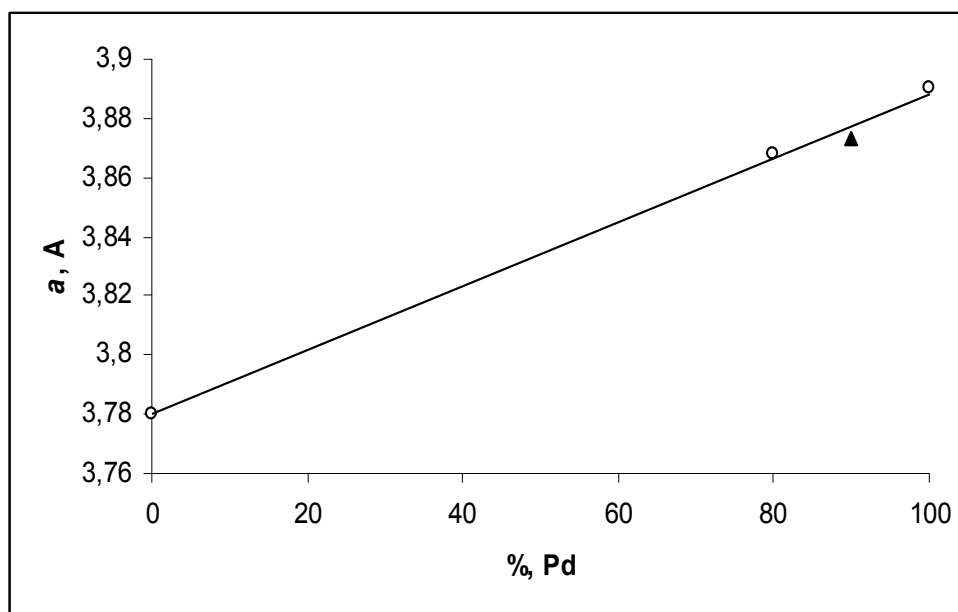


**Рис. 22.** Рентгеновская дифрактограмма восстановления комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH})_2$  в токе 10 %  $\text{H}_2/\text{He}$  при 250 °С.

Ранее было показано [35], что разложение комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH})_2$  в восстановительной атмосфере (5–10%  $\text{H}_2$  в смеси с  $\text{Ar}$  или  $\text{He}$ ) приводит к восстановлению не только палладия(II), но и цинка(II). При температурах 20–50°C

этот комплекс разлагается под действием газообразного водорода с образованием металлического Pd, а Zn остается в двухвалентном состоянии. Однако его нагревание до 250 С в токе 10% H<sub>2</sub>/Ar приводит к формированию частиц нанокристаллического сплава Pd–Zn размером  $25 \pm 5$  нм, которые были однозначно идентифицированы методом рентгенофазового анализа (рис. 22) [37]. Несмотря на значительное сходство дифракционных картин, следует отметить, что в случае восстановления комплекса соотношение металлов в нем 1:1, что крайне благоприятно для образования сплава Pd–Zn. В исследуемом нами комплексе **17** соотношение 3Pd:2Zn, что, по-видимому, может привести к повышению содержания палладия в сплаве.

Действительно, используя известные из базы данных РФА параметры ячейки ( $a$ , Å) для Pd, Zn и их сплава на основании закона Вегарда был построен график зависимости (рис. 23) параметра решетки “ $a$ ” и процентного содержания палладия. По экспериментальным данным был определен состав фазы твердого продукта разложения комплекса **17**, содержащий как палладий, так и цинк — Pd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>.



**Рис. 23.** Зависимость параметра решетки ( $a$ , Å) от процентного содержания палладия в системе Pd–Zn: ○ – литературные данные; ▲ – экспериментальные состав фазы Pd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>.

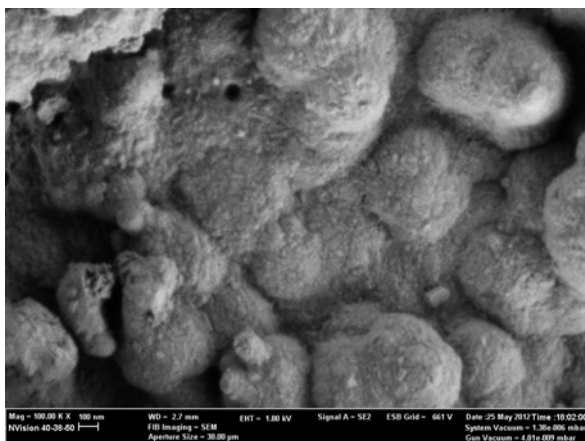
Фаза  $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$  имеет кубическую симметрию с параметром ячейки  $a$   $3.8728(12) \text{ \AA}$  и объемом ячейки  $58.09(3) \text{ \AA}^3$ . Такое соотношение металлов в сплаве определяет наличие фазы на основе цинка не связанного с палладием. Действительно, наряду со сплавом уверенно идентифицирована фаза  $\text{ZnO}$ . Данные анализа фазового состава твердого продукта восстановительного термолиза комплекса **17** представлены в табл. 7.

**Таблица 7.** Данные РФА продукта восстановления комплекса **17** в токе 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  при  $600^\circ\text{C}$

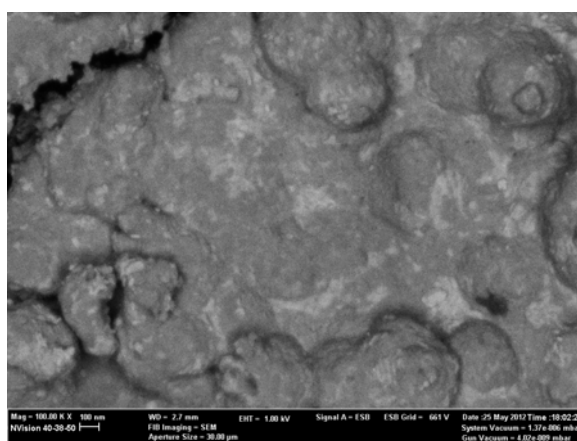
Эксперимент			ZnO	
d (Å)	I (%)	hkl	d (Å)	I (%)
2.819130	2.66		2.819130	2.66
2.612002	1.96		2.612002	1.96
2.482348	3.76		2.482348	3.76
2.243601	100.00	111		
1.942249	32.14	200		
1.625735	1.12		1.625735	1.12
1.480443	1.13		1.480443	1.13
1.372007	17.62	220		
1.169624	17.28	311		
1.119329	5.93	222		

Таким образом, при восстановительном термолизе комплекса **17** образуется смесь фазы сплава  $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$  и фазы стехиометрически избыточного цинка в виде  $\text{ZnO}$ , в отличие от продуктов термического распада в инертной атмосфере, представляющих собой металлический палладий  $\text{Pd}$  и  $\text{ZnO}$ .

Микроструктура полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Микрофотографии твердого продукта термолиза комплекса **17** с использованием разных детекторов и различных увеличениях представлены на рис. 24-25. Глубина проникновения электронов составляет  $\sim 1$  микрон.

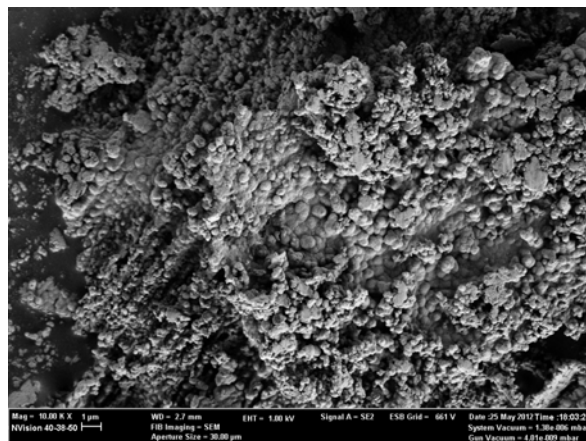
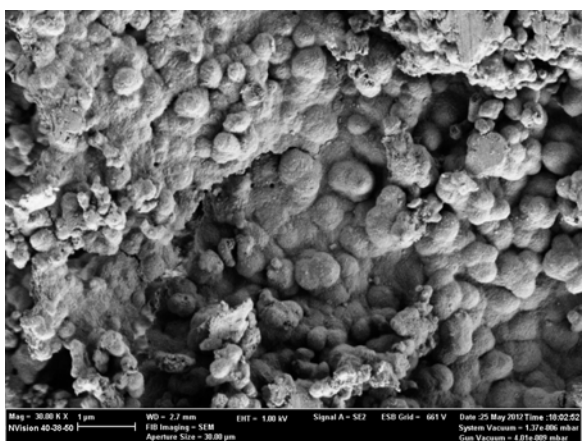


**Рис. 24** Микрофотография твердого продукта термоллиза комплекса **17** с использованием датчика ESB.



**Рис. 25.** Микрофотография твердого продукта термоллиза комплекса **17** с использованием датчика SE2.

Микрофотографии, представленные на рис. 24 и 25, получены для одной и той же точки объекта с одинаковым увеличением, но сделаны с использованием разных детекторов. На рис. 24 микрофотография получена с помощью детектора SE2, который дает изображение в топографическом контрасте, что позволяет четко видеть форму и размеры частиц. Рисунок 25 получен с помощью обратно рассеянных электронов (ESB), то есть в режиме  $Z$  (атомный номер) – контраста. В этом режиме участки образца, содержащие элементы с большим атомным номером (в нашем случае это фаза  $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ ) выглядят более светлыми, а участки с более легким элементом ( $\text{ZnO}$ ) темнее. Таким образом, можно сделать вывод о неоднородном распределении фаз в твердом продукте термоллиза комплекса **17**.

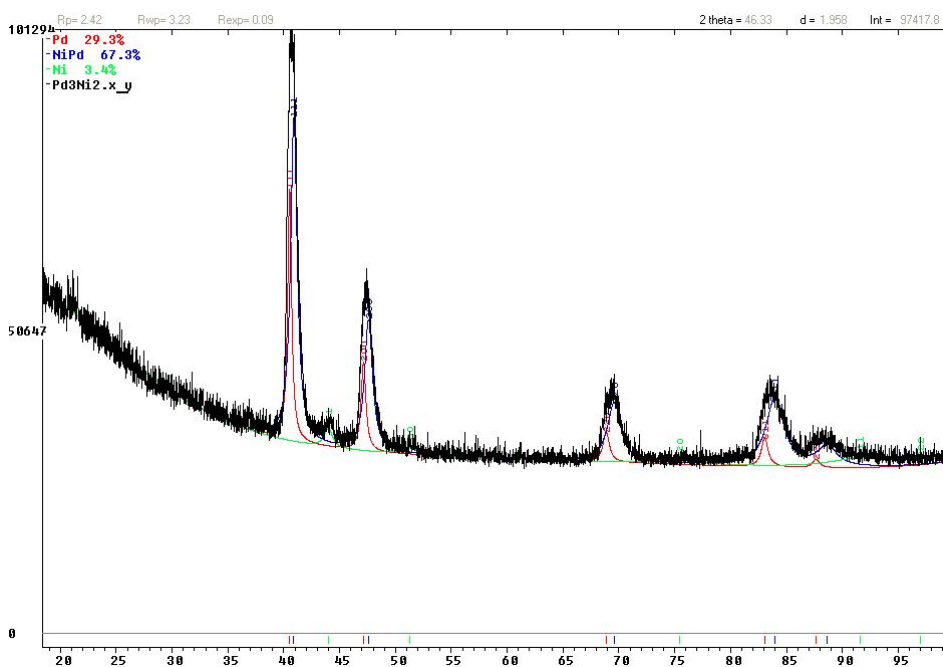


**Рис. 26-27.** Микрофотографии твердого продукта термоллиза комплекса **17** с использованием датчика SE2, сделанные при разном увеличении: рис. 26:  $\text{—|—|}$  – 1 мкм; рис. 27:  $\text{—|—|}$  – 1 мкм

На рис. 26-27 отчетливо видно, что образец сильно агломерирован и состоит из частиц близких к сферической форме с достаточно широким распределением по размерам.

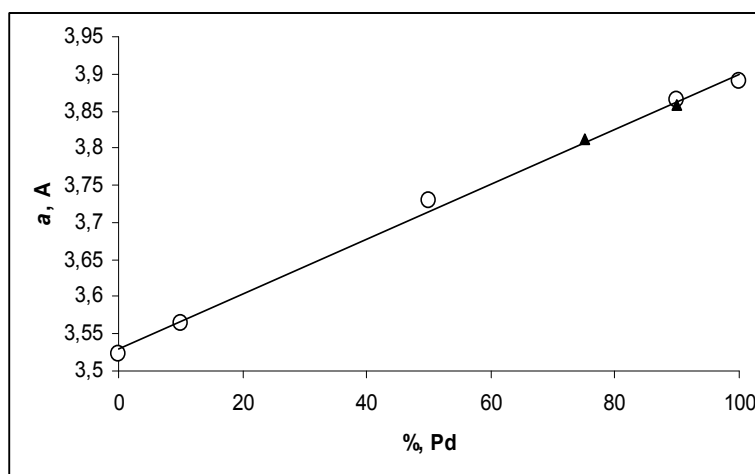
### Восстановительный термолиз комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ni}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ .

Комплекс  $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ni}]_2(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  (**19**) восстанавливали в атмосфере газовой смеси гелия, содержащего 10%  $\text{H}_2$ , до температуры 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Твердый продукт восстановительного термолиза исследовали методом РФА. Полученная нами дифракционная картина представлена на рис. 28.



**Рис. 28.** Экспериментальная дифракционная картина порошкообразного продукта восстановительного термолиза комплекса **11**.

По данным литературы [46], известны три сплава палладий-никель:  $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}$ ,  $\text{PdNi}$  и  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ . Используя известные из базы данных РФА параметры ячейки ( $a$ , Å) для  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  и их сплавов на основании закона Вегарда был построен график зависимости (рис. 29) параметра решетки “ $a$ ” и процентного содержания палладия. По экспериментальным данным был определен состав фаз твердого продукта разложения комплекса **19**.



**Рис. 29.** Зависимость параметра решетки ( $a$ , Å) от процентного содержания палладия в системе Pd–Ni: ○ – литературные данные; ▲ – экспериментальные составы фаз  $\text{Pd}_3\text{Ni}$  +  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$

Фазы  $\text{Pd}_3\text{Ni}$  +  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$  имеют кубическую симметрию с параметром ячейки  $a$  3.812(3) Å и 3.858 Å соответственно, и объемом ячейки 55.41(9) Å<sup>3</sup>. Данные анализа фазового состава твердого продукта восстановительного термолиза комплекса **19** представлены в табл. 8.

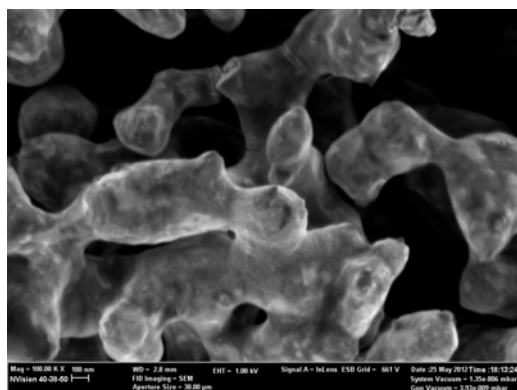
**Таблица 8.** Данные рентгенофазового анализа продукта восстановления комплекса **19** в токе 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  при 600 °С.

Эксперимент			$\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$		$\text{Pd}_3\text{Ni}$	
d (Å)	I (%)	hkl	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
2.224732	78.33		2.224732	78.33		
2.203388	100.00	111			2.203388	100.00
1.927791	23.27		1.927791	23.27		
1.909273	42.51	200			1.909273	42.51
1.363188	13.50		1.363188	13.50		
1.349499	22.46	220			1.349499	22.46
1.160418	11.83		1.160418	11.83		
1.150010	17.26	311			1.150010	17.26
1.111734	3.97		1.111734	3.97		

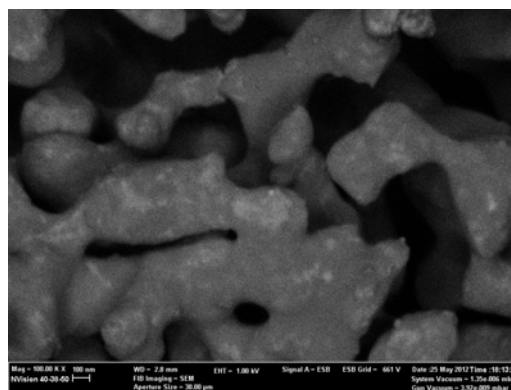
Таким образом, при восстановительном термолизе комплекса **19** образуется смесь двух интерметаллидов  $\text{Pd}_3\text{Ni}$  и  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ , в отличие от продуктов термического распада в инертной атмосфере, представляющих собой металлический палладий Pd и NiO.



Микрофотографии твердого продукта термоллиза комплекса **19** с использованием разных детекторов и при одинаковом увеличении ( $\text{—}$  100 нм) представлены на рис. 30 – 31.

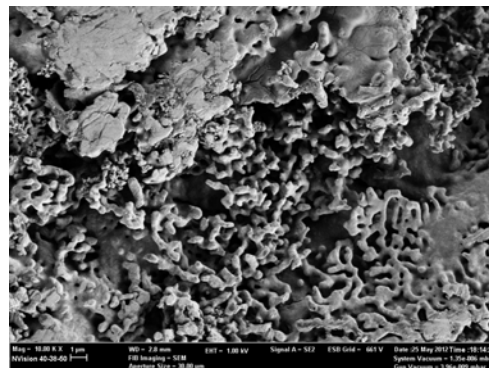
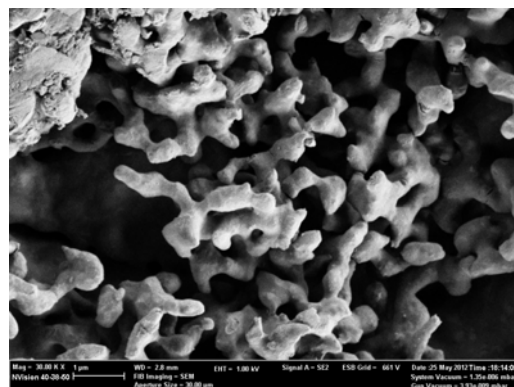


**Рис. 30** Микрофотография твердого продукта термоллиза комплекса **19** с использованием датчика ESB.



**Рис. 31.** Микрофотография твердого продукта термоллиза комплекса **19** с использованием датчика SE2.

На рис. 30, полученном с помощью детектора InLens, можно видеть, что морфология образца сильно отличается от цинкового аналога. Он представляет собой сильно пористый материал и состоит из продолговатых частиц неправильной формы с размером мезопор  $\sim 200$  нм. Тот же участок образца, снятый с использованием детектора обратно рассеянных электронов (ESB) (рис. 31), позволяет судить о распределении фаз в объеме продукта термоллиза. Более светлые участки относятся к фазе  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$  с большим содержанием палладия, а более темные к фазе  $\text{Pd}_3\text{Ni}$ . Таким образом, можно сделать вывод о неоднородном распределении фаз в твердом продукте термоллиза комплекса **19**.



**Рис. 32-33.** Микрофотографии твердого продукта термоллиза комплекса **19** с использованием датчика SE2, сделанные при разном увеличении: рис. 32:  $\text{—}$  – 1 мкм; рис. 33:  $\text{—}$  – 1 мкм

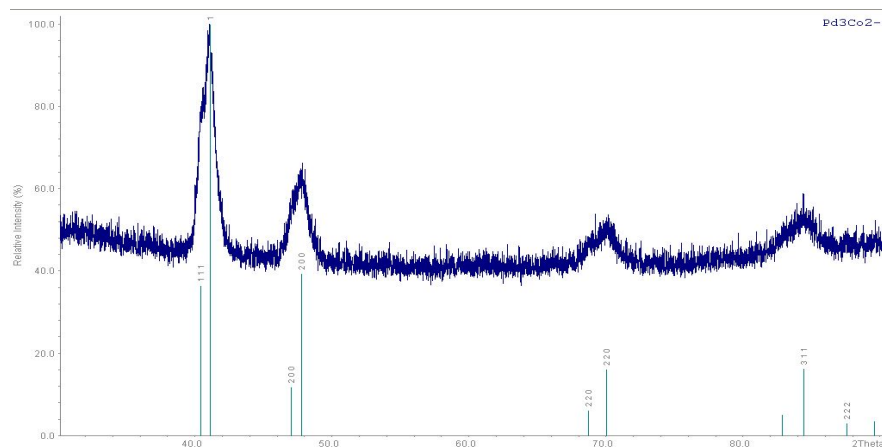
На рис. 32-33 можно видеть, что крупно пористые участки ажурной хаотичной архитектуры соседствуют с сильно агрегированными массивными фрагментами.

### Восстановительный термолиз комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ .

Комплекс  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  (**15**) восстанавливали в атмосфере 10%  $\text{H}_2$  в смеси с  $\text{He}$  до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Твердый продукт восстановительного термолиза исследовали методом РФА.

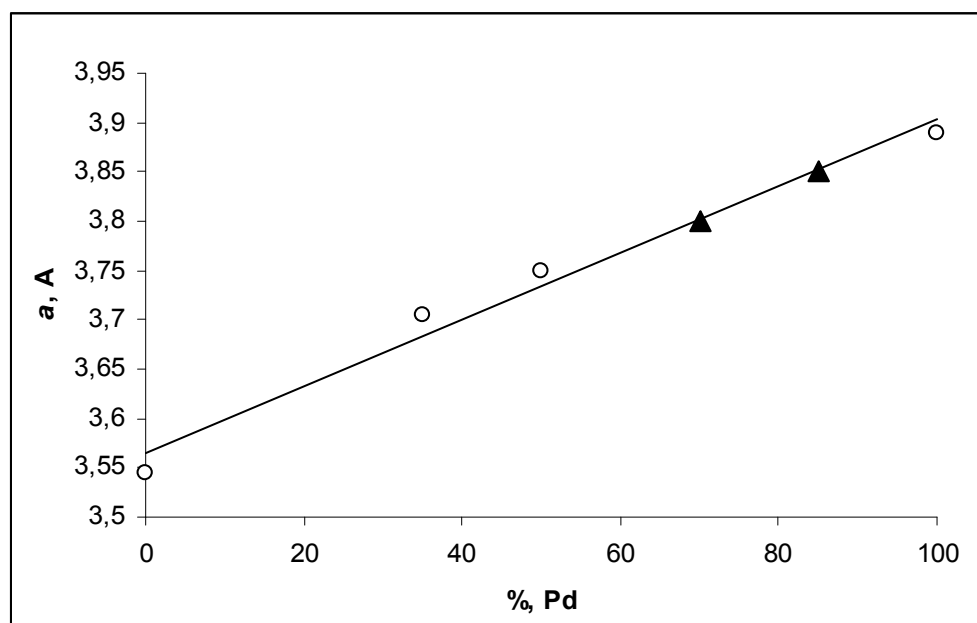
По данным литературы [46], в системе  $\text{Pd-Co}$  (рис. 34) обнаружены две упорядоченные фазы  $\text{CoPd}$  и  $\text{CoPd}_3$ . Фаза  $\text{CoPd}$  существует, по-видимому, в узком интервале концентраций вблизи идеального состава (получить однофазные образцы не удалось). Фаза  $\text{CoPd}_3$  обладает значительной областью гомогенности. Температура разупорядочения фазы  $\text{CoPd}$  выше  $850^\circ\text{C}$ , а фазы  $\text{CoPd}_3$  —  $830^\circ\text{C}$  (максимальная температура разупорядочения соответствует составу с 80 % (ат.)  $\text{Pd}$ ). Предположительно в области концентраций 80–90% (по массе)  $\text{Pd}$  может происходить дальнейшее упорядочение и образование более сложных сверхструктур.

Полученная дифракционная картина показана на рис. 34.



**Рис. 34.** Экспериментальная дифракционная картина порошкообразного продукта восстановительного термолиза комплекса **12**.

Используя известные из базы данных РФА параметры ячейки ( $a$ , Å) для  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Co}^0$  и сплавов  $\text{PdCo}$  и  $\text{Pd}_2\text{Co}$  на основании закона Вегарда был построен график зависимости (рис. 35) параметра решетки  $a$  и процентного содержания палладия. По экспериментальным данным был определен состав фаз твердого продукта разложения комплекса **15**.



**Рис. 35.** Зависимость параметра решетки ( $a$ , Å) от процентного содержания палладия в системе Pd–Co: ○ – литературные данные; ▲ – экспериментальные составы фаз  $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$  +  $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$

Фазы  $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$  и  $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$  имеют кубическую симметрию с параметром ячейки  $a$  3.800(4) Å и 3.851 Å соответственно, и объемом ячейки 54.88(11) Å<sup>3</sup>. Данные анализа фазового состава твердого продукта восстановительного термолиза комплекса **15** представлены в табл. 9.

**Таблица 9.** Данные РФА продукта восстановления комплекса **15** в токе 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  при 600°C.

Эксперимент			$\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$		$\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$	
d (Å)	I (%)	hkl	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
2.228727	36.47		2.228727	36.47		
2.193556	100.00	111			2.193556	100.00
1.931419	11.93		1.931419	11.93		
1.900751	39.47	200			1.900751	39.47
1.364347	6.24		1.364347	6.24		

1.342356	16.13	220			1.342356	16.13
1.163958	5.05		1.163958	5.05		
1.146078	16.34	311			1.146078	16.34
1.112771	3.07		1.112771	3.07		

Таким образом, при восстановительном термоллизе комплекса **15** образуется смесь двух интерметаллидов  $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$  и  $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ , в отличие от продуктов термического распада в инертной атмосфере, представляющих собой металлический палладий Pd и CoO.

Изучение микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 36 при съемке в топографическом режиме (детектор Inlens) можно видеть, что образец имеет пористую структуру, образуя мезопоры с широким распределением по размерам, похожую на продукт термоллиза комплекса Ni. Однако с несколько отличной формой и размерами частиц.

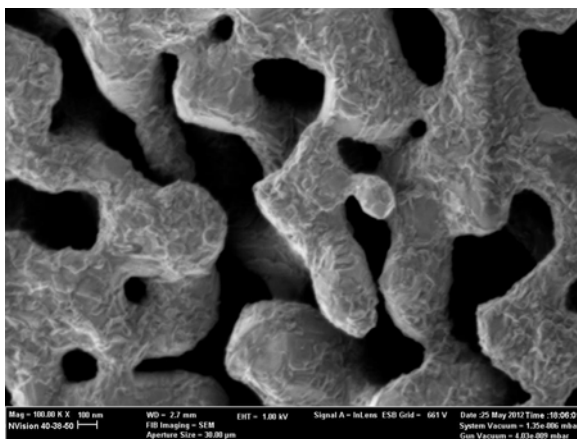


Рис. 36. Микрофотография твердого продукта комплекса **15** с использованием датчика ESB.

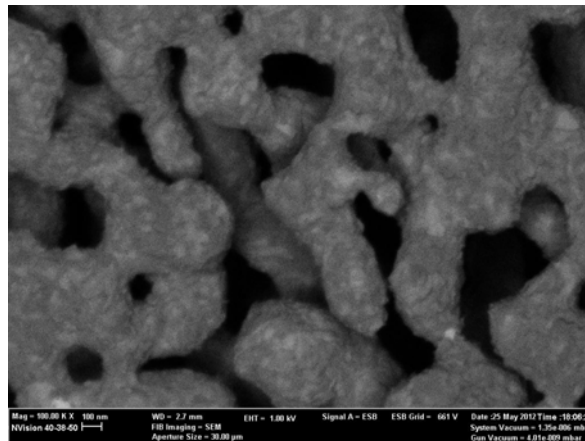
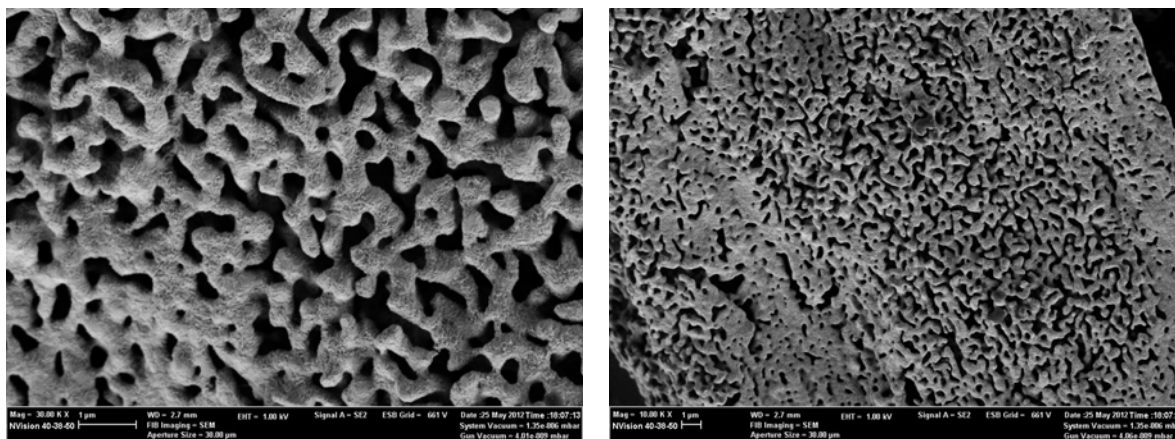


Рис. 37. Микрофотография твердого продукта термоллиза комплекса **15** с использованием датчика Inlens.

На рис. 37 показан тот же участок образца, снятый с использованием детектора обратно рассеянных электронов (ESB). Поскольку содержание палладия в фазе  $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$  не более чем в 3 раза превышает процент палладия в фазе  $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$ , то контраст в освещенности участков более сглажен, чем в

предыдущих образцах, но все же вполне отчетлив. Что позволяет сделать вывод о том, что распределение фаз более равномерно, чем в случае PdZn и PdNi.



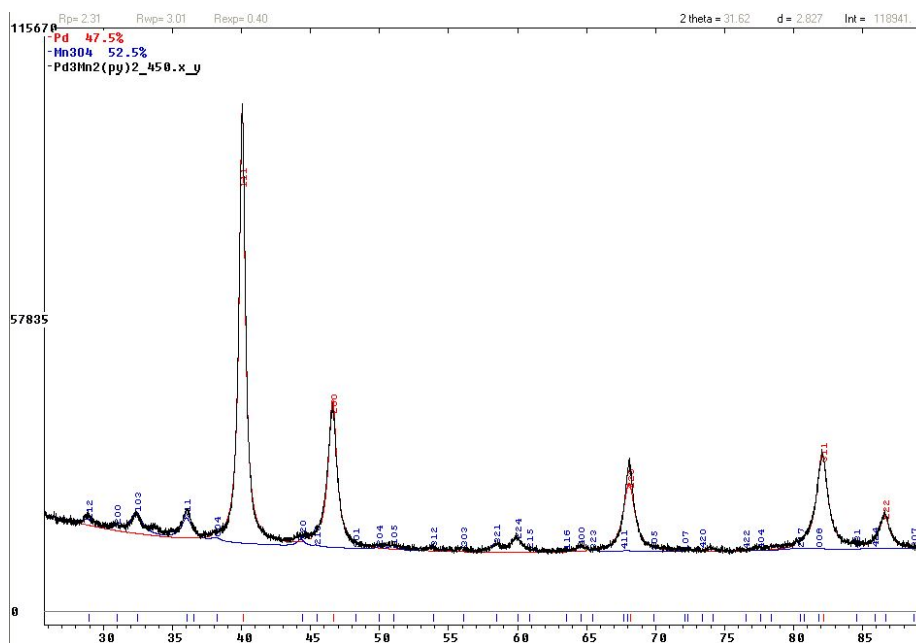
**Рис. 38-39.** Микрофотографии твердого продукта термолиза комплекса **15** с использованием датчика SE2, сделанные при разном увеличении: рис. 38:  $\text{—|—|}$  – 1 мкм; рис. 39:  $\text{—|—|}$  – 1 мкм

На рисунках 38-39, сделанных при разном увеличении, хорошо видна топографическая картинка образца. Он представляет собой непрерывную разветвленную мозаику, где каждый фрагмент связан с соседними произвольно искривленными участками. На рис. 39 можно видеть, что эта фигурная сетка имеет достаточно регулярный характер и не содержит крупных агрегированных частиц.

Данные рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) подтверждают факт образования твердых интерметаллидов и лишь незначительно отличаются от номинальных значений.

### **Восстановительный термолиз комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]_2(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ .**

Комплекс  $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]_2(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$  (**18**) восстанавливали в атмосфере 10%  $\text{H}_2$  в смеси с He до  $450^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Твердый продукт восстановительного термолиза исследовали методом РФА (рис 40).



**Рис. 40.** Экспериментальная дифракционная картина порошкообразного продукта восстановительного термоллиза комплекса **18** при 450°C.

При конечной температуре нагрева 450°C по данным РФА фиксируется образование двух фаз: металлического Pd, имеющего кубическую симметрию с параметром ячейки  $a$  3.8889(4) Å и объемом ячейки 58.814(9) Å<sup>3</sup>, и фазы Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Данные анализа фазового состава твердого продукта восстановительного термоллиза комплекса **18** представлены в табл. 10.

**Таблица 10.** Данные РФА продукта восстановления комплекса **13** в токе 10% H<sub>2</sub>/He при 600°C

Эксперимент			Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
d (Å)	I (%)	hkl	d (Å)	I (%)
4.951015	2.59		4.951015	2.59
3.084013	2.30		3.084013	2.30
2.893176	1.36		2.893176	1.36
2.764153	4.06		2.764153	4.06
2.489587	6.00		2.489587	6.00
2.248265	100.00	111		
2.038182	1.39		2.038182	1.39
1.947621	31.51	200		
1.793900	0.70		1.793900	0.70
1.575780	1.56		1.575780	1.56
1.542308	3.10		1.542308	3.10
1.441774	0.96		1.441774	0.96
1.375697	19.89	220		
1.280035	0.66		1.280035	0.66
1.173307	21.08	311		
1.123206	7.43	222		

Таким образом, даже в восстановительной среде ( $\text{H}_2$ ), нагревания до  $450^\circ\text{C}$  недостаточно для образования фазы  $\text{PdMn}$ .

При проведении восстановительного термолиза до конечной температуры  $600^\circ\text{C}$  комплекс **18** восстанавливали в атмосфере 10%  $\text{H}_2$  в смеси с  $\text{He}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Анализ данных РФА показал, что образуется только фаза металлического палладия, и никаких фаз, содержащих марганец зафиксировано не было.

По данным атомно-эмиссионного спектрального анализа (ICP-AES), содержание марганца и палладия в образце соответствует исходному комплексу, т.е.  $3\text{Pd} : 2\text{Mn}$ . По-видимому, фаза, содержащая марганец, аморфна, и не проявляется в рентгеновской картине. Нельзя исключить, что это твердый раствор  $\text{Pd}_x\text{Mn}_y$ , нерегулярного строения, который необходимо изучать с применением других методов (EXAFS, XANES). Прояснение этого вопроса требует отдельного изучения.

Микрофотографии твердого продукта термолиза комплекса **18** с использованием разных детекторов и при одинаковом увеличении ( $\text{—}| \text{—}|$  1 мкм) представлены на рис. 41 – 42.

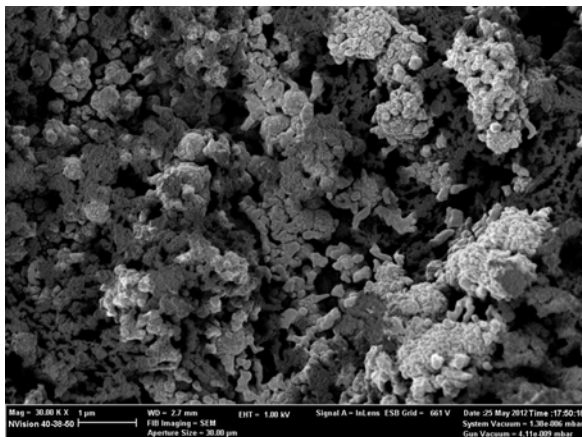


Рис. 41. Микрофотография твердого продукта комплекса **13** с использованием датчика ESB.

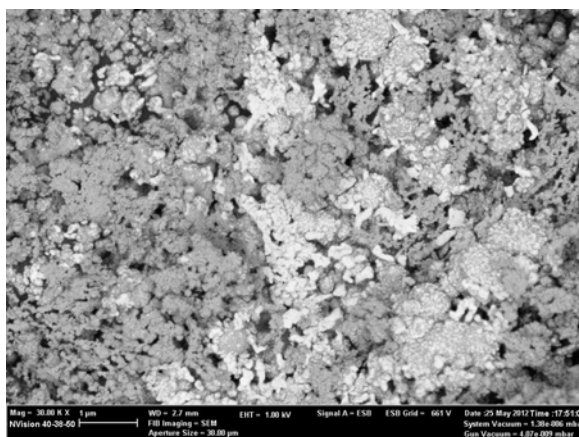


Рис. 42. Микрофотография твердого продукта термолиза комплекса **13** с использованием датчика InLens.

На микрофотографии (рис. 42), полученной с использованием детектора ESB, хорошо видно наличие двух фаз с неоднородным распределением, что подтверждает наше предположение о наличие фазы, содержащей марганец.

Таким образом, в отличие от полученных ранее наноразмерных биметаллических кластеров, в которых соотношение Pd : гетерометалл составляло 1:1, и материалов на их основе, в данной работе получены пятиядерные комплексы с соотношением Pd : М (М = Zn, Ni, Co, Mn) 3:2. Восстановительный термораспад этих комплексов позволил получить биметаллические наноматериалы с варьируемым в широких пределах соотношением палладий : гетерометалл. Получены предварительные данные о каталитической активности и селективности биметаллических соединений в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен, которая является важной стадией производства полиэтилена и других каталитических процессов с участием этилена, где примесь ацетилена (обычно присутствующая в товарном этилене) является каталитическим ядом. Так же соединения такого типа могут применяться в процессе паровой конверсии метанола, которая позволяет получать водород высокой чистоты без примеси монооксида углерода, являющегося каталитическим ядом, например, для анодов водород-кислородных топливных элементов. Каталитические возможности этих соединений изучаются в реакциях разложения гидразина и восстановления урана(VI) гидразином и муравьиной кислотой и восстановительной димеризации этана. Предварительные данные для полученных нами новых сплавов Pd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>, Pd<sub>3</sub>Ni, Pd<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>, Pd<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub> и Pd<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub> позволяют надеяться на увеличение их каталитической активности и селективности в указанных выше процессах.



### 3.5.3. Образование 2,2'-дипиридина при разложении пятиядерных гетерометаллических комплексов.

Изучение газообразных продуктов термического разложения в динамике на квадрупольном масс-спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 с прямым вводом разлагаемого образца (образец разлагали в виде тонкой пленки на стенках микровиала) показало, что в результате термолиза биметаллических комплексов (№№) в высоком вакууме ( $10^{-2}$  торр) масс-спектрометра образуется 2,2'-дипиридин по следующей схеме, на примере кобальтсодержащего комплекса:

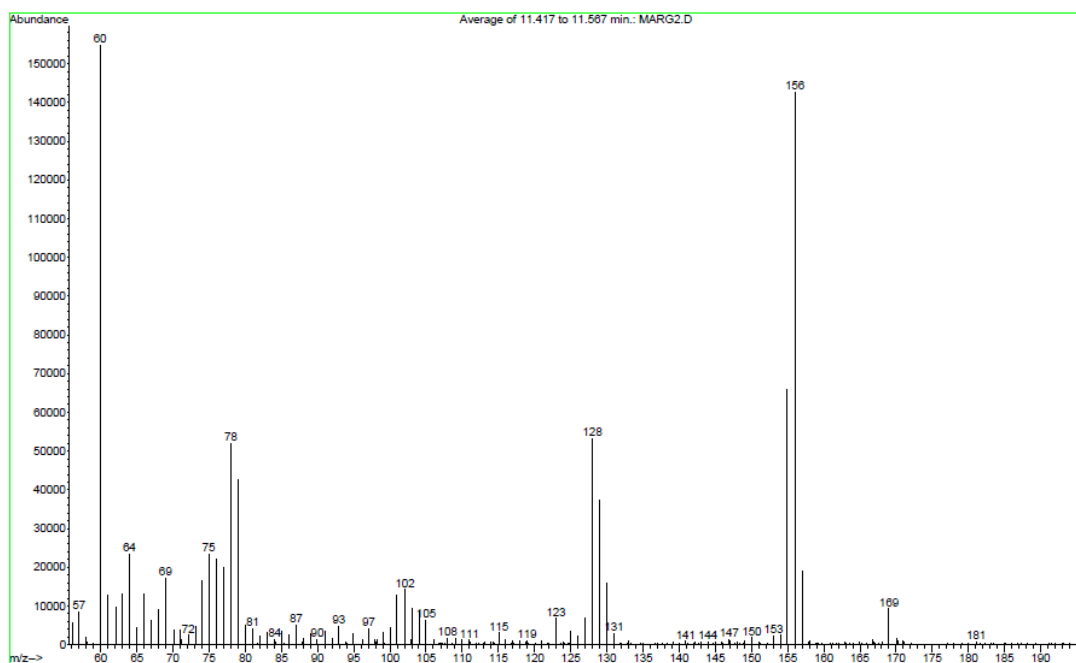
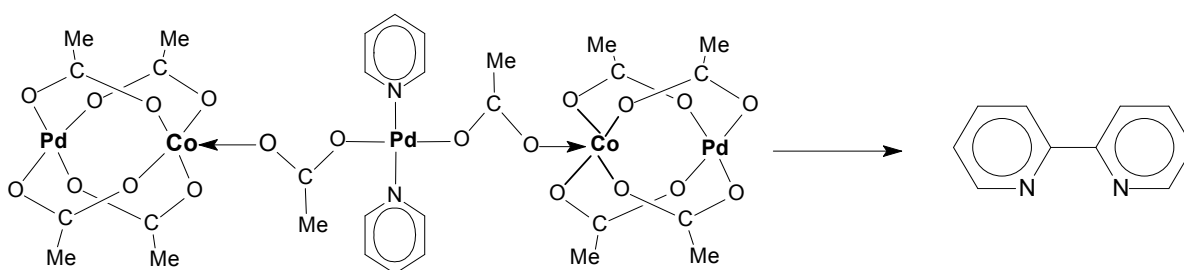


Рис. 43. Масс-спектр газообразных продуктов термолиза комплекса ?? (2,2'-дипиридин,  $m/z = 156$ ).

Соотношение сечений ионизации  $R_{\text{y}}:D_{\text{ipy}}=1.3$  получено в независимом эксперименте при введении образца, содержащего пиридин и 2,2'-дипиридин в

заданных концентрациях; степень превращения пиридина показана в зависимости от исходного соединения показана в табл. 11.

**Таблица 11.** Конверсия внутримолекулярного пиридина в 2,2'-дипиридин.

Комплекс	Площадь пика Py	Площадь пика dipy	Выход Dipy относительно выхода Py, %*
$[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	3493912838	8592357	0.32
$[\text{PdNi}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	3494596718	39563239	1.47
$[\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	1501604777	37690781	3.26
$[\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	2425360440	214547810	11.5
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	1785794361	16290961	1.2
$[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe}_3)_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe}_3)_2$	следы	следы	—

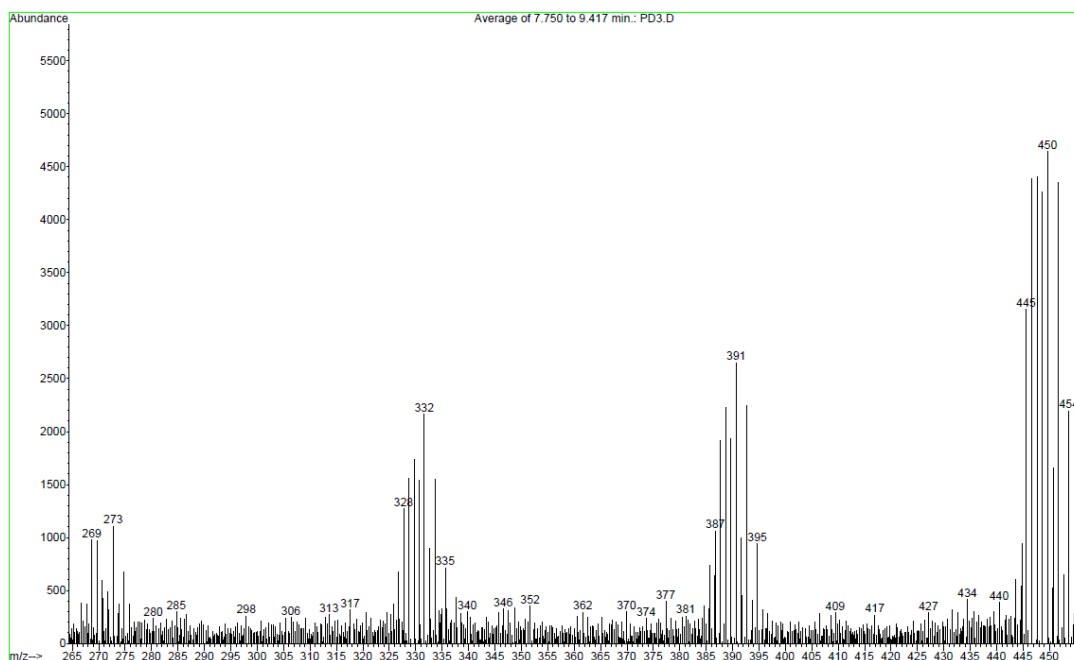
\* Указан максимальный выход, зафиксированный в экспериментах.

### 3.6. Биядерный катион тетраацетата дипалладия $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^+$ .

При масс-спектрометрическом исследовании продуктов термического разложения комплекса *транс*- $\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCCH}_3)_2$  нам впервые удалось обнаружить в газовой фазе необычный биядерный катион тетраацетата дипалладия  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^+$ . В интервале температур от 90 до 140 °C найдены металлсодержащие ионы с изотопным распределением, соответствующем биядерным комплексам палладия с  $m/z$  (приведены наиболее интенсивные сигналы в спектре) 450, 391, 332, 273.

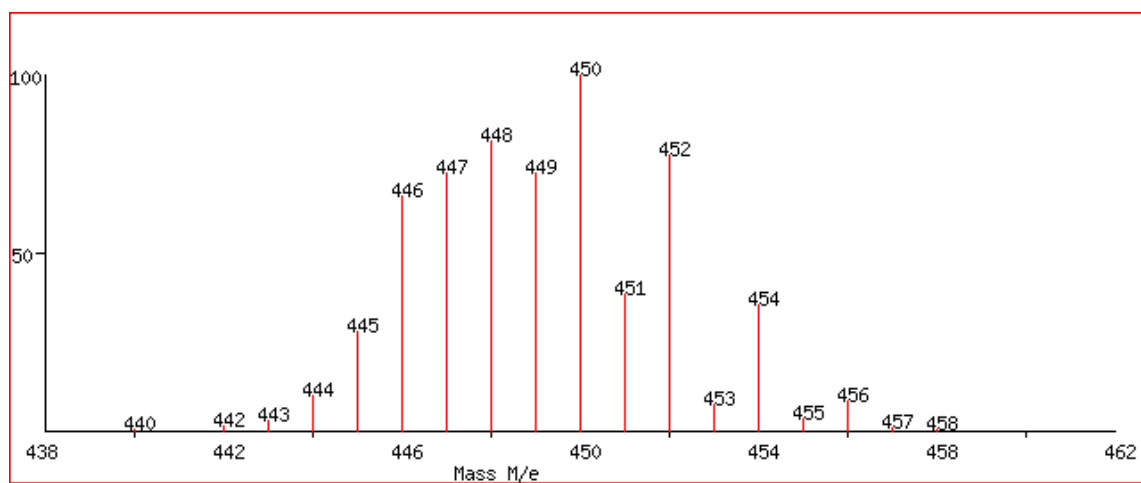
Данные массы соответствуют следующим ионам (в порядке убывания):





**Рис. 44.** Палладийсодержащие ионы в продуктах термолиза комплекса *транс*- $\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCCH}_3)_2$

Ниже приведен пример расчетного изотопного распределения для  $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4^+$  по методике [63]:



**Рис. 45.** Расчетное изотопное распределение для  $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$

и реально наблюдаемый спектр ионов в интервале масс от 440 до 460:

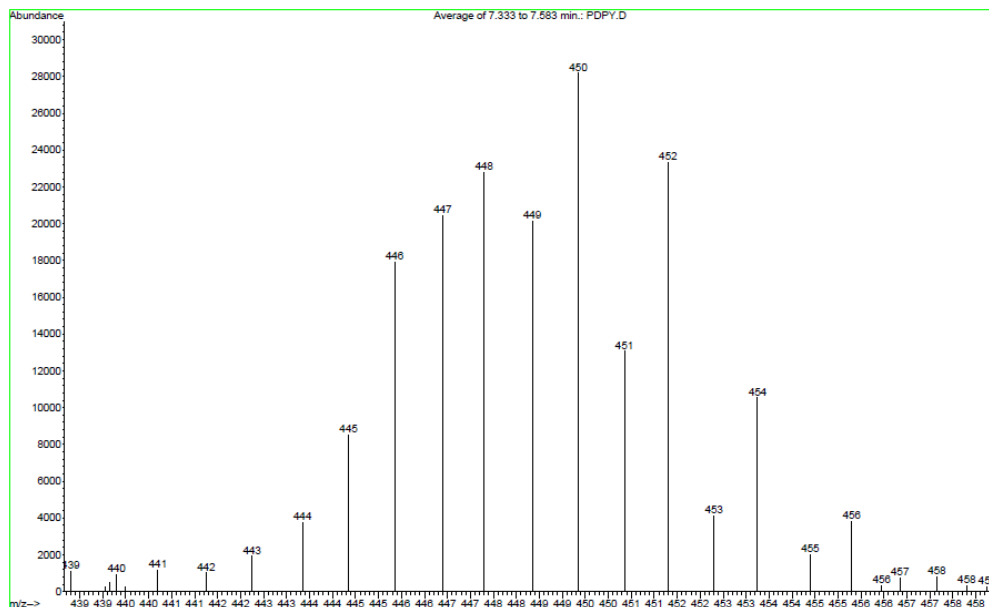
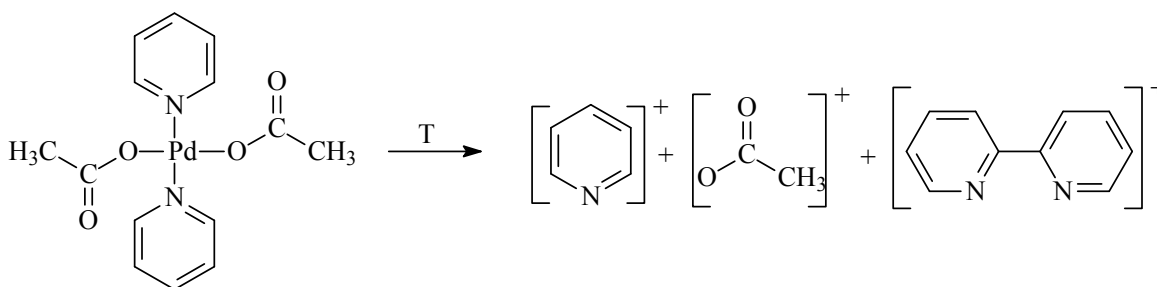


Рис. 46. Подробный масс-спектр иона с  $m/z = 450$

Таким образом, в данном случае помимо ожидаемой реакции образования органических остатков и 2,2'-дипиридила в небольших количествах (рис №),



также происходит процесс генерации биядерного катиона тетраацетата дипалладия (с формальной степенью окисления  $\text{Pd}^{+2.5}$ ), предполагаемая структура и строение которого были исследованы методами квантовой химии.

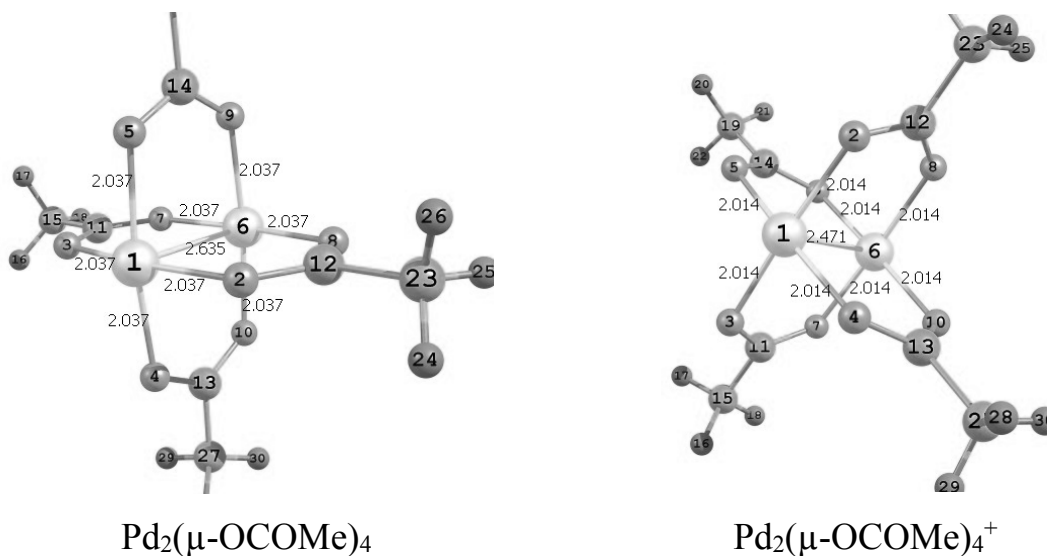
Методом функционала плотности DFT в базе 6-31G\*/SDD с использованием программного комплекса Gaussian-03 изучено геометрическое и электронное строение тетракарбоксилатных димеров  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^{n+}$  ( $n=0,1$ ). Расчеты проводили с полной оптимизацией всех геометрических параметров без ограничений на симметрию комплексов. Как оказалось, энергетически более выгодным для обоих биядерных комплексов – нейтрального  $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$  и

катиона  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^+$  является низкоспиновое состояние – синглетное и дублетное соответственно (Табл. 12).

**Таблица 12.** Равновесная геометрия и разность энергий низко- и высокоспинового состояний ( $\Delta E_{l-h}$ ) комплексов  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^{n+}$  ( $n=0, 1$ )

Комплекс	Спин. Состояние.	Полная энергия	$\Delta E_{l-h}$ , ккал/моль	$R_{\text{Pd-Pd}}$	$R_{\text{Pd-O}}$
$\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$	синглет	1168.6961	9.4	2.634	2.037
	триплет	1168.6811		2.517	2.011
$[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^+$	дублет	1168.4165	34.1	2.471	2.014
	квартет	1168.3621		2.563	2.012

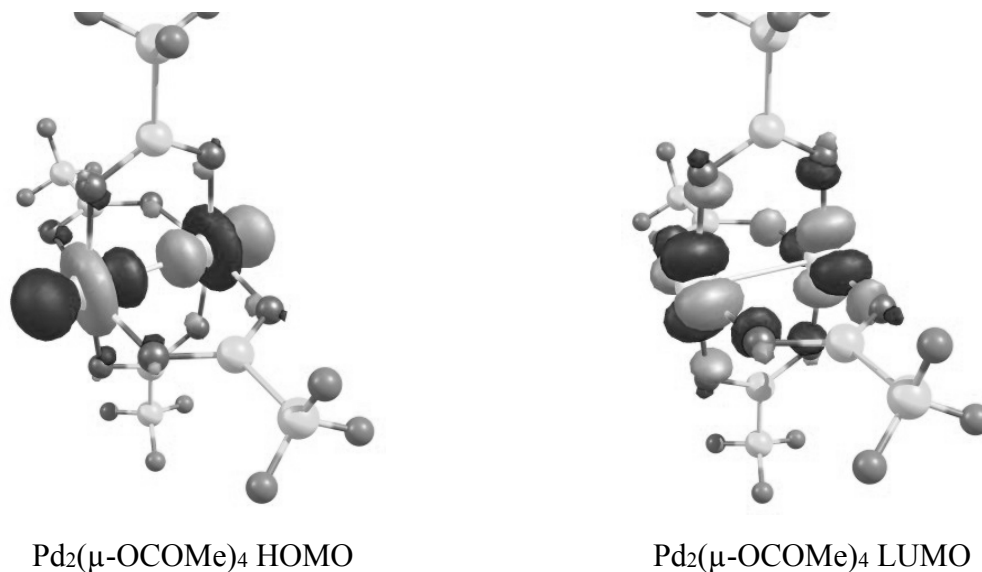
Расчет показал значительное укорочение межатомного расстояния  $R_{\text{Pd-Pd}}$  в основном низкоспиновом состоянии обоих комплексов.



**Рис. 47.** Оптимизированная геометрия в базисе 6-31G\*/SDD для  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4]^{n+}$  ( $n=0, 1$ )

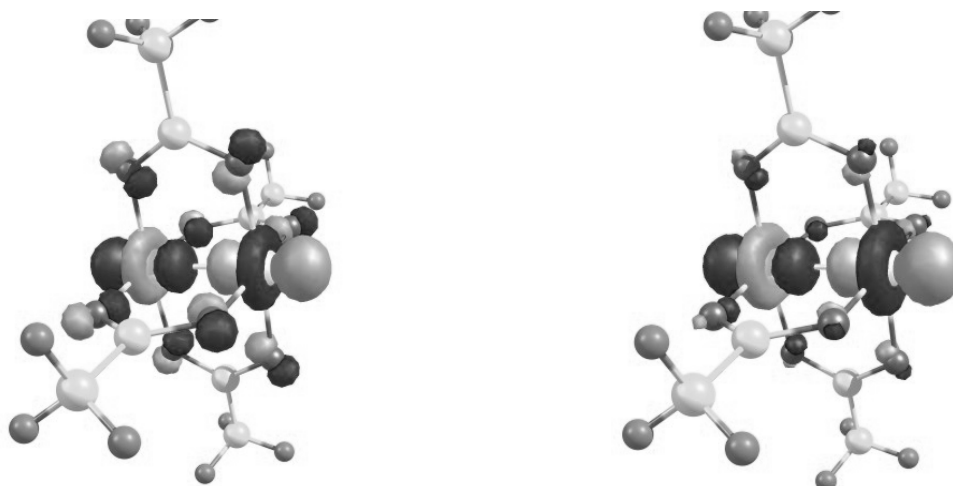
в низкоспиновом состоянии

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



**Рис. 48.** Структура граничных МО для синглетного состояния молекулы Pd<sub>2</sub>(μ-OCOMe)<sub>4</sub>

В синглетном состоянии Pd<sub>2</sub>(μ-OCOMe)<sub>4</sub> на верхней заполненной сильно разрыхляющей МО находятся два электрона, что и определяет большое межатомное расстояние R<sub>Pd-Pd</sub>. Удаление одного электрона с этой орбитали (её β-компонента становится незаполненной) приводит к укорочению межатомного расстояния R<sub>Pd-Pd</sub>, что позволяет предположить в рамках схемы «металлических МО» Коттона в Pd<sub>2</sub>(μ-OCOMe)<sub>4</sub><sup>+</sup> образование связи Pd–Pd с порядком 0.5.



Pd<sub>2</sub>(μ-OCOMe)<sub>4</sub><sup>+</sup> HOMO (α-МО 80)

Pd<sub>2</sub>(μ-OCOMe)<sub>4</sub><sup>+</sup> LUMO (β-МО 80)

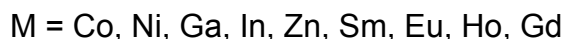
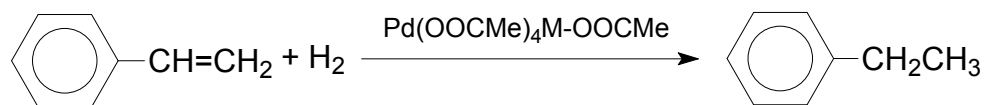
**Рис. 49.** Структура граничных МО для дублетного состояния катиона Pd<sub>2</sub>(μ-OCOMe)<sub>4</sub><sup>+</sup>

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. Каталитически 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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.



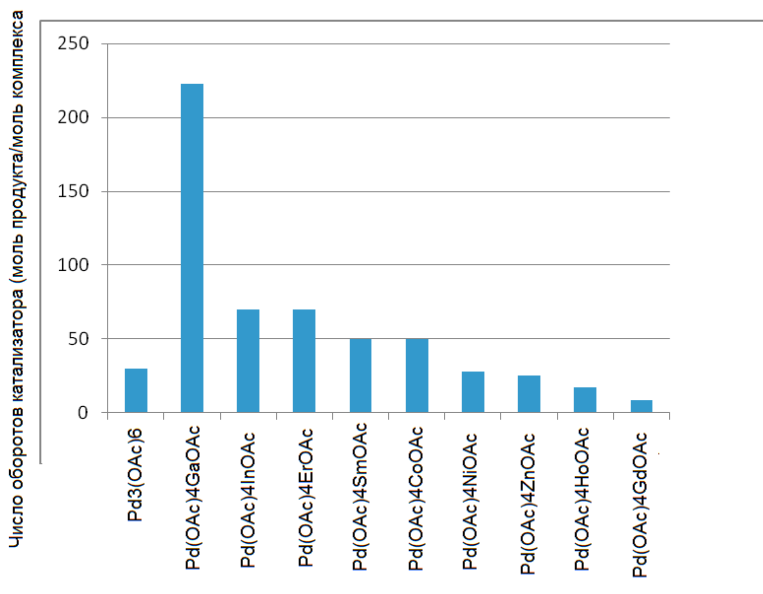
Как оказалось, раствор гетероядерного комплекса в ДМФА, в который заранее добавлен стирол, не восстанавливается газообразным водородом до металла, и в растворе протекает гомогенно-каталитическая реакция гидрирования,

схема которой приведена выше. 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.

Все изученные гетероядерные комплексы можно разделить на 3 группы:

- каталитически неактивные или с очень слабой активностью:  $\text{PdCu}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{Pd}_2\text{Cu}(\text{OAc})_6$ ,  $\text{PdCd}(\text{OAc})_4$  и  $\text{PdPb}(\text{OAc})_4$
- комплексы, проявляющие активность приблизительно такую же как ацетат палладия (в начале реакции, до его восстановления до металла). К таким комплексам относятся  $\text{PdNi}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{PdZn}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{PdLn}(\text{OAc})_5$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{La}$ )
- комплексы, чья каталитическая активность существенно выше чем у ацетата палладия. К ним относятся первую очередь  $\text{PdGa}(\text{OAc})_5$ ,  $\text{PdIn}(\text{OAc})_5$ ,  $\text{PdSm}(\text{Piv})_5$ ,  $\text{PdEr}(\text{OAc})_5$

Ниже приведены данные по каталитической активности комплексов в реакции гидрирования стирола (TOF, об/ч).



**Рис. 50.** Данные по каталитической активности комплексов  $\text{MPd}(\text{OAc})_n$ , об/ч в реакции гидрирования стирола



Наиболее высокая каталитическая активность в реакции (I) 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. При этом был обнаружен необычный эффект значительного ускорения реакции гидрирования фенилацетилена в присутствии стирола при катализе гетерометаллическими комплексами.

Методом UV-Vis спектрофотометрии обнаружено, что при растворении в ДМФА гетероядерные комплексы быстро диссоциируют на гомоядерные комплексы палладия(II) и дополнительного металла.

Более подробно поведение комплекса в растворах, показавшего одну из наиболее высоких активностей –  $\text{PdIn}(\mu\text{-OOCMe})_5 \times (\text{HOOCMe})_2$  изучено методом масс-спектрометрии с ионизацией образца двумя различными методами – электроспреем (ESI) и методом химической ионизации при атмосферном давлении (APCI).

### Ионизация методом ESI.

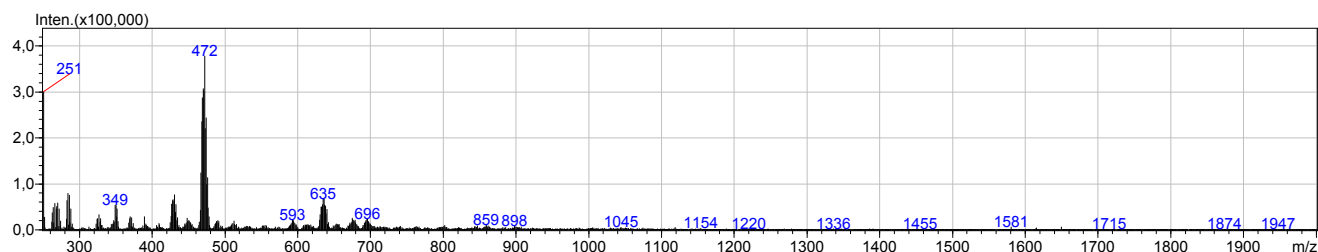


Рис. 51. Положительные ионы, весь масс-спектр

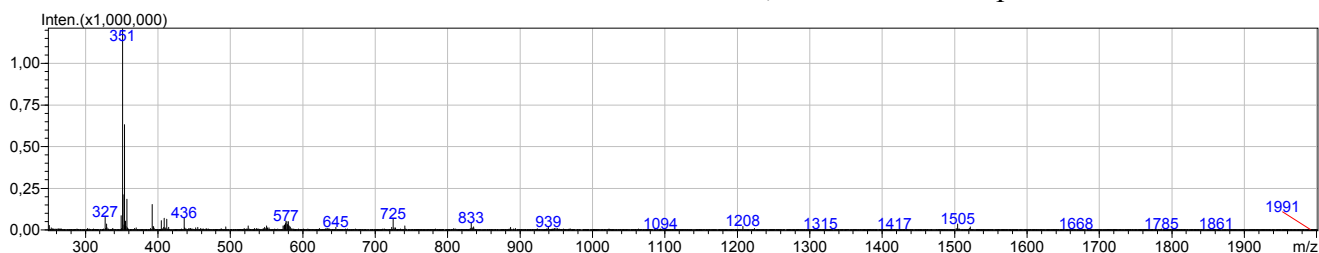


Рис. 52. Отрицательные ионы, весь масс-спектр

В растворе ацетонитрила, даже содержащем небольшое количество воды, зарегистрированы исключительно ионы с  $m/z$ , соответствующие, согласно

изотопному распределению, ацетату индия и ряду палладиевых комплексов с различным количеством атомов палладия в металлоостове и лигандной оболочкой.

В отрицательных ионах наиболее интенсивный пик с  $m/z = 351/327$  соответствует ионам  $\text{In}(\text{OAc})_4^-/\text{In}(\text{OAc})_3(\text{OH})^-$ , второй по интенсивности,  $m/z = 578$ , представляет собой, согласно характерному изотопному распределению, биядерный кластер  $\text{Pd}_2(\text{OAc})_x^-$  с частично замещенными и гидролизованнными мостиками (рис. 3-4). Также в масс-спектре присутствует сигнал триядерного комплекса  $\text{In}_3(\text{OAc})_5(\text{OH})_5/\text{In}_3(\text{OAc})_8(\text{OH})$  с  $m/z = 725, 833$  соответственно.

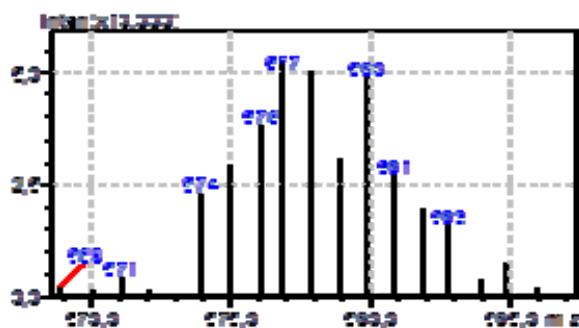


Рис. 53. Масс-спектр реального катиона

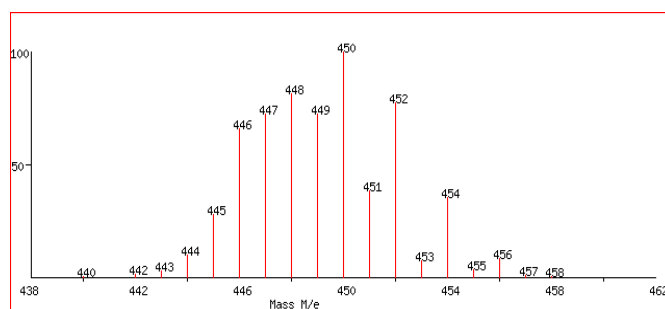


Рис. 54. Идеализованная модель изотопного распределения для кластера  $\text{Pd}_2$

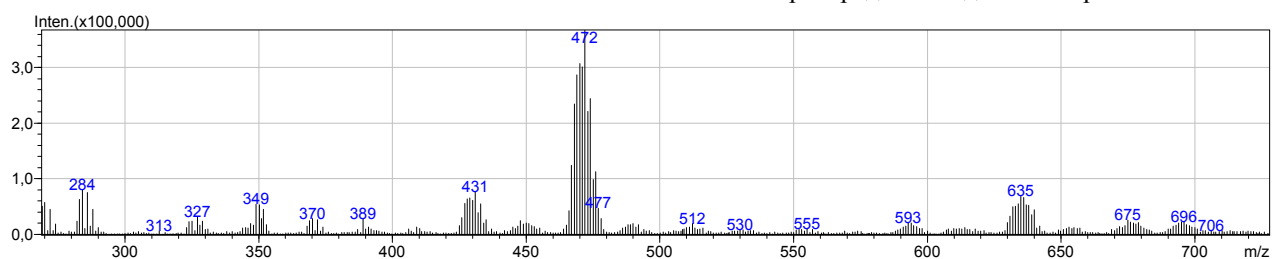


Рис. 55. Положительные ионы, подробнее

Положительные ионы представлены, в основном, ионами с  $m/z$  в интервале от 431 до 900 с изотопным распределением, соответствующим распределению полядерных кластеров палладия, например  $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CN})^+$  соответствующей  $m/z = 431$ . (рис. 4, 5)

### Химическая ионизация при атмосферном давлении.

В случае ионизации методом APСI, при введении комплекса в растворе ледяной уксусной кислоты, масс-спектр существенно изменяется, и появляются

очень интенсивные сигналы молекулярных ионов комплекса и в положительных, и в отрицательных ионах.

В положительных ионах основной сигнал с  $m/z = 517$  соответствует протонированной по реакции форме комплекса



При этом также наблюдается незначительный сигнал от иона  $\text{PdIn}(\mu\text{-OOCMe})_4^+$  с  $m/z = 457$ .

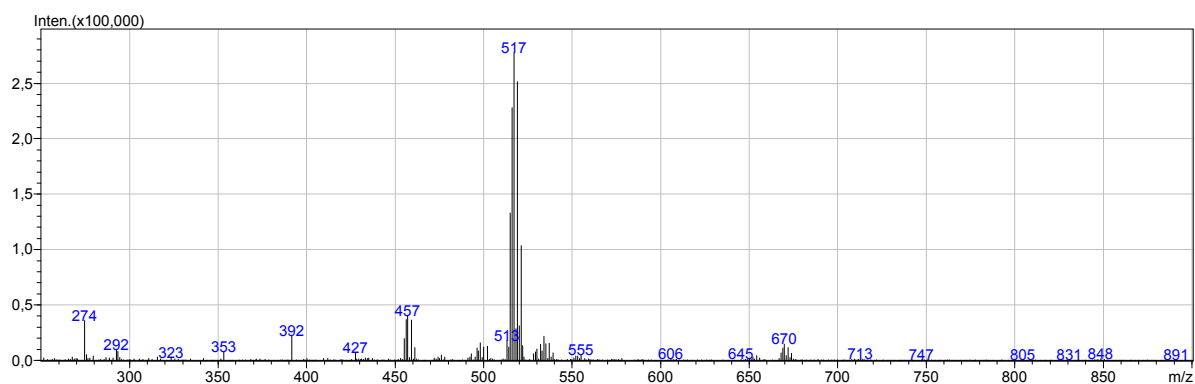


Рис. 56. Положительные ионы.

В отрицательных ионах (рис №№) основной сигнал с  $m/z = 516$  соответствует иону, также присутствует низкоинтенсивный сигнал с  $m/z = 351$  от иона  $\text{In}(\text{OAc})_4^-$ , появление которого обсуждалось ранее.

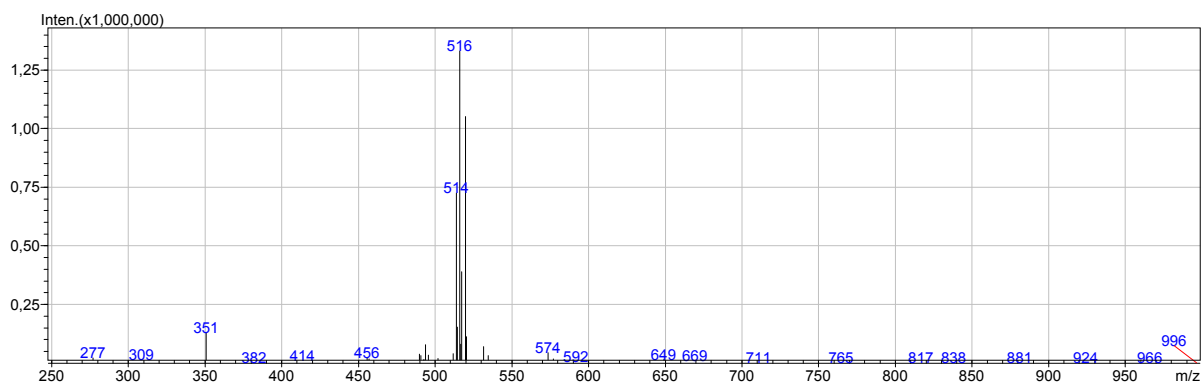
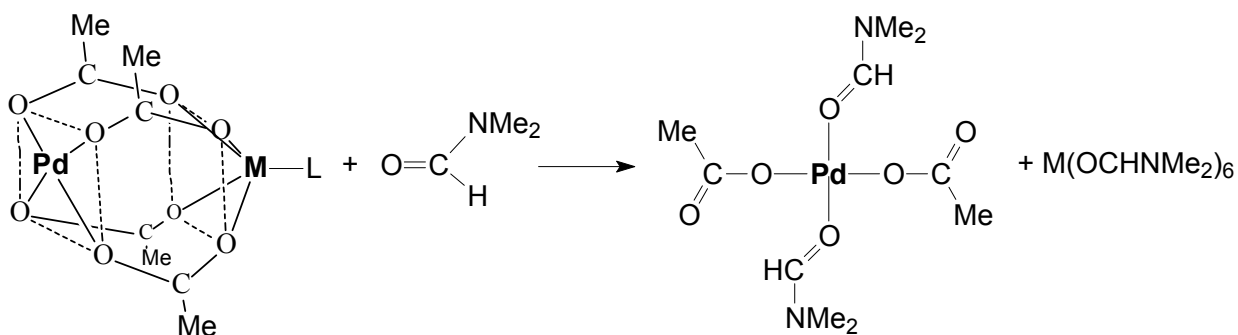


Рис. 57. Отрицательные ионы.

Таким образом, наблюдается существенное различие в состоянии комплекса в различных растворителях – если в среде уксусной кислоты гетероядерный комплекс, скорее всего существует в молекулярной форме, то в среде

координирующихся растворителей, например, ацетонитрила, он явно неустойчив и склонен к гидролитическому (сольволитическому) распаду.

Поскольку комплексов палладия(II) в среде ДМФА практически не изучено, то, основываясь на приведенных выше данных можно предположить, что в среде такого полярного растворителя, как ДМФА, обладающего достаточно высокой способностью координироваться с атомами непереходных [64] и переходных металлов [65–67], гетерометаллические комплексы палладия(II) распадаются с образованием монометаллических комплексов:



Поэтому можно полагать, что за наблюдаемую каталитическую активность в реакции (1) 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.

Интересные результаты были также получены при изучении реакции конкурентного гидрирования стирола и фенилацетилена. Фактически это моделирование гидроочистки алкенов от примеси ацетиленов. Обнаружен необычный эффект значительного ускорения гидрирования фенилацетилена в присутствии стирола. Селективность по стиrolу при конверсии фенилацетилена 99 % в растворах PdPb(OOCMe)<sub>4</sub> достигает 96–98 %. Эти результаты хорошо совпадают с лучшими результатами для гидрирования стирола в присутствии гетерогенного катализатора 1%Pd/ MOF-5, где MOF-5 –металлоорганический координационный полимер, содержащий Zn(2+) [68].

## ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы различными методами, включая метод РСА 29 гетерометаллических карбоксилатных комплекса палладия(II) с переходными ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ), пост-переходными ( $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ) и щелочноземельными ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{II}}$ ) 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  $\text{Pd}_2(\mu\text{-OCOMe})_4^+$ , 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 моноядерные 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

$\text{PdM}(\mu\text{-OOCMe})_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) 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  $\text{Pd}_3\text{Ni}$ .

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

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Smidt J., Hafner W., Jira R., Sedlmeier I., Rüttinger R., Kojer H. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd // *Angew. Chem.* 1959. V. 71 P. 176–182.
2. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. Реакции окисления олефинов. // Доклады АН СССР. 1960. Т. 130. С. 820–824.
3. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. О механизме реакции солей палладия с олефинами в гидроксилсодержащих растворителях. // Доклады АН СССР. 1960. Т. 133. С. 377–381.
4. Bond G.C. *Catalysis by Metals*. Academic Press, London. 1962, P. 33–35.
5. Моисеев И.И.  $\pi$ -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов / М.: Наука, 1970. – 150 с.
6. Maitlis, P.M. *The Organic Chemistry of Palladium* / P.M. Maitlis. – New York : Academic Press, 1971. – 197 p.
7. Sinfelt J.H. *Bimetallic Catalysts. Discoveries, concepts and applications.*– New York : Wiley, 1983. 463 p.
8. Jira R. Oxidation of Olefins to Carbonyl Compounds, in book: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. eds. Cornils B. and Herrmann W.A.-Weinheim, Wiley-VCH. 2002. V.1. P.386.
9. Moiseev I.I., Vargaftik M.N., in book: *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Complexes*, Ed. by F.A.Cotton and R.Adams, Wiley-VCH, N.Y, 1998, P. 395–442.
10. Брук Л. Г., Козлова А. П., Маршаха О. В., Ошанина И. В., Темкин О. Н., Калия О. Л. Новые каталитические системы для окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид. // *Изв. АН, серия хим.* 1999. С. 1899–1905.

11. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Титов Д.Н., Темкин О.Н., Устюгов А.В., Каляя О.Л., Голуб Ю.М. Металлокомплексные нанесенные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом и средства для их применения в интересах охраны здоровья населения. // ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2013. Т. 57. С.129–144.
12. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические наноразмерные сплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // Успехи Химии. 2014. Т. 83. С.718–732.
13. Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С. Специфика каталитических свойств нанесенных наночастиц палладия в гетерогенно-каталитических реакциях различного типа // ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2009. Т. 53. С. 68–78.
14. Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Л., Стахеев А.Ю. Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических комплексов палладия // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 798–805.
15. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Klyagina A.P., Markov A.A., Dobrokhotova Zh.V., Velikodny Yu.A., Kochubey D.I., Zyubina T.S., Gekhman A.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Novel heterometallic palladium–silver complex. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. P. 382–387.
16. Brandon R.W., Claridge D.V. Heteronuclear Acetate-bridged Complexes; Reaction of Palladium(II) Acetate with Bivalent Metal Acetates. Chem. Commun. 1968. P. 677–678.
17. Adam S., Bauer A., Timpe O., Wild U., Mestl G., Bensch W., Schlögl R. The Origin of the Positive Effect of Cadmium Acetate on the Action of Supported Palladium Catalysts. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 1458–1469.



18. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Черкашина Н.В., Икорский В.Н., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Первый кристаллический карбоксилатный комплекс палладия(II) с двухвалентным 3d-металлом PdCo( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe): синтез и строение, Известия АН. Сер. хим. 2005. № 9. С. 2149–2151.
19. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterodimetallic Pd<sup>II</sup>-based Carboxylate-Bridged Complexes: Synthesis and Structure of Single-Crystalline Pd<sup>II</sup>—M (M = Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Nd<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Ce<sup>IV</sup>) acetates // Inorg. Chim. Acta. 2006. V.359. P. 2072–2086.
20. Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu., Stolarov I.P., Perova E.V., Gekhman A.E., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Synthesis of palladium(II) 3d-metal(II) paddlewheel acetate-bridged heterodimetallic complexes: Unexpected catalysis by water molecules. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362 P. 1943–1951.
21. Марков А.А., Клягина А.П., Долин С.П., Ахмадуллина Н.С., Козицына Н.Ю., Черкашина Н.В., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. О природе химической связи в гетеробиметаллических комплексах палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами. // Журн. неорг. хим. 2009, Т. 54, С. 950–957.
22. Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Unexpected metal site selectivity of 1,10-phenanthroline coordination to heterodimetallic Pd<sup>II</sup>-Co<sup>II</sup> lantern complex. // Inorg. Chem. Commun. 2006.V. 9, P. 755–757.
23. Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu., Dobrokhotova Zh.V., Ikorsky V.N., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Two-way synthesis of a double-lantern heterobimetallic complex [Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>Co]<sub>2</sub>( $\mu$ -OOCMe)<sub>2</sub>Pd(py)<sub>2</sub>. // Inorg. Chem. Commun. 2007 V.10 P. 948–951.
24. Kozityna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A., Dobrokhotova Zh.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–alkaline-earth tetraacetate-bridged lantern complexes

$\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{HOOCMe})_4$  (M = Ca, Sr, Ba): synthesis, crystal structure and thermal redox transformations. // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. P. 261–263.

25. Balch A.L., Davis B.J., Fung E.Y., Olmstead M.M. Palladium-thallium interactions in dinuclear complexes with structural components that place the two metal centers in close proximity. // *Inorg. Chim. Acta.* 1993. V. 212, P. 149–156.

26. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V., this work (to be published).

27. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Vargaftik V.N., Moiseev I.I. The first heterodimetallic palladium–rare-earth metal complex  $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Sm}^{\text{III}}_2(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8\text{L}_2$  (L=OH<sub>2</sub>,THF): synthesis and crystal structure. // *Mendeleev Commun.* 2005. V. 15. P. 223–224.

28. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–rare-earth metal(III) paddlewheel carboxylate complexes: Easy total acetate to pivalate metathesis. // *Polyhedron.* 2009. V. 28 P. 172–180.

29. Неведов С.Е., Козицына Н.Ю., Ахмадуллина Н.С., Черкашина Н.В., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Роль молекул воды в формировании гетерометаллических ацетатных комплексов палладия с церием и неодимом. *Ж. неорг. хим.* 2011. Т.56. С. 399–416.

30. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Unusual heterobimetallic palladium(II)–cerium(III) acetate complexes. // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. V.14 P. 554–557.

31. (a) Pandey R.J., Henry P.M. Interaction of Palladium(II) Acetate with Sodium and Lithium Acetate in Acetic Acid. // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 1241–1247; (b) Pandey R.J., Henry P.M. Equilibria between Palladium(II) Acetate and Olefins in Acetic Acid containing Sodium Acetate. // *Canad. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 1833–1841.

32. Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Vinylic, allylic and homoallylic oxidations of alkenes via  $\pi$ - and  $\sigma$ -organopalladium complexes. // *J. Organometal. Chem.* 2000. V. 593–594. P. 274–291.
33. Kozitsyna N.Yu., Bukharkina A.A., Martens M.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Oxidative esterification of alkenes via  $\pi$ - and  $\sigma$ -organopalladium complexes: new pathways for the reaction. // *J. Organometal. Chem.* 2001. V. 636. P. 69–75.
34. Goel A.B. Homogeneous Palladium Catalyzed Oxidations. Part II: Isolation of  $K_2Pd(OAc)_4$  and Its Application in Benzylic Acyloxylation of Alkyl Aromatics. // *Inorg. Chim. Acta* 1984. V. 90 P. L15–L17.
35. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В., Икорский В.Н., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Путь к наноразмерным гетероядерным кластерам: взгляд с позиций координационной химии. // *Росс. Нанотехнологии.* 2008. Т. 3–4. С. 34–47.
36. Козицына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Нефедов С.Е., Якушев И.А., Моисеев И.И. Гетерометаллические биядерные карбоксилаты металлов на основе палладия – новый путь к смешанно-металлическим наноматериалам. // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т. 2. С. 10–21.
37. J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts. Discoveries, Concepts and Applications*; Wiley: New York, 1983.
38. Heemeier M., Carlsson A.F., Naschitzki M., Schmal M., Bäumer M., Freund H.-J. Preparation and Characterization of a Model Bimetallic Catalyst: Co–Pd Nanoparticles Supported on  $Al_2O_3$ . // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2002. 41. P. 4073–4076.
39. Wang X., Jia J., Mu X., Pan L., Wang S. Methanol Steam Reforming over Metal Wall-Coated PdZn/ $Al_2O_3$ /FeCrAl Catalyst for Hydrogen Production. // *Chinese J. Catalysis.* 2008. V. 29. P. 99–101.

40. Sa S., Silva H., Brandao L., Sousa J.M., Mendes A. Catalysts for methanol steam reforming—A review. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. P. 43–57.
41. Патенты США: 3761513; 3775342; 3822308; 3939199; 4048096; 4087622; 4133962; 4902823; 5194417; 5314858.
42. Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M., Mashkovsky I.S., van den Berg M., Grünert W., Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dobrokhotova Zh.V., Zhilov V.I., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. An easy way to Pd–Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  complex as evidenced by XAFS and XRD. // *Catalysis Letters*. 2006. V. 112. P. 155–161.
43. Храмов Е.В., Мурзин В.Ю., Велигжанин А.А., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Белякова О.А., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Цодиков, Моисеев И.И. Мониторинг формирования и модификации наночастиц Pd-Zn методом синхротронной рентгеновской дифракции in-situ. Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ» <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/026.pdf>.
44. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Чернышов А.А. Исследование формирования наночастиц PdZn при разложении ацетатных предшественников методами XRD и XAFS в режиме in-situ. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2013, Т. 5. С. 26–37.
45. Khramov E., Belyakova O., Murzin V., Veligzhanin A., Chernyshov A., Vargaftik M., Kozitsyna N., Zubavichus Y. Investigation into the Palladium-Europium Acetate Reductive Decomposition with Synchrotron Radiation-Based X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy. // *Z. anorg. allgem. Chemie*. 2014. V. 640. P. 2577–2582.
46. Chistyakov A.V., Murzin V.Yu., Gubanov M.A., Tsodikov M.V. Pd-Zn Containing Catalysts for Ethanol Conversion Towards Hydrocarbons. // *Chem. Eng. Trans.* 2013. V. 32. P. 619–624.

47. Lebarbier V.M., Dagle R.A., Kovarik L., Lizarazo-Adarme J.A., King D.L., Palo D.R. Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. // Catal. Sci. Technol. 2012 V. 2. P. 2116–2127.
48. Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов. // Кинетика и Катализ. 2009. Т. 50. С. 798–805.
49. Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A.Yu., Vargaftik M.N., Kozitsyna N.Yu., Moiseev I.I. Novel Pd-Zn/C catalyst for selective alkyne hydrogenation: Evidence for the formation of Pd-Zn bimetallic alloy particles. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24 P. 355–357.
50. Ананьев А.В., Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В., Плясова Л.М., Молина И.Ю., Кочубей Д.И., Козицына Н.Ю., Нефедов С.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Ингибирование кобальтом и цинком каталитической активности палладия в реакции восстановления урана(VI). // Доклады АН. 2010. Т. 433. С. 773–775.
51. Ершов Б.Г., Ананьев А.В., Абхалимов Е.В., Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Плясова Л.М., Молина И.Ю., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Биметаллические наночастицы палладия с переходными металлами Pd-M (M = Co, Ni, Zn, Ag): синтез, характеристика и каталитические свойства. // Росс. Нанотехнологии. 2011. Т. 6. С. 24–29.
52. Цодиков М.В., Федотов А.С., Жмакин В.В., Голубев К.Б., Корчак В.Н., Бычков В.Н., Козицына Н.Ю., Моисеев И.И. Углекислотный риформинг спиртов с использованием пористых мембранно-каталитических систем. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т.1. С. 139–148.
53. Чистяков А.В., Цодиков М.В., Мурзин В.Ю., Яндиева Ф.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Моисеев И.И. Сокаталитический

эффект палладия и цинка в реакции конденсации углеродного остова спиртов в углеводороды. // Кинетика и Катализ. 2011. Т. 52. С. 266–281.

53. Perrin D.D., Armarego W.L.F.. Purification of Laboratory Chemicals, 3rd ed., Pergamon: Oxford. 1988.

54. Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Wilkinson G. Carboxylates of palladium, platinum, and rhodium, and their adducts. // J. Chem. Soc. 1965. P. 3632–3640.

55. SHELXTL-97 V5.10, Bruker AXS Inc., Madison, USA, 1997.

56. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 1985. V. 18. P. 367–370.

57. JCPDS–PDF Database – International Centre for Diffraction Data. PC PDFWIN. 2000.

58. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.

59. Dunning Jr. T.H., Hay P.J. // Modern Theoretical Chemistry. Ed. Schaefer III H. F. Plenum, New York. 1976. Vol. 3. P. 1–28.

60. Andrae D., Haeussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. Theor. Chim. Acta. 1990. V.77 P. 123–141.

61. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03, Revision B.01. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

62. Kravtsova S.V., Romm I.P., Stash A.I., Belsky V.R. Bis(acetato-O)bis(pyridine-*N*)palladium(II) Monohydrate and Bis(acetato-O)bis(diethylamine-*N*)palladium(II) // Acta Crystallogr. C. 1996 V. 52 P. 2201–2204.

63. Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter.  
<http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
64. Suzuki H., Ishiguro S.-I. *N,N*-Dimethylformamide Complex of Aluminium(III) Perchlorate. // *Acta Cryst. C*. 1998. V. 54. P. 586–588.
65. Hay R.W., Albedyhl S., Lightfoot P. The crystal structure of  $[\text{Ni}(\text{dmf})_6][\text{NiCl}_4]$  and comments on the hydrolysis of coordinated amides and peptides in metal complexes. // *Transition Metal Chemistry*. 1998. V. 23. P. 257–260.
66. 23. McKee V., Metcalfe T., Wikaira J. Hexakis(*N,N*-dimethylformamide)nickel(II) Diperchlorate. // *Acta Cryst.C*. 1996. V. 52. V. 1139–1141.
67. Abe K., Chiba Y., Yoshioka D., Yamaguchi R., Mikuriya M., Sakiyama H. Synthesis and Crystal Structure of a Hexa-DMF Cobalt(II) Complex that belongs to an  $S_6$  Point Group. // *X-ray Structure Analysis Online*. 2012. V. 28. P. 65–66.
68. Беляева Е.В. Синтез, структура и каталитические свойства металлоорганических координационных полимеров с гетероароматическими и фениленкарбоксилатными лигандами. Автореферат кандидатской диссертации М., 2013, С.16–17.