

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук

На правах рукописи

Попова Анна Сергеевна

**«Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с
пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические
свойства»**

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата химических наук

1.4.1. Неорганическая химия
«Химические науки»

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Култышкина Е.К.

Научный консультант:

к.х.н. Якушев И.А.

**Москва
2024**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Литературный обзор.....	10
1.1. Карбоксилатные комплексы палладия(II)	10
1.1.1 Ацетатные комплексы палладия(II)	10
1.1.2 Взаимодействие ацетатных комплексов палладия(II) с карбоновыми кислотами.....	19
1.1.3 Взаимодействие ацетатных комплексов палладия(II) с ароматическими N-донорными лигандами.....	25
1.2 Карбоксилатные комплексы платины.....	30
1.2.1 Ацетатные комплексы платины.....	30
1.2.2 Взаимодействие ацетатных комплексов платины с карбоновыми кислотами	38
1.2.3 Ацетатные комплексы платины с ароматическими N-донорными лигандами	41
1.3 Термолиз гетерометаллических ацетатных комплексов палладия и платины ...	43
1.4 Каталитические свойства гетерометаллических систем на основе палладия и платины.	48
1.4.1 Применение гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия и платины в гомогенном катализе	49
1.4.2 Применение гетерометаллических систем на основе палладия и платины в гетерогенном катализе	51
2 Экспериментальная часть.....	57
2.1 Реагенты, растворители, методы исследования.....	57
2.2 Методики синтезов.....	58
2.2.1 Синтез ацетатных комплексов палладия(II).....	58

2.2.2 Синтез комплексов палладия(II) с ферроценкарбоновой кислотой	61
2.2.3 Синтез ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов платины(II) с пиридином.....	64
2.2.4 Окисление дифенилацетилена	67
2.3 Рентгеноструктурный анализ.....	68
2.4 XAFS <i>in situ</i>	69
3 Обсуждение результатов	71
3.1 Ацетатные комплексы палладия(II) с производными пиридина	71
3.2 Ферроценкарбоксилатные комплексы палладия(II) с производными пиридина	78
3.3 Ацетатные комплексы платины(II) с пиридином	83
3.4 Ферроценкарбоксилатные комплексы платины с пиридином	86
3.5 <i>In situ</i> XAFS исследование термического поведения комплекса <i>транс</i> -[PtPy ₂ (FcCOO) ₂].....	93
3.6 Каталитические свойства ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II).....	99
Выводы.....	105
Список сокращений и условных обозначений.....	107
Список литературы	109
Приложение	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Неисчерпаемый потенциал возможностей применения координационных соединений платиновых металлов, связанный в первую очередь, с их высокой каталитической активностью, еще долгие годы будет привлекать внимание исследователей и способствовать развитию этой области химии. В настоящее время одним из актуальных направлений является исследование гетерометаллических соединений. Изменяя координационное окружение каталитически активного металлоцентра – платинового металла, в том числе путем введения дополнительного металла и N-донорных лигандов, можно управлять свойствами функциональных материалов и каталитических систем. Как правило, в сравнении с монометаллическими предшественниками, би- и полиметаллические соединения обладают лучшими характеристиками как гомогенные и нанесенные гетерогенные катализаторы.

Тривиальным способом получения гетерометаллических катализаторов является нанесение нескольких монометаллических прекурсоров с последующим их совместным восстановлением. Альтернативный метод, основным преимуществом которого является получение однородной фазы без примесей монометаллических или оксидных частиц – применение в качестве соединений-предшественников гетерометаллических комплексов. Наилучшим образом для этого подходят комплексы с такими органическими лигандами, как карбоксилаты или ацетилацетонаты, легко удаляемыми и не содержащими потенциальных каталитических ядов (сера, фосфор и др.).

Роль N-донорных лигандов, таких как пиридин и его производные, в составе комплексов платиновых металлов, сложно переоценить: они легко разрушают мостиковую структуру карбоксилатов, тем самым позволяя управлять содержанием платинового металла, повышают стабильность и термическую

устойчивость соединений, а иногда и растворимость, что перспективно для гомогенного катализа.

Введение металлоорганических лигандов, например, ферроцен- или цимантренкарбоновой кислот, в состав координационного соединения платинового металла – один из способов синтеза гетерометаллических соединений – предшественников каталитически активных гетерометаллических материалов и наночастиц, позволяющий обеспечить контроль соотношения металла платиновой группы и дополнительного металла, а также высокий выход соединений.

Степень разработанности темы. Химия гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия и платины получила активное развитие в последние 20 лет. До этого было известно лишь несколько примеров таких соединений. На данный момент синтезирован и структурно охарактеризован широкий ряд биметаллических карбоксилатных (ацетатных, пивалатных, трифторацетатных и т.д.) соединений палладия и платины со щелочноземельными, переходными и редкоземельными металлами. Показана возможность использования их в качестве гомогенных или предшественников нанесенных гетерогенных катализаторов. Комплексы оказались эффективными катализаторами восстановления кислорода для топливных элементов, также показали высокую каталитическую активность и селективность в реакциях гомогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов, азиридирования и аминирования C–N связей.

Получены карбоксилатные комплексы платины с железом(III) и ферроценкарбоновой кислотой, содержащие в составе мостиковые связи. Однако попытки получить подобные соединения палладия не были успешными. В данной работе показана возможность синтеза координационных соединений палладия и платины с ферроценкарбоновой кислотой путем замещения аниона в соответствующих ацетатных комплексах.

Цель и задачи работы. Целью работы является исследование процессов образования ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными, изучение их кристаллической структуры, термических и каталитических свойств.

Задачи:

– определение оптимальных условий образования и выделение в индивидуальном состоянии ферроценкарбоксилатных координационных соединений Pt(II) и Pd(II);

– установление структуры соединений и получение их спектральных характеристик;

– исследование термических свойств ферроценкарбоксилатов платины и палладия;

– изучение каталитических свойств полученных соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

Научная новизна. Предложены модифицированные методики синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов платины и палладия с N-донорными лигандами на основе соответствующих ацетатных комплексов. Выделены в кристаллическом состоянии 18 новых карбоксилатных комплексов палладия (13 соединений) и платины (5 соединений), структура которых установлена методом рентгеноструктурного анализа. Синтезированные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов.

Исследование каталитических свойств полученных соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена показало, что комплексы палладия с ферроценкарбоновой кислотой направляют реакцию по пути селективного образования 5,10-дифенилдибензо[а,е]пенталена. Выявлено определяющее влияние карбоксилатного заместителя на направление протекания реакции. Установлена последовательность структурных превращений при контролируемом термическом

разложении *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] в режиме *in situ* в восстановительной атмосфере до металлических фаз Pt-Fe.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены данные о методах синтеза ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов платины и палладия, об их строении и кристаллической структуре, термических и каталитических свойствах. Показана возможность введения гетерометалла в соединения палладия и платины путем замещения ацетат-аниона на ферроценкарбоксилат. На примере комплексов палладия показано, что введение железа в состав комплекса изменяет их каталитические свойства в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

Методология и методы исследования. Работа выполнена в области химии координационных соединений палладия и платины с карбоксилатными анионами и N-донорными лигандами. Методология исследования включает в себя разработку оптимальных условий синтеза соединений и получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, установление их структуры. Полученные соединения охарактеризованы широким набором физико-химических методов: элементный (CHN) анализ, ЯМР и ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ. Изучены каталитические свойства соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена. Совместно с Курчатовским институтом методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) изучены термические превращения комплекса *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] в восстановительной среде в режиме *in situ*.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Установленные закономерности образования гетерометаллических комплексов Pt(II) и Pd(II) с применением металлоорганических карбоксилатов на примере ферроценкарбоксилатных комплексов.

– Рентгеноструктурные данные и спектральные характеристики ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными.

– Исследования термических превращений синтезированных комплексов, восстановительный термолиз комплекса *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] в режиме *in situ*.

– Результаты исследования каталитической активности синтезированных комплексов в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью методик синтеза и использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Полученные данные согласуются друг с другом и ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований опубликованы в научных журналах и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении информации по теме исследования; разработке методик и осуществлении синтезов; выращивании монокристаллов; получении спектральных характеристик синтезированных соединений; проведении каталитических исследований; анализе, интерпретации и обобщении результатов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в российских и международных научных журналах из списка ВАК и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, а также 6 тезисов докладов международных и российских конференций.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня: Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС Open Cup» (Москва, 2021), XII Конференция

молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022 и 2023), The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Москва, 2022), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 129 страницах, включая 76 рисунков, 4 схемы и 6 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (125 источников) и приложения. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-73-10206 и № 18-73-10206-П).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Катализ в присутствии платиновых металлов не теряет свою актуальность и до сих пор широко используется, несмотря на современные разработки катализаторов на основе неблагородных металлов или неметаллических систем в принципе [1,2]. Хорошо известно, что платина и палладий – самые распространенные из платиновых металлов в каталитических системах, управление свойствами которых является важной задачей современной химии.

1.1 Карбоксилатные комплексы палладия(II)

Карбоксилатные комплексы платиновых металлов хорошо зарекомендовали себя в качестве предшественников нанесенных гетерогенных катализаторов [3,4]. Использование металлосодержащих карбоновых кислот в качестве O-донорных лигандов позволяет ввести в координационную сферу платинового металла дополнительный металл и тем самым получить гетерометаллические соединения, каталитические характеристики которых, как правило, значительно лучше. Для таких соединений характерно отсутствие прочных связей лиганда с металлоцентром, что позволяет использовать их для получения гетерометаллических катализаторов методом одномолекулярных предшественников [5].

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия уже были получены из ацетата палладия(II) и ацетатов дополнительных металлов [6–10] и показали высокую эффективность в каталитических процессах [11–17].

1.1.1 Ацетатные комплексы палладия(II)

Наиболее изученными среди карбоксилатных комплексов палладия являются ацетатные комплексы. В качестве исходного соединения для синтеза таких комплексов используют доступный ацетат палладия(II) $[Pd_3(OOCMe)_6]$. Он легко

взаимодействует в растворе уксусной кислоты с ацетатами других металлов с образованием гетерометаллических комплексов.

Ацетат палладия(II) представляет собой структуру, в которой три атома палладия соединены ацетатными мостиковыми лигандами [18] (рис. 1.1).

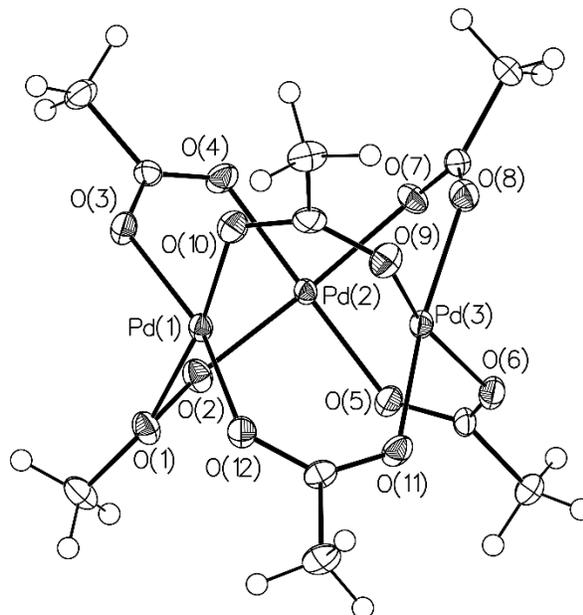
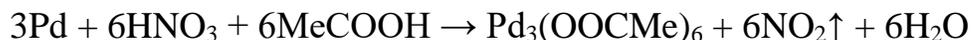
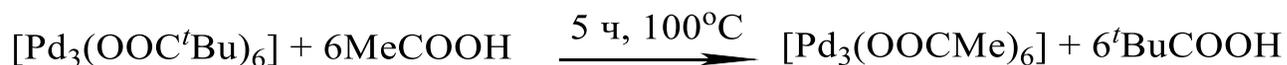


Рис. 1.1 – Структура $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$.

Наиболее распространенным и коммерчески используемым способом получения ацетата палладия(II) является нагревание порошка палладия с ледяной уксусной кислотой и минимальным количеством азотной кислоты до прекращения выделения паров оксида азота(IV) [19,20].



Существует еще несколько методов синтеза ацетата палладия [19,21,22], однако в этих случаях могут быть получены примеси $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_5(\text{NO}_2)$ и $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_n$ в различных количествах. Авторами [19,23] был предложен метод, который позволяет получать ацетат палладия с чистотой более 99 %. Он основан на реакции обмена пивалатных лигандов на ацетатные:



Этот метод имеет ряд преимуществ: отсутствие продуктов гидролиза, сильных кислот, которые катализируют образование $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_n$, и необходимости перекристаллизации конечного продукта.

Первые гетерометаллические ацетатные комплексы палладия были синтезированы еще в 1968 году Р. Брэндоном и соавторами [24]. Соединения с общей формулой $\text{MPd}(\text{OOCMe})_4 \cdot x\text{MeCOOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (где М – Ва, Sr, Са, Mn, Cd, Pb, Zn, Со, Ni, Cu) были получены путем нагревания ацетатов палладия(II) и вводимого металла в уксусной кислоте. Однако структура таких соединений не была изучена. При этом ацетаты металлов Cr(II), Fe(II), Mo(II) восстанавливают палладий до металла, а Rh(II), Pt(II), Mg(II), Hg(II) и ацетаты M(I) и M(III) не вступают в реакцию.

Первые структурно охарактеризованные гетерометаллические ацетатные комплексы палладия – $[\text{PdTl}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})]$ [25] и $[\text{CdPd}(\text{OOCMe})_4 \cdot \text{MeCOOH}]_2$ [26] – были синтезированы только в 90-х годах прошлого века. Синтез этих соединений также основан на взаимодействии ацетата палладия с ацетатами металлов (в этом случае кадмия и таллия). Комплекс $[\text{PdTl}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})]$ имеет структуру с четырьмя мостиковыми и одним координированным с таллием ацетат ионами (рис. 1.2).

В соединении $[\text{CdPd}(\text{OOCMe})_4 \cdot \text{MeCOOH}]_2$ [26] палладий окружен четырьмя мостиковыми бидентатно-ацетатными лигандами, образующими квадрат (рис. 1.3). Кадмий координируется шестью ацетатными лигандами в тригонально-призматической геометрии. Один ацетатный лиганд связан с уксусной кислотой, другие три ацетата связывают палладий и кадмий. Два атома кадмия каждого из звеньев связаны двумя ацетатными лигандами.

Начиная с 2005 года, Козицыной Н.Ю. и соавторами [7–9,14,27] получен ряд гетерометаллических комплексов на основе палладия(II), содержащих переходные (Mn, Со, Ni, Cu, Ag), постпереходные (Zn, Ga, In), щелочноземельные (Са, Ва, Sr),

редкоземельные (Ce, Nd, Eu, Sm, Tm, Yb) металлы. Методом РСА установлены кристаллическая и молекулярная структуры таких комплексов как: $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}$), $[\text{Pd}_2^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_6]$, $[\text{Pd}_2^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\mu;\eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8]\cdot(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}$) и $[\text{Pd}_2^{\text{II}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}(\mu;\eta^2\text{-OOCMe})_2(\eta^1\text{-OOCMe})_2(\mu^1\text{-OOCMe})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ и др.

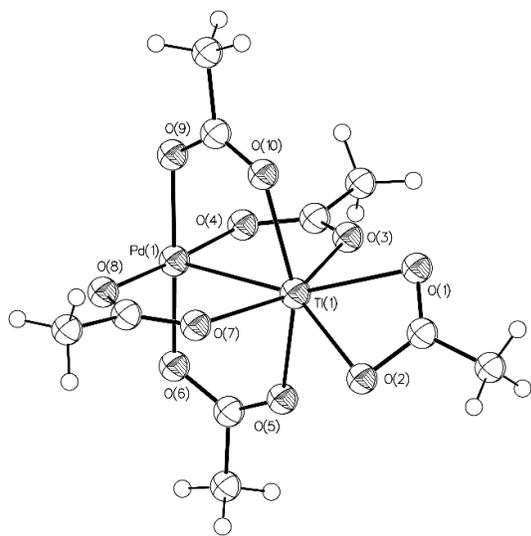


Рис. 1.2 – Структура $[\text{PdTi}(\text{OOCMe})_4(\text{OOCMe})]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

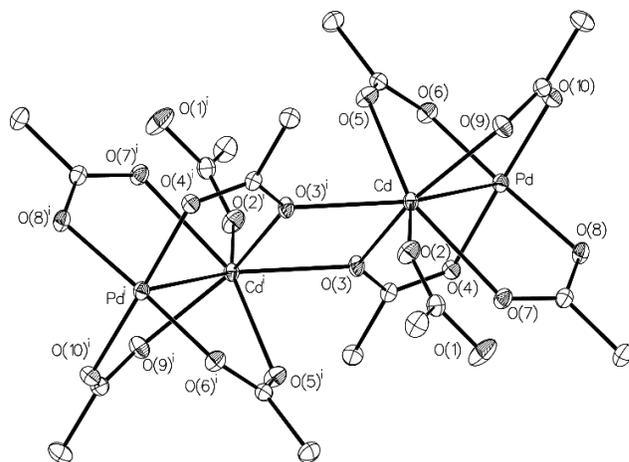


Рис. 1.3 – Структура $[\text{CdPd}(\text{OOCMe})_4\cdot\text{MeCOOH}]_2$. Атомы водорода не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды представлены с вероятностью 30 %.

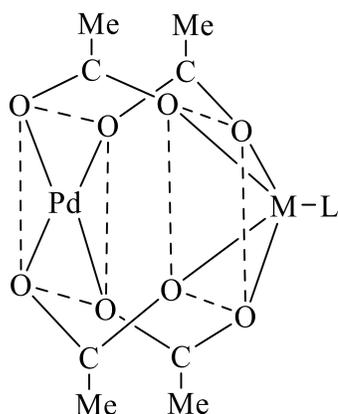
Использованный в работе [7] подход, основан на возникновении в плоскости квадрата $\text{Pd}(\text{II})$ при расщеплении ацетатного мостика координационных вакансий, которые затем заполняются дополнительными ацетатными лигандами с образованием биядерных $[\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_6]^{2-}$ и моноядерных анионных комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]^{2-}$:



Эти комплексы существуют в растворе в виде тесных ионных пар с соответствующими катионами.

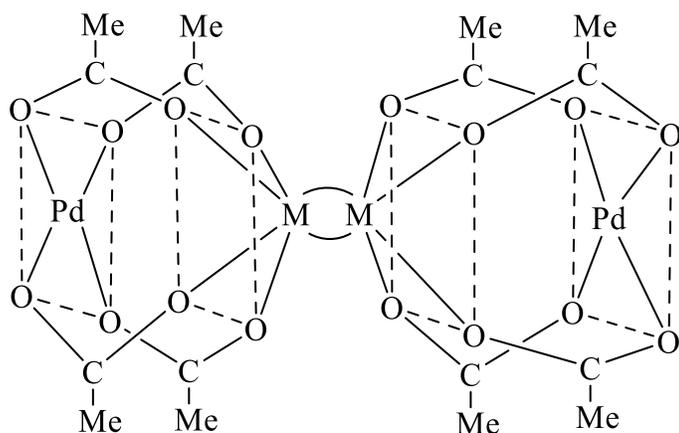
По данным РСА гетерометаллические ацетатные комплексы палладия содержат плоскоквадратный фрагмент $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]^{2-}$ в качестве структурообразующего блока. Атом палладия, связанный с атомом металла карбоксилатными мостиками, может образовывать следующие геометрические структуры:

– четырехмостиковый асимметричный «китайский фонарик» с аксиальным лигандом, присоединенным к комплементарному атому металла.



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

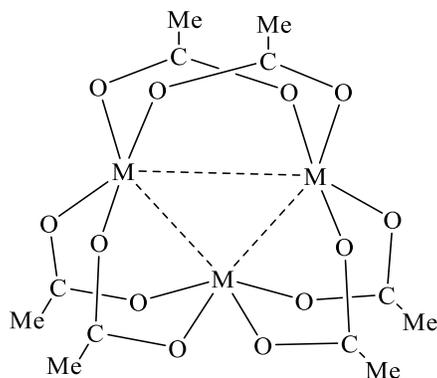
– два четырехмостиковых «китайских фонарика», соединенные друг с другом двумя ацетатными или двумя водородными ацетатными мостиками, присоединенными к атомам металла.



$\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ce}; \text{^} = \text{OOCMe}$

$\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}; \text{^} = \text{OC}(\text{Me})\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$

– структура с шестью мостиками из двух атомов Pd и одного атома Cu, практически идентична структуре $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$. Атомы палладия(II) и меди(II) имеют практически одинаковую квадратно-плоскостную координацию с практически одинаковыми межатомными расстояниями Pd–O и Cu–O (1,938 – 1,959 Å) и углы O–Pd(Cu)–O (84.7 – 92.5 °).



M = Pd, Cu

Установлено, что расстояния Pd(II)–M(II,III) в комплексах с четырьмя мостиками близки к сумме соответствующих ковалентных радиусов. В то же время в комплексах Pd(II)–Cu(II) эти расстояния равны ~3.1 Å и поэтому наличие прямых связей металл-металл между палладием и переходными металлами маловероятно, что, тем не менее, не исключает слабое электронное взаимодействие [28].

Реакция между трехъядерным $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ и ацетатами 3d-металлов (Ni(II), Co(II), Cu(II)) в уксусной кислоте имеет достаточно сложный механизм, который запускается первичным гидролитическим разрывом ацетатного мостика в ацетате палладия(II) [29]. Выделенные продукты реакции представляют собой комплексы $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{MeCOOH})_2]_n$ (M = Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}), построенные из фрагмента $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}]$ и координированных с атомом дополнительного металла молекул H₂O и MeCOOH (рис. 1.4).

Этот же синтетический метод может быть использован для получения комплексов палладия с щелочноземельными металлами. Ацетат палладия(II) реагирует с ацетатами щелочноземельных металлов в горячей уксусной кислоте

с образованием кристаллических мостиковых ацетатных комплексов $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4(\text{MeCOOH})_4]$ (где М – Ca, Ba, Sr) с выходами 85-90 % [8]. Комплексы имеют одинаковое строение с близкими значениями межатомных расстояний и углов (рис. 1.5). Расстояния Pd...М и М–О различны для разных металлов и возрастают с увеличением ковалентного радиуса металла в ряду Ca–Sr–Ba.

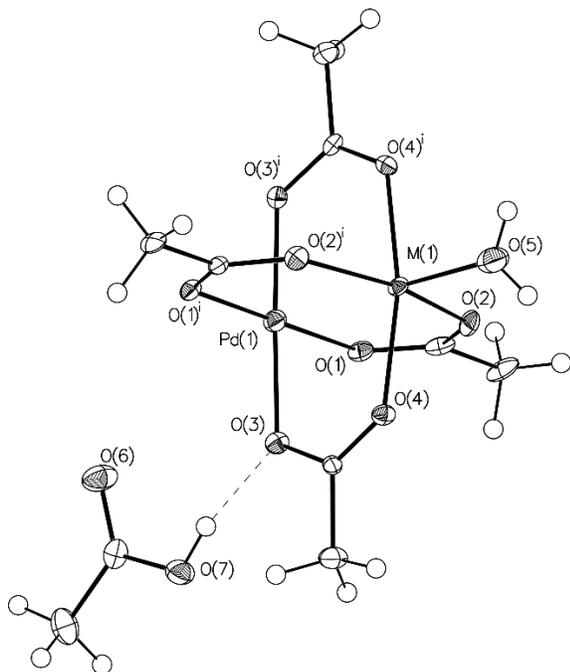


Рис. 1.4 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{MeCOOH})_2]$ (M = Ni, Co, Cu, Mn, Zn). Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

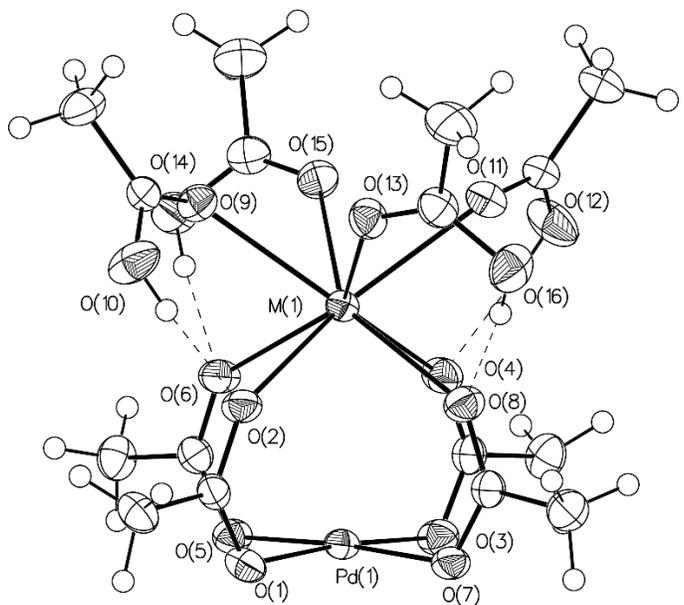


Рис. 1.5 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{MeCOOH})_4]$ (M = Ca, Sr, Ba). Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Стоит отметить, что ацетатные комплексы палладия(II) со щелочными металлами не удалось выделить в кристаллическом состоянии [30,31]. Авторы [30] показали, что при взаимодействии ацетата палладия с ацетатом калия происходит образование тетраацетатпалладата калия $[\text{K}_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]$, однако для полученного соединения приведены данные только УФ-спектроскопии.

Авторами [32] обнаружено, что взаимодействие ацетата палладия с ацетатами лития и натрия приводит к образованию смешаннометаллических систем $M_2Pd_2(OOCMe)_6$ ($M = Na, Li$). Однако для соединений приведены только расчеты констант скоростей реакций, данные о структурах и характеристика соединений отсутствуют.

Первый комплекс палладий-серебро с ацетатным мостиком $[Pd(OOCMe)_2Ag(MeCOOH)_2]_2$ (рис. 1.6) был получен при взаимодействии ацетата палладия $[Pd_3(OOCMe)_6]$ с ацетатом серебра $[Ag_2(OOCMe)_2]$ [33]. Молекулярная геометрия и электронная структура комплекса были изучены с помощью РСА монокристаллов и квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (DFT). Атом палладия в соединении координирован с четырьмя атомами кислорода четырех мостиковых ацетатов, посредством которых он соединен с атомами серебра. При этом каждый атом серебра дополнительно связан с двумя концевыми лигандами уксусной кислоты.

Авторами [9,27] синтезированы гетерометаллические комплексы палладия(II) с редкоземельными металлами(III) $[Pd(OOCMe)_4M(OH_2)(OOCMe)]_2 \cdot 2MeCOOH$ ($M = Nd, Sm, Eu, Yb$ и Tm) (рис. 1.7) реакцией $[Pd_3(OOCMe)_6]$ с ацетатами $M(III)$ (рис. 1.8).

В отличие от ацетатных комплексов, содержащих металл(II), с двумя мостиковыми связями, ацетаты редкоземельных металлов(III) образуют гетерометаллические комплексы с четырьмя мостиковыми связями. Атом палладия в каждом из комплексов с редкоземельными металлами связан с комплементарным атомом металла четырьмя карбоксилатными мостиками. Молекулы комплексов построены из двух биядерных звеньев $Pd-M$ типа «китайский фонарик» $PdM(OOCMe)_4$, соединенных двумя ацетатными мостиками. Соединения содержат две кристаллизационные молекулы $MeCOOH$, которые связаны

с координированными молекулами H_2O и ацетатными лигандами короткими водородными связями [9].

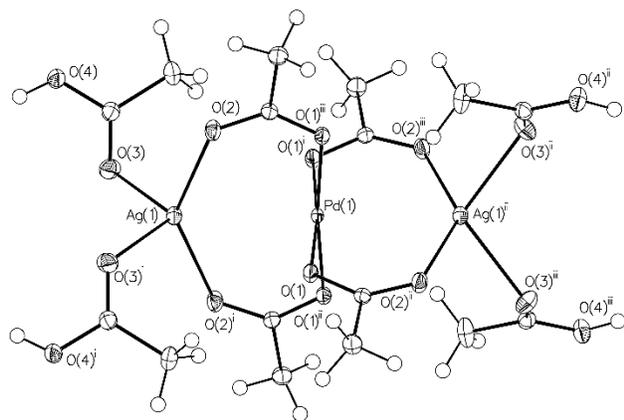


Рис. 1.6 – Молекулярная структура $\text{Pd}[(\text{OOCMe})_2\text{Ag}(\text{MeCOOH})_2]_2$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

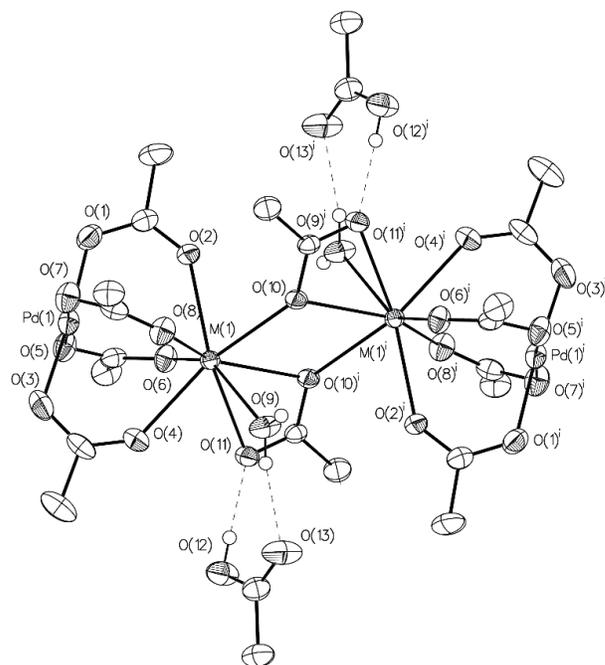


Рис. 1.7 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{OOCMe})_2] \cdot 2\text{MeCOOH}$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Tm}$). Атомы водорода у метильных групп не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

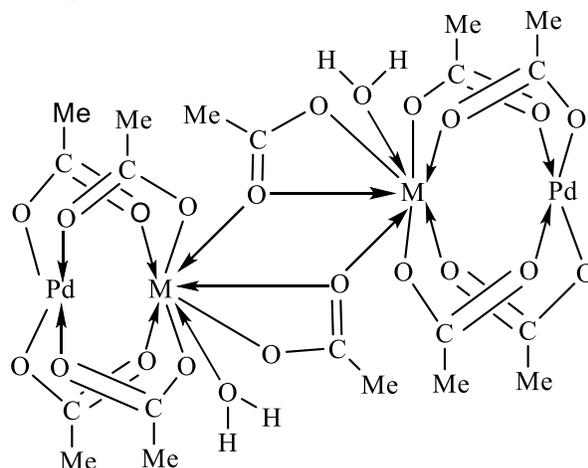
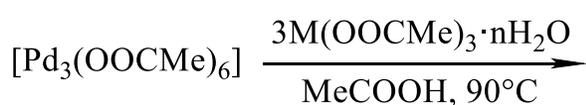


Рис. 1.8 – Схема синтеза комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)(\text{OOCMe})_2] \cdot 2\text{MeCOOH}$, $\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$

Гетерометаллический мостиковый комплекс палладия(II)–индия(III)
 $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{In}(\text{OOCMe})] \cdot \text{MeCOOH}$ синтезирован взаимодействием

соответствующих ацетатов, при перекристаллизации из бензола происходит удаление сольватной молекулы уксусной кислоты и образование комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{In}(\text{OOCMe})]$ [14]. Структура соединения аналогична комплексу $[\text{PdTl}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})]$ [25] и установлена методом РСА (рис. 1.9). Попытки проведения аналогичной реакции ацетата палладия(II) с ацетатом галлия(III) не привели к получению кристаллического продукта.

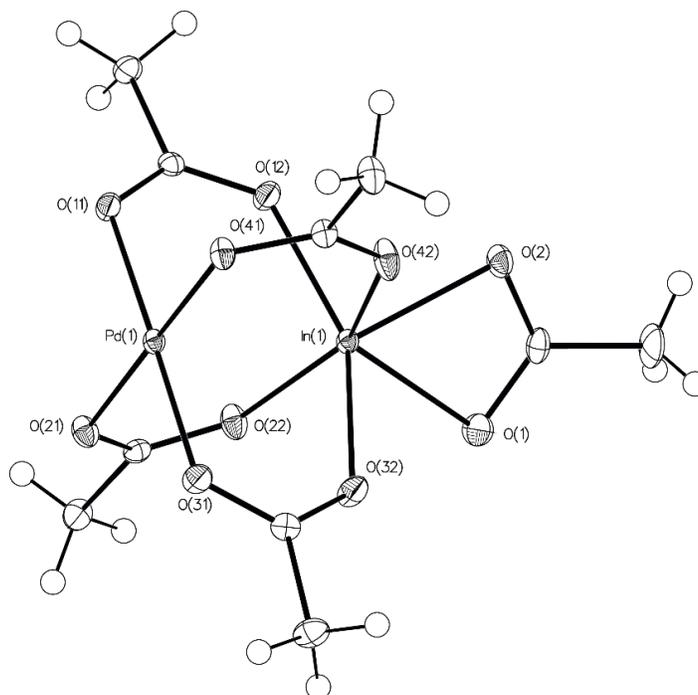
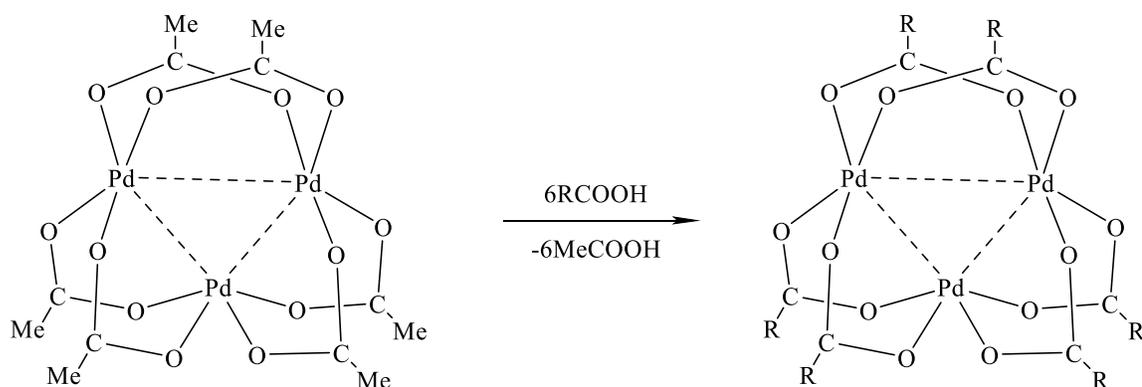


Рис. 1.9 – Молекулярная структура $[\text{PdIn}(\text{OOCMe})_5]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

1.1.2 Взаимодействие ацетатных комплексов палладия(II) с карбоновыми кислотами

Ацетат палладия(II) может вступать в реакцию обмена с карбоновыми кислотами (рис. 1.10). При взаимодействии $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ с различными карбоновыми кислотами RCOOH (где $\text{R} = \text{Et}$, $t\text{Bu}$, $o\text{-MePh}$ [34], $\text{Et}(\text{CH})\text{Me}$ [35], CF_3 [36], *транс*- $\text{MeCH}=\text{CHMe}$ [37], CCl_3 , CH_2Cl , *цикло*- C_6H_{11} [38]) происходит замена ацетатных мостиков на соответствующие карбоксилатные [34–38].

В результате образуются трехъядерные комплексы, которые сохраняют структуру двухмостикового треугольника.



R = *t*Bu, Et, *o*-MePh, CF₃, Et(CH)Me, *trans*-MeCH=CHMe, CCl₃, CH₂Cl, cyclo-C₆H₁₁

Рис. 1.10 – Реакция обмена карбоксилатных лигандов

Ацетатные гетерометаллические комплексы палладия также легко трансформируются под действием стехиометрического количества карбоновых кислот. Например, при взаимодействии с пивалиновой кислотой получают аналоги с тетрапивалатным мостиком, в которых структура [Pd(OOCR)₄M] сохраняется [9]. Такая закономерность наблюдается, например, для комплексов палладия с лантанидами (рис. 1.11 – 1.13).

Для гетерометаллических пивалатно-мостиковых комплексов палладия с переходными и редкоземельными металлами наблюдаются те же закономерности, что и для ацетатных комплексов: сохраняется основной структурный блок – «фонарик» Pd(μ-OOCR)₄M, короткие расстояния Pd–M и образуются внутримолекулярные водородные связи, приводящие к разрыву одной или нескольких связей Pd–O мостиковых карбоксилат-анионов без существенного удлинения расстояний палладий–дополнительный металл [5].

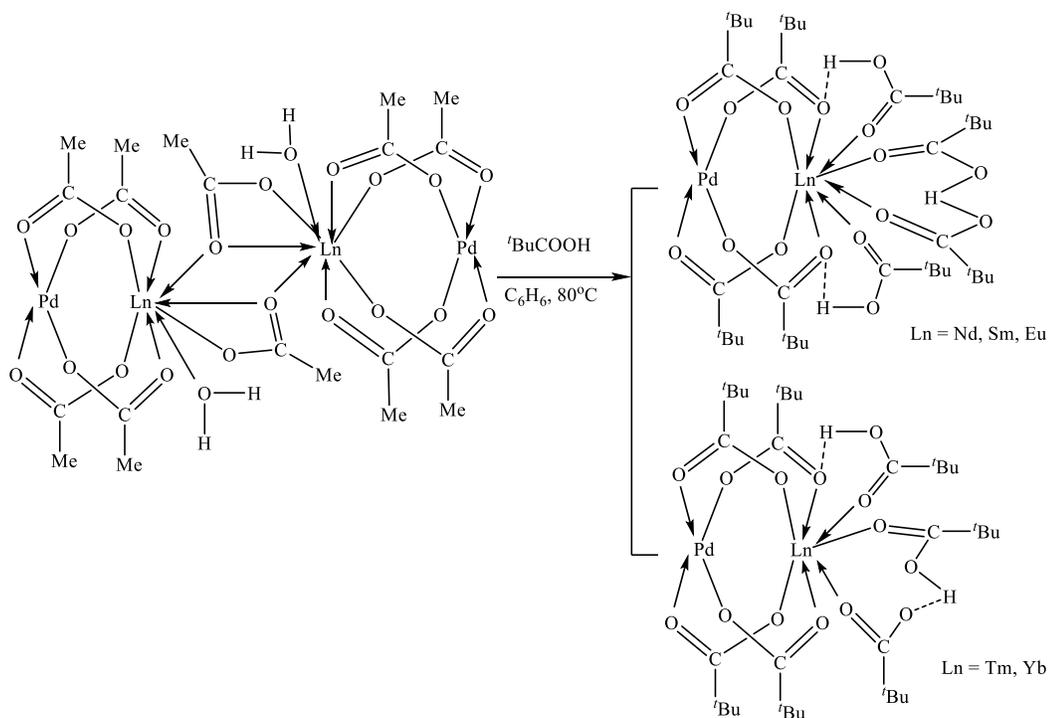


Рис. 1.11 – Схема синтеза пивалатных комплексов Pd(II) с лантанидами

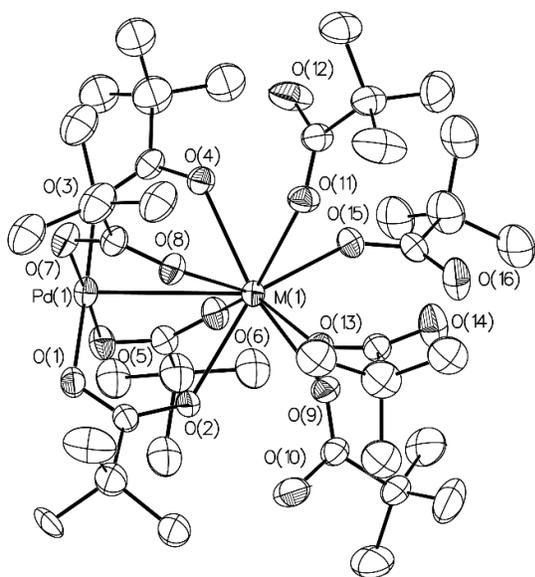


Рис. 1.12 – Структура комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCBu}^t)_4\text{M}(\text{OOCBu}^t)(\text{Bu}^t\text{COOH})_3]$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}$). Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %. Атомы водорода не показаны для ясности.

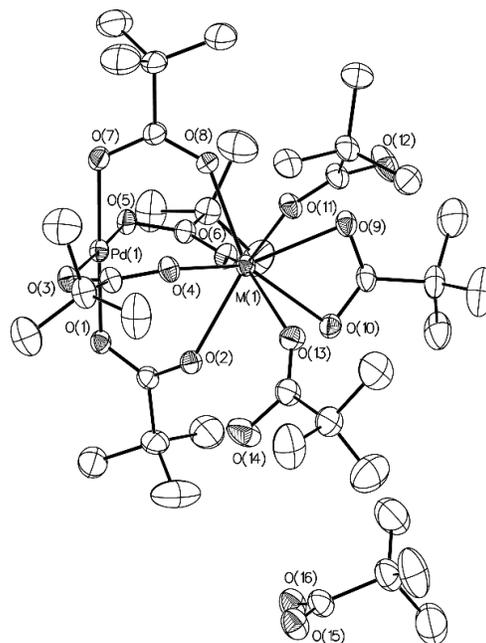


Рис. 1.13 – Структура комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCBu}^t)_4\text{M}(\text{OOCBu}^t)(\text{Bu}^t\text{COOH})_2] \cdot \text{Bu}^t\text{COOH}$ ($\text{M} = \text{Tm}, \text{Yb}$). Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %. Атомы водорода не показаны для ясности.

Взаимодействие ацетата палладия(II) с карбоновыми кислотами сопровождается обменом лигандов [38] с образованием различных карбоксилатов палладия, которые впоследствии могут служить исходными соединениями для получения гетероядерных соединений. Например, $[(\alpha\text{-Pic})_2\text{Pd}(\text{OOC}'\text{Bu})_2]$, полученный при реакции ацетата палладия с пивалиновой кислотой и α -пиколином. Взаимодействием $[(\alpha\text{-Pic})_2\text{Pd}(\text{OOC}'\text{Bu})_2]$ с биядерным дигидратом пивалата меди и полимерным биспивалатом никеля получены и структурно охарактеризованы комплексы $[(\alpha\text{-Pic})_2\text{Pd}(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4]$ и $[\text{Pd}(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4\text{Ni}(\alpha\text{-Pic})]$. В комплексе PdCu_2 биядерный фрагмент $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4]$, имеющий структуру «фонарика», не имеет связи $\text{Cu}\dots\text{Cu}$. Он объединяется в цепочку через аксиальные мостиковые пивалатные группы (рис. 1.14). Комплекс с никелем имеет структуру никель-палладиевого «фонарика» (рис. 1.15), атом Ni имеет аксиальный α -пиколиновый лиганд, а атом Pd не имеет аксиального лиганда; вместо этого образуется короткая связь $\text{Pd}\text{--}\text{Ni}$ (2.4976(3) Å) [6].

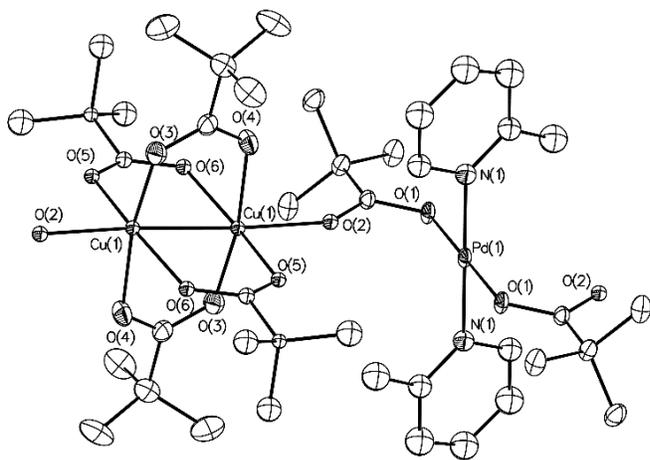


Рис. 1.14 – Молекулярная структура $[(\alpha\text{-Pic})_2\text{Pd}(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4]$. Атомы водорода не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

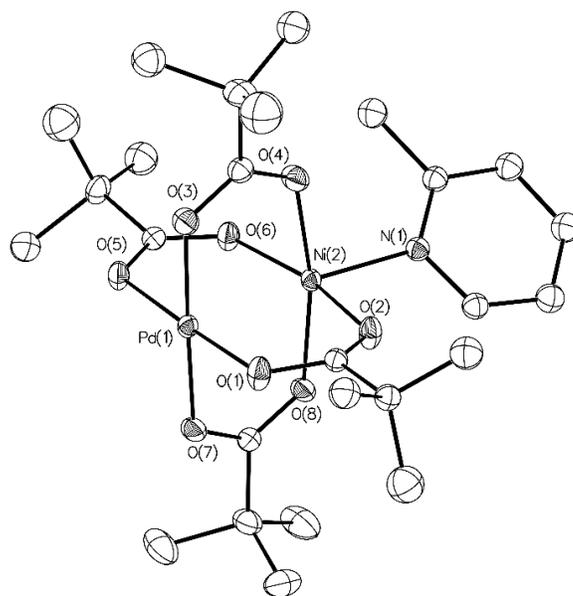


Рис. 1.15 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_4\text{Ni}(\alpha\text{-Pic})]$. Атомы водорода не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Трифторуксусная кислота также может выступать в качестве лиганда в рассматриваемых соединениях. Например, гетерометаллический комплекс $[\text{Bi}_2\text{Pd}_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_{10}(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$ (рис. 1.16) был получен твердофазным синтезом продукта взаимодействия трифторацетата висмута(III) с трифторуксусной кислотой $[\text{Bi}(\text{OOC}\text{CF}_3)_3(\text{CF}_3\text{COOH})]$ с несольватированным трехъядерным трифторацетатом $[\text{Pd}_3(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]$ [39]. Структура комплекса состоит из дискретных тетрадерных звеньев, в которых два атома висмута окружены двумя атомами палладия и соединены карбоксилатными мостиками. Перекристаллизация комплекса в ацетоне или ТГФ при -10°C приводит к образованию комплексов $[\text{Bi}_2\text{Pd}_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ и $[\text{BiPd}(\text{OOC}\text{CF}_3)_5(\text{THF})_3]$ (рис. 1.17), которые сохраняют мостиковую структуру.

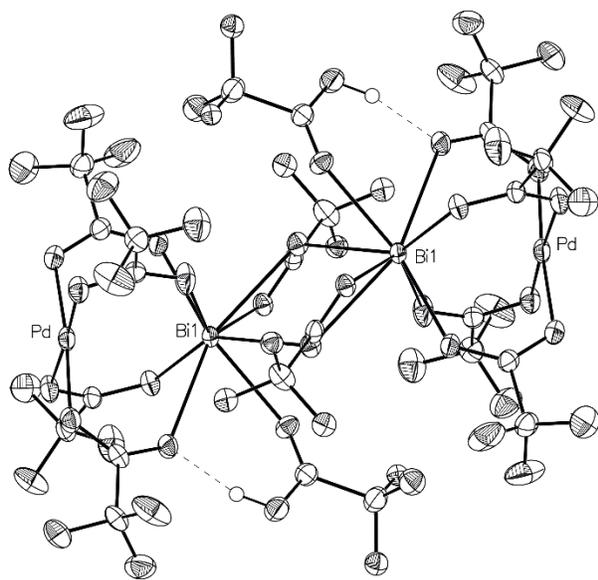


Рис. 1.16 – Молекулярная структура комплекса $[\text{Bi}_2\text{Pd}_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_{10}(\text{CF}_3\text{COOH})_2]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

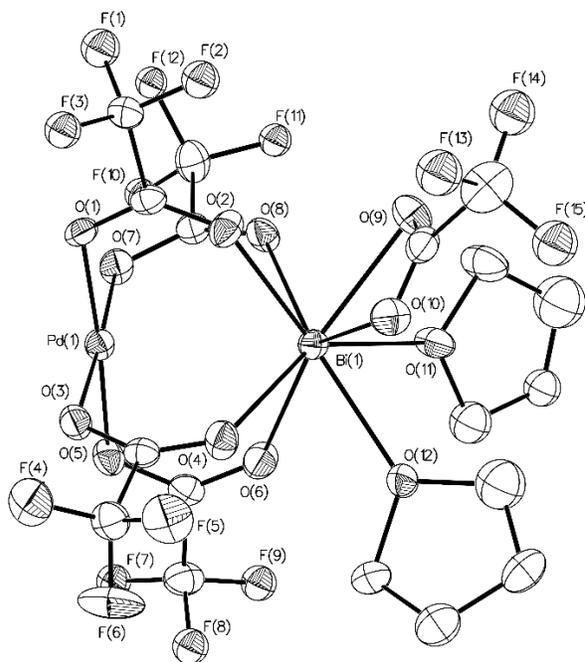


Рис. 1.17 – Молекулярная структура комплекса $[\text{BiPd}(\text{OOC}\text{CF}_3)_5(\text{THF})_3]$. Атомы водорода не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Альтернативным способом введения в состав комплекса гетерометалла может быть использование металлосодержащих карбоновых кислот, например, ферроценкарбоновой или цимантренкарбоновой [40,41].

Комплексы палладия и железа с карбоксилатными мостиковыми лигандами до сих пор не получены, поэтому авторами [42] был предложен способ получения соединений палладия и железа путем введения в состав комплекса ферроценкарбоновой кислоты. Синтез комплексов палладия с ферроценкарбоновой кислотой состоит из двух стадий: взаимодействие ацетата палладия(II) с N-донорным лигандом (пиридин, 1,10-фенантролин) на первой и замещение ацетат-анионов на ферроценкарбоксилатные на второй стадии. Обе стадии протекают легко и в мягких условиях. Для комплексов с пиридином в зависимости от используемого растворителя образуются разные сольватоморфы: $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCFc})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$ (рис. 1.18), $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCFc})_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6]$, $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2]$. В присутствии 1,10-фенантролина как лиганда в зависимости от условий синтеза возможно образование комплексов разного строения: $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OOCFc})_2]$ (рис. 1.19) и $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OOCFc})_2 \cdot \text{Pd}(\text{Phen})(\text{OOCFc})(\text{OOCMe})]$.

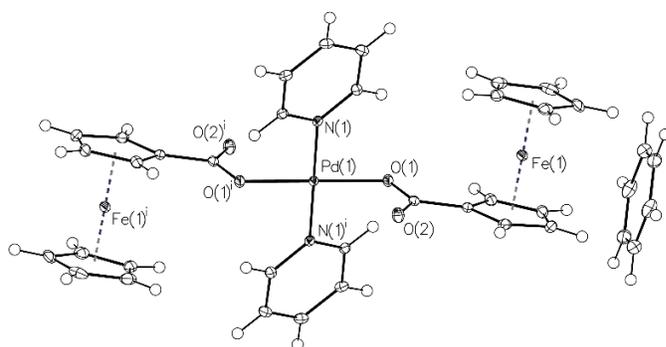


Рис. 1.18 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{OOCFc})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

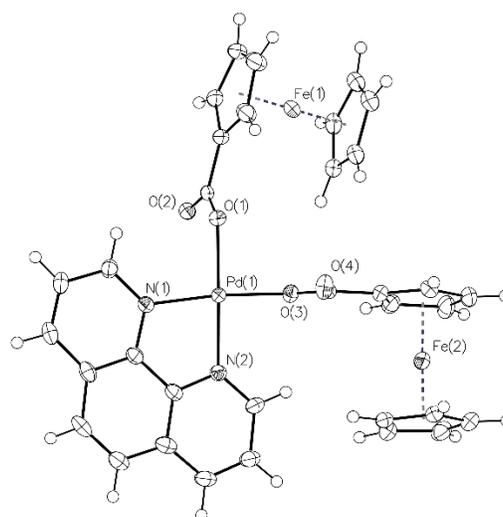


Рис. 1.19 – Молекулярная структура $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OOCFc})_2]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

1.1.3 Взаимодействие ацетатных комплексов палладия(II) с ароматическими N-донорными лигандами

Введение в состав координационных соединений N-донорных лигандов, например, пиридина или 1,10-фенантролина позволяет в мягких условиях разрушать структуру карбоксилатных мостиков, а также варьировать и контролировать соотношения металлов в гетерометаллических комплексах. Эти параметры являются существенными при синтезе предшественников нанесенных катализаторов. Наличие того или иного N-донорного лиганда в составе комплекса, в том числе, может изменять его каталитические свойства [43].

Ацетат палладия(II) достаточно легко вступает в реакцию N-донорными ароматическими лигандами (например, пиридин, бипиридин, 1,10-фенантролин и т.д.) [44]. При этом происходит разрушение ацетатных мостиков и образование комплексов *транс*-[Pd(OOCMe)₂(L)₂] (где L – py [42,45]) в случае лигандов с одним донорным центром и [Pd(OOCMe)₂L] (где L – bipy, phen, nphen и т.д. [42,46,47]) в случае лигандов с двумя центрами соответственно (рис. 1.20). Для таких комплексов характерно плоско-квадратное строение и отсутствие ацетатных мостиковых связей.

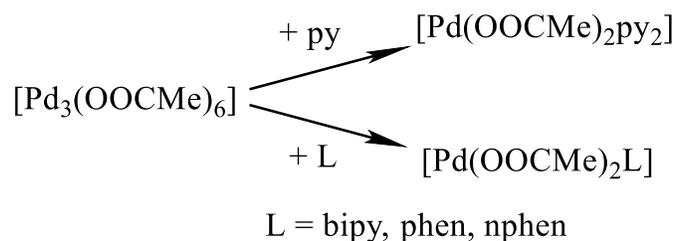


Рис. 1.20 – Взаимодействие ацетата палладия(II) с N-ароматическими донорными лигандами

Авторами [48] был получен новый биметаллический координационный полимер палладия(II) с никелем(II) [Pd(OOCMe)₄Ni(OOCMe)₂Pd(phen)] (рис. 1.21), который синтезирован из ацетатного мостикового комплекса [PdNi(OOCMe)₄] с бидентатным 1,10-фенантролином.

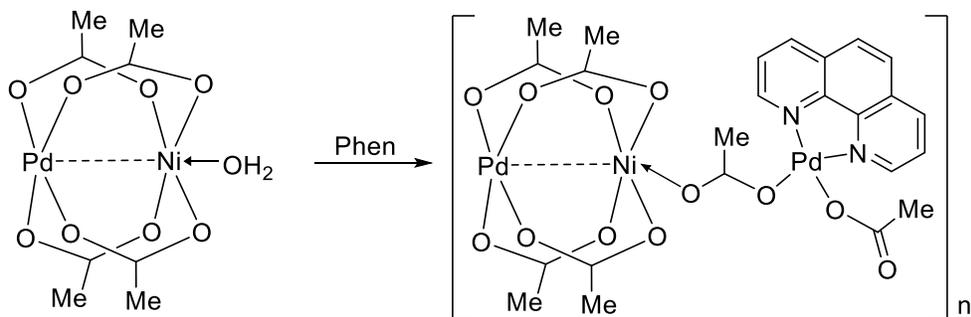


Рис. 1.21 – Общая схема синтеза $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ni}(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{phen})]$

Соотношение атомов палладия и никеля равно 2:1. Структура комплекса образована двумя нейтральными $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ni}]$ и $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OOCMe})_2]$ фрагментами с помощью донорно-акцепторной связи между одним атомом кислорода у ацетатного мостика $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OOCMe})_2]$ и атомами палладия и никеля у $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ni}]$. Полимер имеет трехмерную структуру, которая образуется за счет π - π стейкингового взаимодействия между ароматическими системами координированного 1,10-фенантролина.

В случае взаимодействия биядерных комплексов $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4\text{L}]$ (где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{L} = \text{OH}_2, \text{NMe}$) с 1,10-фенантролином происходит разрушение одного ацетатного мостика с образованием изоструктурных комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{M}(\text{Phen})]$ [5,49]. 1,10-Фенантролин координируется к атому кобальта на месте разрыва связи $\text{M}-\text{O}$, остальные три ацетатных мостика остаются неизменными (рис. 1.22).

При взаимодействии гетерометаллических комплексов палладия с N-донорными лигандами помимо разрушения структуры может происходить вытеснение атома дополнительного металла. Так, например, были получены циклометаллированные комплексы палладия с 2-фенилпиридином [27] из гетерометаллических $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ и $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ [50] (рис. 1.23). Атомы палладия в таких соединениях находятся в плоско-квадратном окружении и, несмотря на короткие межатомные расстояния, близкие к сумме

ковалентных радиусов ($2r_{\text{cov(Pd)}} = 2.78 \text{ \AA}$), не связаны между собой металлической связью.

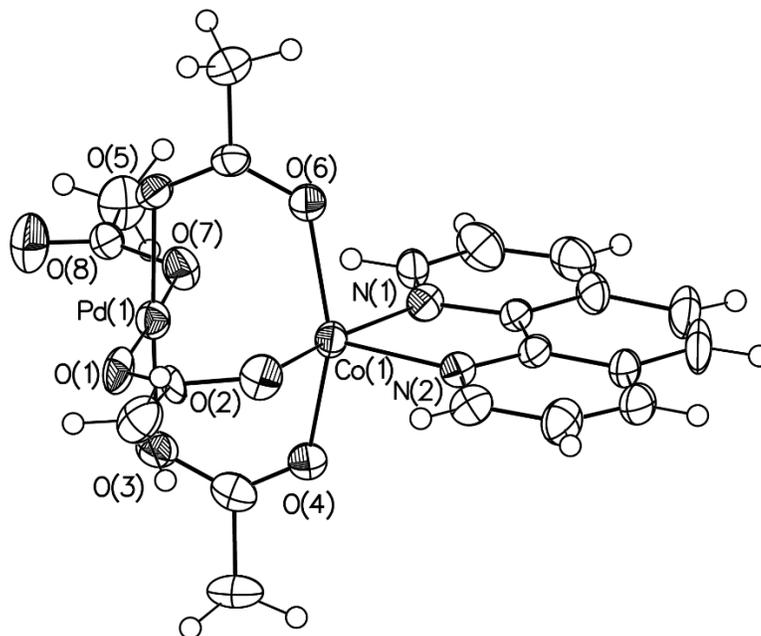


Рис. 1.22 – Структура комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{Co}(\text{Phen})]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

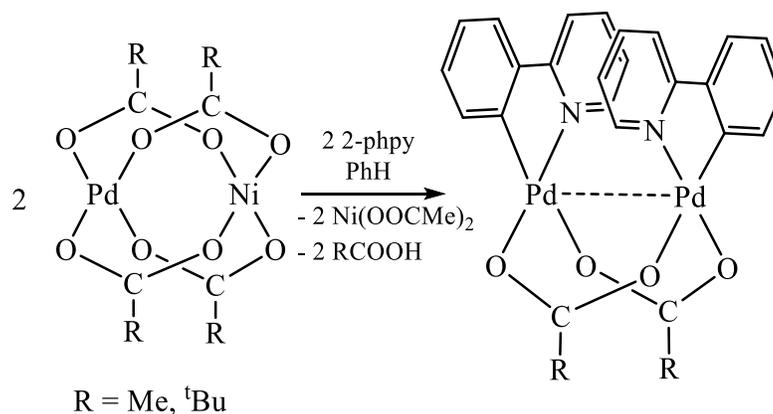


Рис. 1.23 – Общая схема синтеза биядерных гомометаллических комплексов $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ и $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$.

Аналогичная ситуация наблюдается и при взаимодействии комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)]$ (где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) с азобензолом [51]. В результате происходит разрушение структуры комплекса с отщеплением атома дополнительного металла, а азобензол координируется к двум атомам палладия,

соединенным двумя ацетатными мостиками (рис. 1.24) с образованием комплекса $[(\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_2]$.

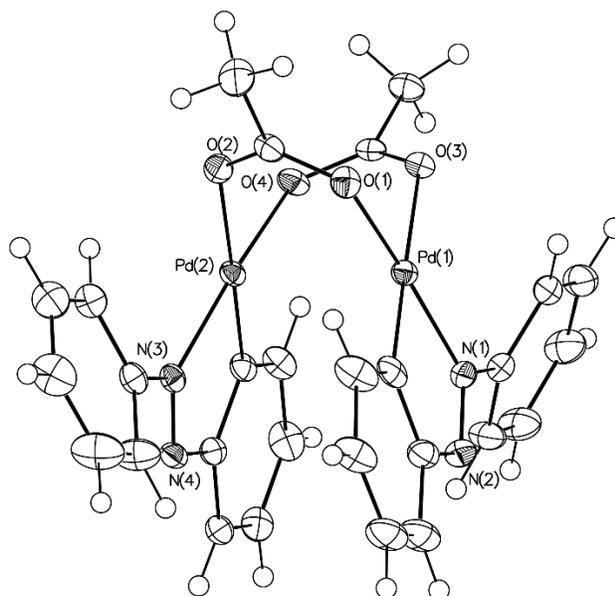


Рис. 1.24 – Структура комплекса $[(\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_2]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Подобные комплексы можно получать путем взаимодействия ацетата палладия(II) с соответствующими лигандами [52–54]. В этом случае также разрушается структура исходного ацетата палладия, и циклометаллирующий лиганд координируется с каждым атомом палладия.

Использование тридентатного N-донорного лиганда – терпиридина – приводит к образованию катионно-анионного комплекса через частичное разрушение «фонариков» комплексов $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4(\text{OH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) и присоединение освободившихся ацетатных групп к атому дополнительного металла (рис. 1.25) [5]. Анион представляет собой фрагмент-«фонарик» исходного комплекса, при этом атом дополнительного металла имеет еще и концевую ацетатную группу. Катион представлен в виде ацетатной группы и терпиридина, координированных с атомом палладия. Оставшийся терпиридин координируется с атомом дополнительного металла с образованием $(\text{terpy})\text{M}(\text{OOCMe})_2$.

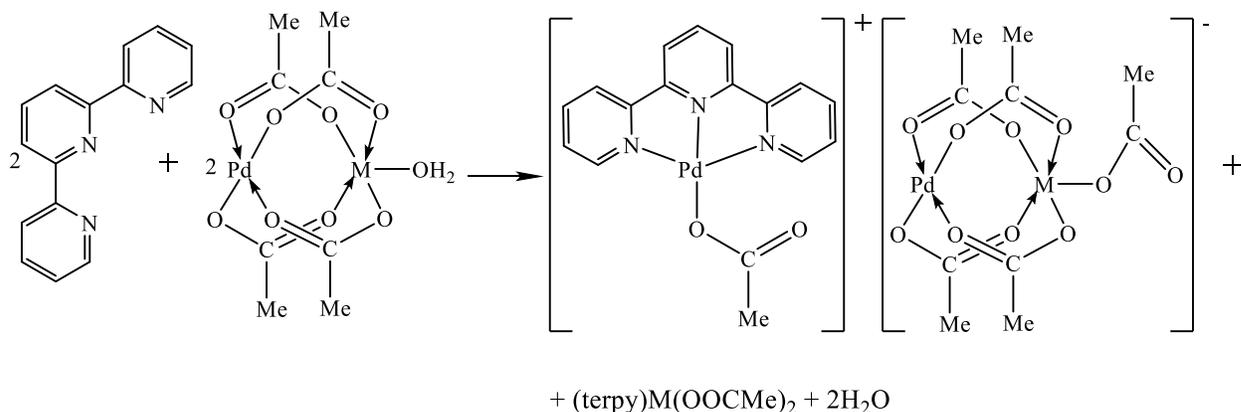


Рис. 1.25 – Общая схема синтеза комплексов $[(\text{terpy})\text{Pd}(\text{OOCMe})]^+[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{MOOCMe}]^-$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$)

Авторами [55] получены ацетатные комплексы палладия с 2,6-диметилпиридином и 3-пиколином. Оба комплекса имеют плоско-квадратное *транс*-строение, в котором на атом палладия координированы два ацетата и два азотсодержащих лиганда.

Таким образом, гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия в основном получают взаимодействием соответствующих карбоксилатов палладия и гетерометалла (ацетатов, пивалатов, трифторацетатов и др). Удобным реагентом для синтеза ацетатных комплексов, как было показано на многочисленных примерах, является ацетат палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$, который легко взаимодействует с ацетатами соответствующих металлов в растворе уксусной кислоты с образованием гетерометаллических комплексов. Остальные карбоксилаты, в том числе и металлсодержащие, можно получить путем замены ацетат-анионов на карбоксилат-анионы реакцией взаимодействия ацетатного комплекса палладия с соответствующей карбоновой кислотой. В большинстве случаев комплексы содержат мостиковые лиганды и имеют структуру типа «китайский фонарик». Введение в состав комплексов N-донорных лигандов (пиридин, 1,10-фенантролин, бипиридин и т.д.) позволяет разрушать мостиковую структуру и контролировать при этом соотношение металлов в соединении. В большинстве случаев соединения получены в кристаллическом виде и

охарактеризованы комплексом физико-химических методов и рентгеноструктурным анализом.

1.2 Карбоксилатные комплексы платины

1.2.1 Ацетатные комплексы платины

Как было сказано выше, процесс синтеза гетерометаллических комплексов палладия(II) включает взаимодействие ацетата палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ с комплементарными карбоксилатами металлов. Представляется логичным использовать этот синтетический подход для получения аналогичных комплексов платины(II). Однако четырехъядерный ацетат платины(II) $[\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8]$ отличается от $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ наличием прочных связей металл-металл [56,57]. Кроме того, на сегодняшний день нет удобных методов синтеза ацетата платины(II) – методики плохо воспроизводимы, выход продукта невысок, большое количество побочного продукта в виде некристаллической ацетатной платиновой сини [20,58,59].

Структура ацетата платины(II) (рис. 1.26) представляет собой квадрат из атомов Pt с прочной связью металл-металл, вокруг квадрата распределены восемь мостиковых ацетатных групп. Четыре группы находятся примерно в плоскости кластера, а четыре — попеременно над и под ней [57,58,60].

Другое исходное соединение, тетрахлороплатинит калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, которое может быть использовано для синтеза гетерометаллических комплексов с карбоксилатными мостиками на основе Pt(II) [61], с хорошим выходом одностадийно реагирует в присутствии тиобензойной кислоты с солями дополнительных металлов, но этот метод не подходит для синтеза других карбоксилатов, таких как ацетаты, пивалаты, трифторацетаты и др.

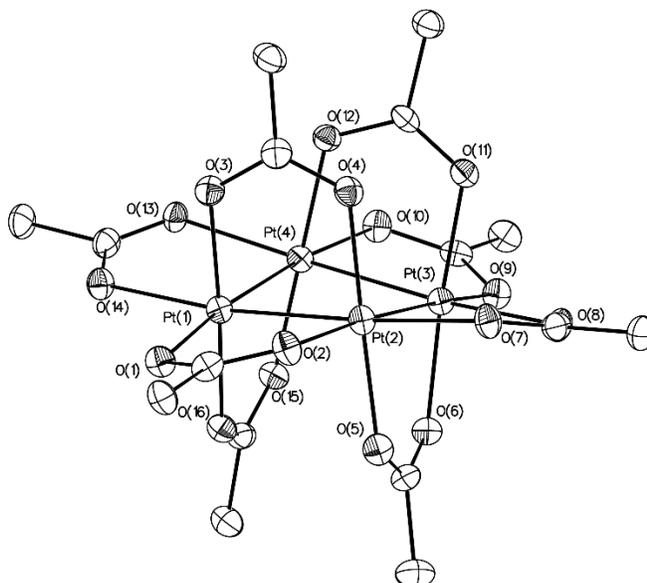


Рис. 1.26 – Структура $[Pt_4(OOCMe)_8]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %. Атомы водорода не показаны для ясности.

Еще одним исходным соединением может выступить ацетатная платиновая синь (АПС) – некристаллический продукт, образующийся в качестве побочного при синтезе ацетата платины(II), с формулой $Pt(OOCMe)_{2.5-2.75}$, и содержащий платину в дробной степени окисления между (II) и (III) [62]. Для синтеза АПС применяют те же подходы, что и для синтеза ацетата платины(II):

– частичное восстановление платины(IV) муравьиной кислотой в ледяной уксусной кислоте



– метатезис хлорида платины(II) с ацетатом серебра в ледяной уксусной кислоте с частичным окислением платины(II)



– метатезис бромида платины(II) с ацетатом серебра в ледяной уксусной кислоте с частичным окислением платины(II)



Для получения гетерометаллических соединений платины авторами [56, 62] были выделены два синтетических подхода:

1) метатезис ацетатной платиновой сини с ацетатами переходных и постпереходных металлов. Такой метод имеет существенный недостаток – выход кристаллических комплексов, как правило, не превышает 10-20 % в расчете на платину, а в качестве побочного продукта происходит образование гетерометаллического комплекса на основе платины(IV). Низкие выходы связаны с тем, что исходный реагент – ацетатная платиновая синь – содержит только часть платины(II).

2) метатезис гексагидроксоплатината калия $K_2[Pt(OH)_6]$ с солями переходных и постпереходных металлов с последующей обработкой горячей уксусной кислотой.

Первый синтетический подход был использован для получения карбоксилатных комплексов платины с кобальтом [63]. При кипячении ацетатной платиновой сини $[Pt(OOСMe)_{2.5}]_n$ с ацетатом кобальта $Co(OOСMe)_2 \cdot 4H_2O$ в ледяной уксусной кислоте происходит образование комплекса $[Pt^{II}(\mu-OOСMe)_4Co^{II}(OH_2)]$ с мостиковыми лигандами (рис. 1.27) [62]. Атом Pt(II) имеет типичное плоско-квадратное окружение из четырех атомов O четырех мостиковых ацетатных анионов, соединяющих Pt(II) с атомом Co(II). Атом Co(II) находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении, включающем атом O аксиальной молекулы H_2O . Соединение содержит сольватную молекулу уксусной кислоты, образующую короткие Н-связи с одним атомом кислорода мостикового ацетатного лиганда ($O \dots O$ 2.72 Å) и атомом кислорода координированной молекулы H_2O ($O \dots O$ 2.58 Å), образуя цепочечную структуру в кристалле.

При использовании данного синтетического метода также были получены гетерометаллические ацетатные соединения на основе платины $[PtIn(OOСMe)_5]$ (рис. 1.28), $[Pt_2M_2(OOСMe)_{10}] \cdot 2MeCOOH \cdot 2H_2O$ ($M = Nd, Sm, Er$) (рис. 1.29), $[Pt_2Mn_2(OOСMe)_8] \cdot C_6H_6$, $[PtCo(OOССMe_3)_4(OOССMe_3)_2(OH)_2(Me_3CCOOH)_4]$ [56].

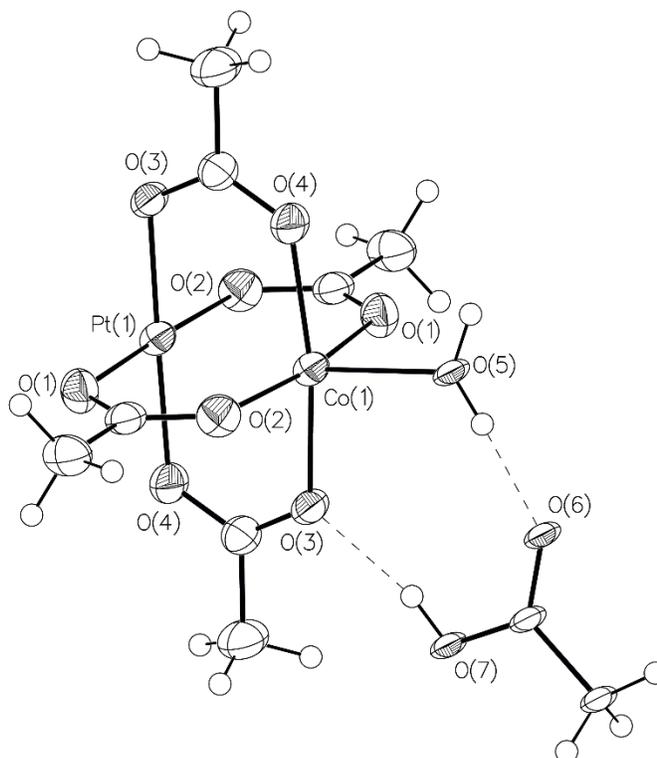
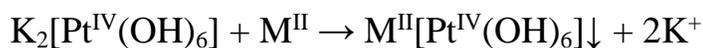


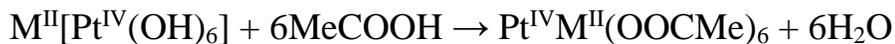
Рис. 1.27 – Структура $[\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}(\text{OH}_2)] \cdot \text{MeCOOH}$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

Второй синтетический подход основан на метатезисе $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ с солями переходных и постпереходных металлов в водном растворе с образованием соответствующих нерастворимых в воде гексагидроплатинатов $\text{M}[\text{Pt}(\text{OH})_6]$:



($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и др.)

Обнаружено [56], что $\text{M}^{\text{II}}[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ растворяется в горячей уксусной кислоте с образованием соответствующих гексаацетатов:



С помощью такого подхода были получены ацетатные соединения на основе платины: $[\text{PtM}(\text{OOCMe})_4] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) (рис. 1.30), $[\text{PtCd}(\text{OOCMe})_4 \cdot \text{MeCOOH}]_2$, $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{OOCMe})_{10}] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$) (рис. 1.31).

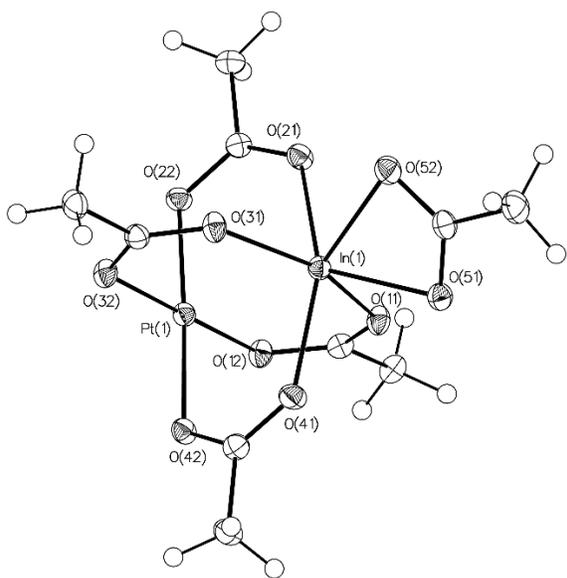


Рис. 1.28 – Молекулярная структура $[\text{PtIn}(\text{OOCMe})_5]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

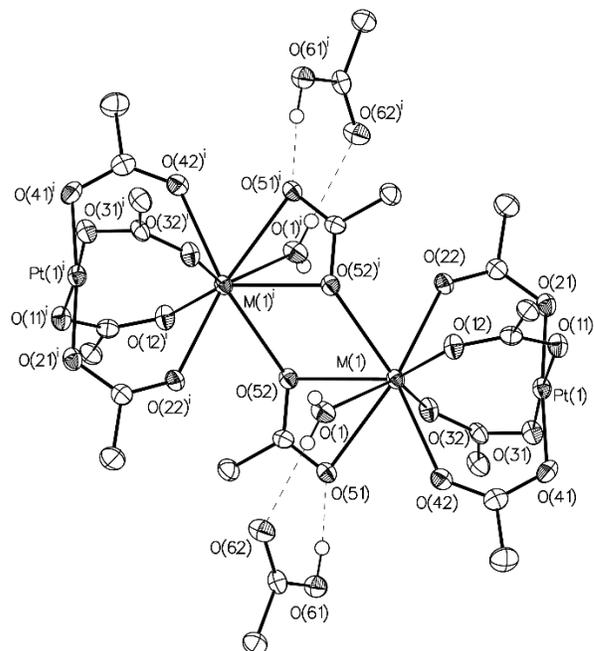


Рис. 1.29 – Молекулярная структура $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{OOCMe})_{10}] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}$). Атомы водорода у метильных групп не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

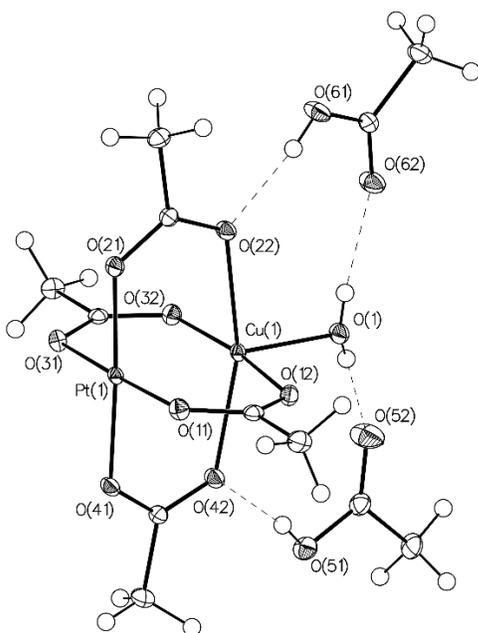


Рис. 1.30 – Молекулярная структура $[\text{PtCu}(\text{OOCMe})_4] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

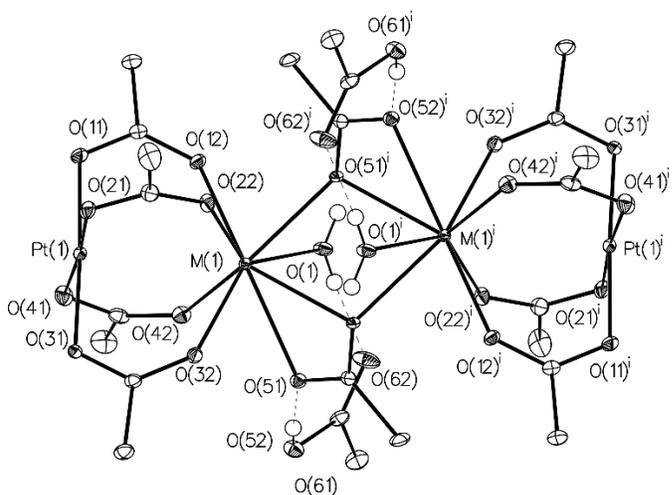
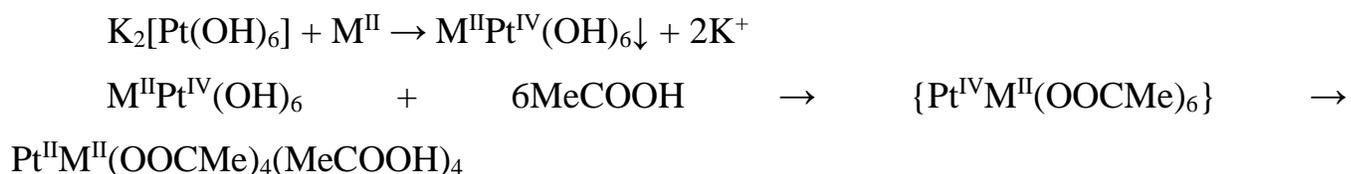


Рис. 1.31 – Молекулярная структура $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{OOCMe})_{10}] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Атомы водорода метильных групп не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Выдерживание реакционной смеси в горячей уксусной кислоте в течение длительного времени приводит к восстановлению платины(IV) до платины(II) с образованием гетерометаллических ацетатных комплексов платины(II) с выходом 80-90 %, таких как $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{O})_2(\text{OOCMe})_8(\text{MeCOOH})_4] \cdot 2\text{MeCOOH}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), $[\text{PtNi}_2(\text{OH})_2(\text{OOCMe})_6(\text{MeCOOH})_4] \cdot 2\text{MeCOOH}$, $[\text{Pt}_2\text{In}_2(\text{O})_2(\text{OOCMe})_{10}]$.

Аналогичная реакция может быть проведена для солей трехвалентных металлов, включая лантаниды, с образованием ацетатных комплексов платины $[\text{Pt}_2^{\text{IV}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{OOCMe})_{10}]$ и $[\text{Pt}_2^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{OOCMe})_{10}]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{In}^{\text{III}}, \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}}, \text{Lu}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$) с выходами, превышающими 80 % [56].

Комплексы платины с щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) также были получены взаимодействием $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ с соответствующими ацетатами этих металлов [64]. Реакция протекает при кипячении в горячей уксусной кислоте с высоким выходом:



Структура соединений (рис. 1.32) включает в себя катион M^{2+} , ковалентно связанный с ацетатным фрагментом Pt(II) четырьмя ацетатными мостиками, образующими биядерную структуру типа «лопастное колесо», тогда как координационная сфера катиона M^{2+} , содержащая четыре мостиковых аниона ацетата, дополняется четырьмя координированными молекулами MeCOOH.

Аналогичным образом были получены комплексы платины с переходными металлами $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$) [16]. Соединения выделены в кристаллическом состоянии, их структура установлена методом РСА (рис. 1.33).

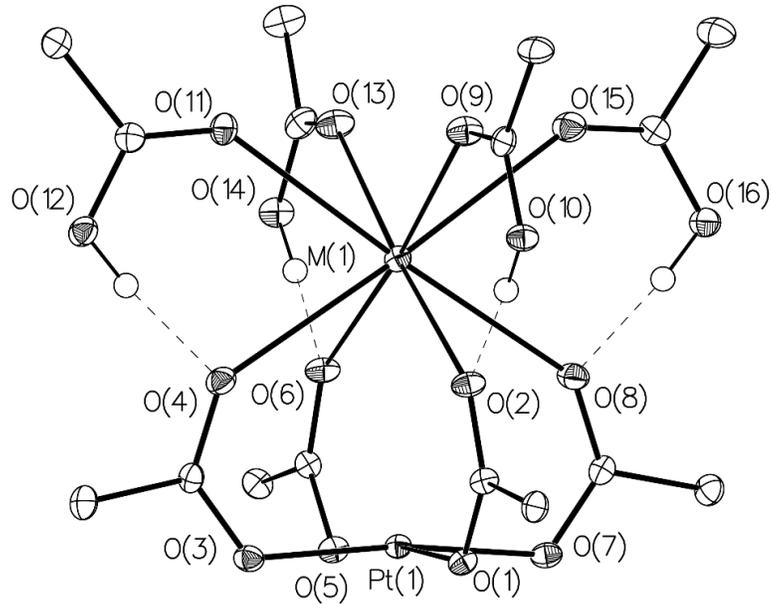


Рис. 1.32 – Структура $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\text{OOCMe})_4(\text{MeCOOH})_4]$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$). атомы водорода метильных групп не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

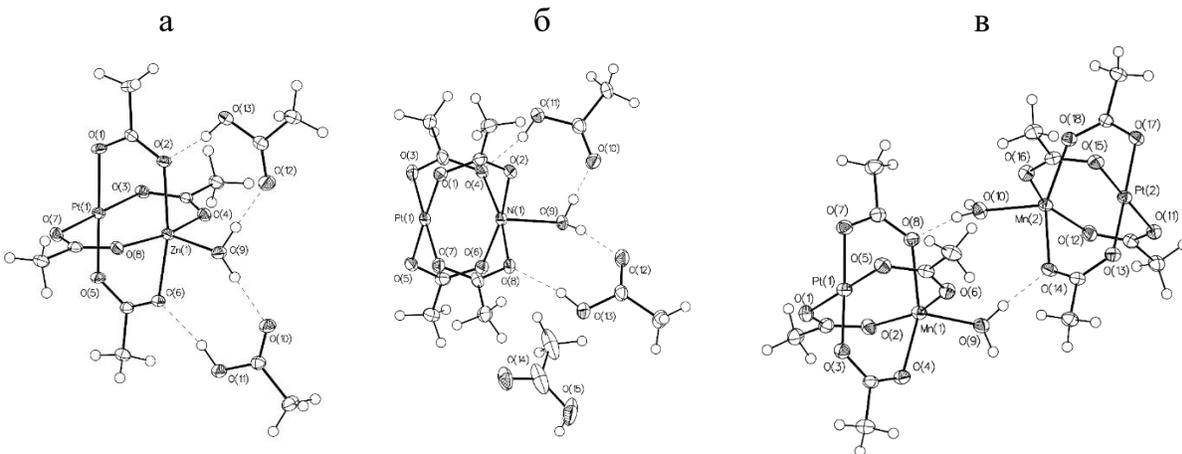
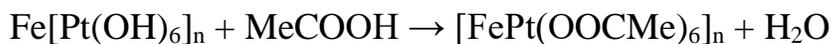


Рис. 1.33 – Молекулярные структуры комплексов а) $[\text{PtZn}(\text{OOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCOOH})_2]$; б) $[\text{PtNi}(\text{OOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCOOH})_2]$; в) $[\text{PtMn}(\text{OOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Авторами [65], при использовании обоих вышеуказанных подходов, получены соединения платины с железом:



В комплексе $[\text{PtFe}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2\text{O}$ два «китайских фонарика» $[\text{PtFe}(\mu\text{-OOCMe})_4]$ соединены мостиком с атомом кислорода, связанным с атомами

Fe. Атомы Pt(II) находятся в плоскоквадратном кислородном окружении (рис. 1.34).

Черкашиной Н.В. и соавторами [66] был получен первый ацетатный комплекс Pd(II)–Pt(II) реакцией ацетата палладия с ацетатной платиновой синью в ледяной уксусной кислоте. Треугольная геометрия металлического ядра в $[\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6]$ нетипична для карбоксилатов платины(II). В $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OOCMe})_8]$, а также в некоторых ацетатных комплексах платины с треугольным металлическим ядром, расстояние Pt–Pt равно 2.5 – 2.6 Å. Расстояние Pt–Pd в молекуле $[\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6]$ составляет 3.16 – 3.18 Å, что близко к межатомным расстояниям в ацетате палладия (рис. 1.35).

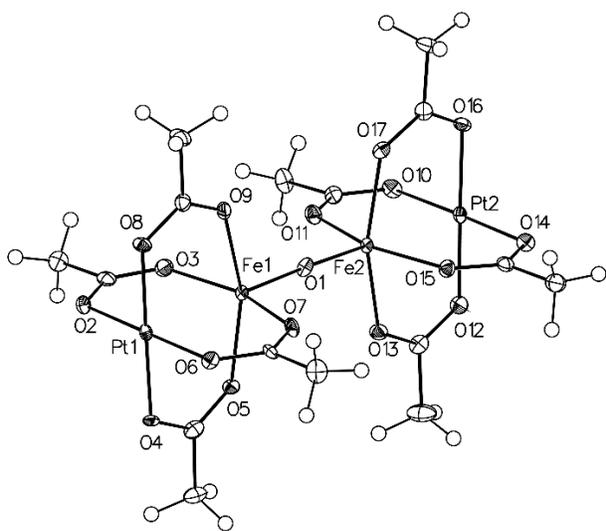


Рис. 1.34 – Структура $[\text{PtFe}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2\text{O}$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

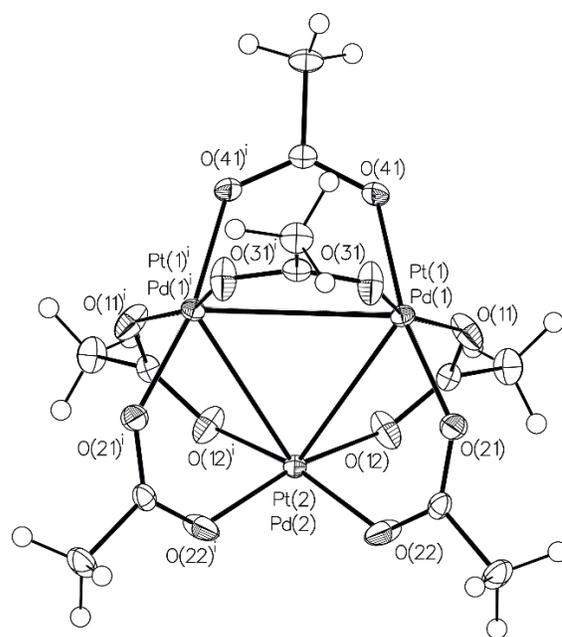


Рис. 1.35 – Молекулярная структура $17\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \cdot 4\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6 \cdot 42\text{C}_6\text{H}_6$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

1.2.2 Взаимодействие ацетатных комплексов платины с карбоновыми кислотами

Как и в случае палладия(II), для платины(II) были получены комплексы с другими карбоксилатными лигандами, в том числе путем замены ацетатных лигандов на карбоксилатные.

Авторами [67] было показано, что взаимодействием ацетатной платиновой сини с пивалевой кислотой в бензоле может быть получен комплекс $[\text{Pt}_4(\text{OOCBu}^i)_4(\text{OOCMe})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, который имеет четырехядерную структуру (рис. 1.36), аналогичную ацетату платины $[\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8]$. Комплекс содержит четыре пивалатных и четыре ацетатных мостика, при этом плоскости пивалатных лигандов практически компланарны средней плоскости, образованной четырьмя атомами платины, а плоскости ацетатных лигандов почти перпендикулярны ей.

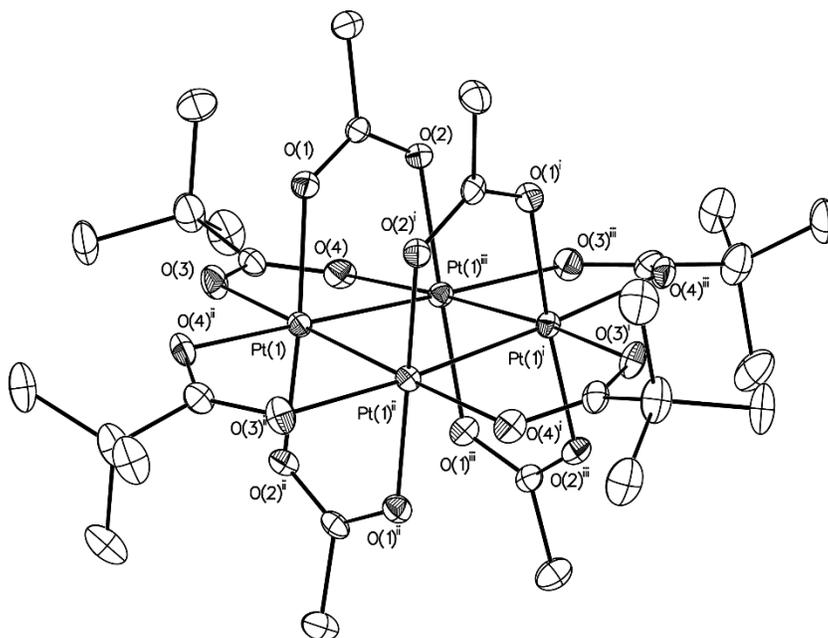


Рис. 1.36 – Структура комплекса $[\text{Pt}_4(\text{OOC}^i\text{Bu})_4(\text{OOCMe})_4]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50 %. Атомы водорода не показаны для ясности.

Реакцией обмена ацетат-аниона на пивалат выделен кристаллический гетерометаллический комплекс $[\text{PtCo}_2(\mu, \eta^2\text{-OOC}^i\text{Bu})_4(\text{OOC}^i\text{Bu})_2(\text{OH})_2(\text{BuCOOH})_4]$ [63] (рис. 1.37). Комплекс получен в результате двухстадийного синтеза: сначала

$\text{Pt}(\text{OOCMe})_{2.5}$ взаимодействует с $\text{Co}(\text{OOCMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с образованием ацетатного гетерометаллического комплекса, который затем реагирует с пивалевой кислотой. В центре молекулы находится октаэдр Pt(IV); атом Pt(IV) связан с каждым из атомов Co(II) двумя пивалатами и одной гидроксильной мостиковой группой. Координационная сфера каждого атома Co(II) представляет собой несколько искаженный октаэдр, содержащий концевой пивалат-анион, атомы кислорода которого образуют связи с атомом водорода мостиковой группы OH и двумя концевыми молекулами пивалевой кислоты. Наравне с указанным комплексом образуется комплекс $[\text{Pt}_4(\text{OOCBu}')_4(\text{OOCMe})_4]$.

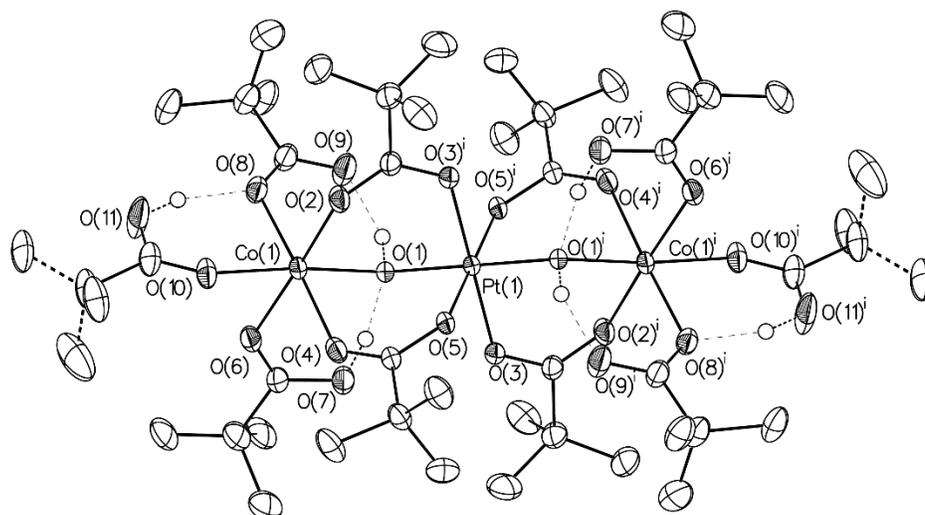
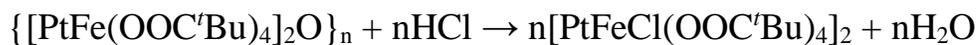
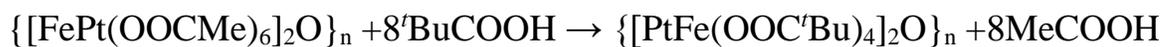


Рис. 1.37 – Молекулярная структура комплекса $[\text{PtCo}_2(\text{OOC}'\text{Bu})_4(\text{OOC}'\text{Bu})_2(\text{OH})_2('\text{BuCOOH})_4]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %. Атомы водорода у метильных групп не показаны для ясности.

Как и в случае соединений палладия при взаимодействии ацетатного комплекса платины и железа с пивалевой кислотой происходит замена ацетат-анионов на пивалатные с образованием соответствующего комплекса [65]:



В результате происходит образование симметричного четырехядерного комплекса $[\text{PtFeCl}(\text{OOC}'\text{Bu})_4]_2$, два гетеробиядерных фрагмента которого имеют структуру типа «китайский фонарик» (рис. 1.38).

Аналогично комплексам палладия(II) гетерометаллические комплексы платины(II) могут быть получены введением в состав металлосодержащих карбоновых кислот. Комплексы платины с железом получены взаимодействием ацетата платины $[\text{Pt}_4(\mu\text{-O}(\text{COMe})_8]$ с ферроценкарбоновой кислотой [68]. Реакция протекает под вакуумом, в результате происходит образование комплекса $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\mu\text{-OOCFc})_4]$ (рис. 1.39). Показана возможность управления соотношением Pt:Fe путем введения в состав ацетата платины N-донорных лигандов, при этом получены и другие комплексы платины и железа с различным их соотношением: $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\mu\text{-OOCFc})_3(\mu\text{-ArNCHNAr})]$ (где $\text{ArNCHNAr} = \text{N,N}'\text{-диарилформамидинат}$), *транс*- $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\mu\text{-OOCFc})_2(\mu\text{-ArNCHNAr})_2]$ и *цис*- $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\mu\text{-OOCFc})_2(k^4\text{-N}_4\text{-D}(\text{ArVp})_2)]$ (где $\text{D}(\text{ArVp}) = 1,3\text{-бис(бензамидина-то)пропан}$).

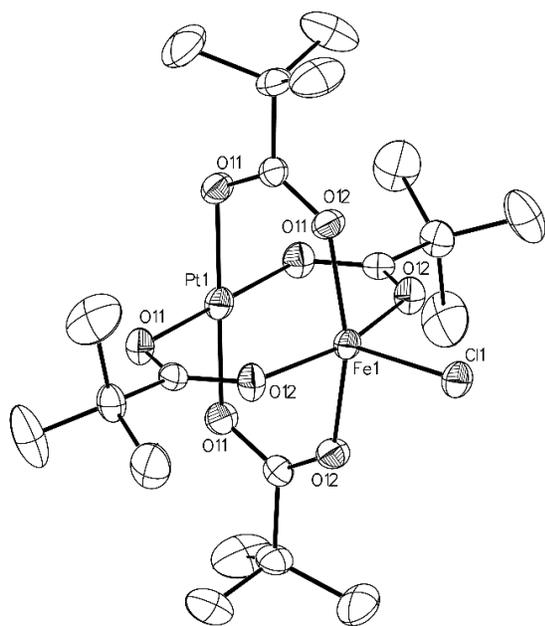


Рис. 1.38 — Структура $[\text{PtFe}(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4\text{Cl}]$. Атомы водорода не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

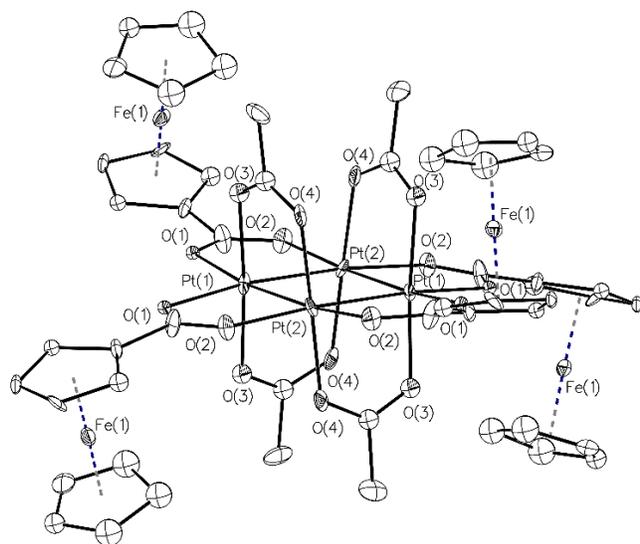


Рис. 1.39 — Молекулярная структура $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\mu\text{-OOCFc})_4]$. Атомы водорода не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

1.2.3 Ацетатные комплексы платины с ароматическими N-донорными лигандами

В результате взаимодействия ацетатной платиновой сини и 1,10-фенантролина Черкашиной Н.В. и соавторами [46] были получены 2 изомера *syn* и *anti* комплекса $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{OOCMe})_2]$ (рис. 1.40 и 1.41). Оба изомера имеют плоскоквадратную конфигурацию атома платины с двумя атомами азота и двумя атомами кислорода *syn*- и *anti*-ориентированными. У *anti*-изомера связи Pt–O удлинены по сравнению с *syn*-изомером (2.012(3) и 2.026(3) Å против 2.005(3) и 2.017(3) Å соответственно).

Также выделен $[\text{Pt}(\text{phen})_2]^{2+} \cdot 2 \text{syn}[\text{Pt}(\text{phen})(\text{OOCMe})_2] \cdot 2(\text{OOCMe}^-) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Атом платины в соединении находится в плоско-квадратном окружении с двумя атомами азота фенантролина и двумя *syn*-ориентированными атомами кислорода ацетатных групп.

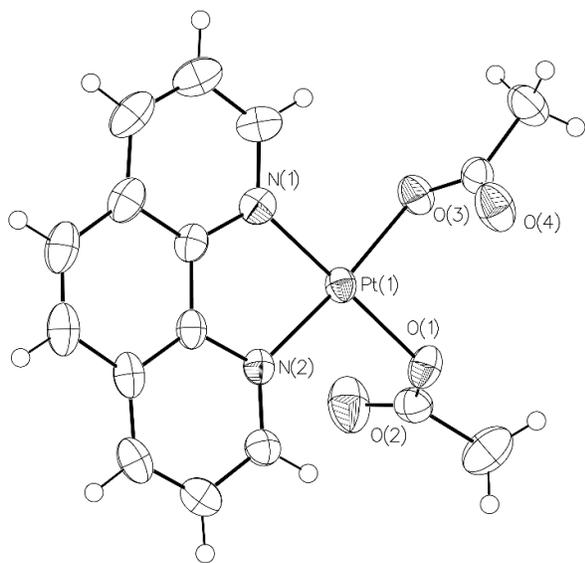


Рис. 1.40 – Структура комплекса *anti*- $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{OOCMe})_2]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

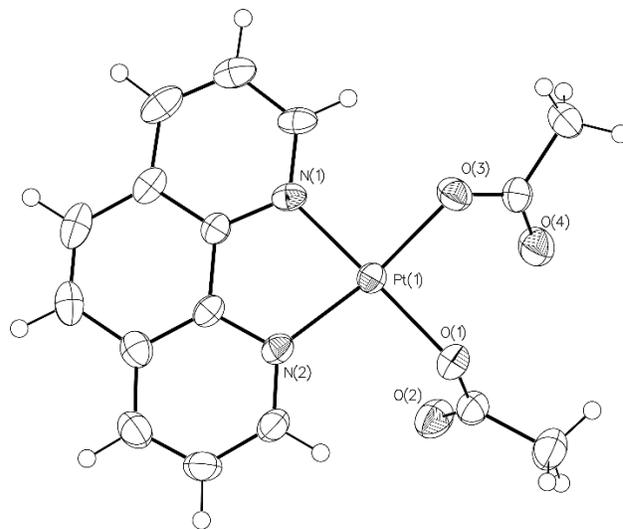


Рис. 1.41 – Структура комплекса *syn*- $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{OOCMe})_2]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

Было показано [62], что при взаимодействии ацетатной платиновой сини с 2,2'-бипиридином происходит образование комплекса

$[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{OOCMe})_2] \cdot \text{MeCOOH} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$. Соединение представляет собой сокристаллизационный комплекс, состоящий из синандных антиизомеров ацетата дипиридина платины(II) и кристаллизационных молекул уксусной кислоты и бензола $[\text{syn-Pt}(\text{bipy})(\text{OOCMe})_2] \cdot [\text{anti-Pt}(\text{bipy})(\text{OOCMe})_2] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Атом платины в обоих фрагментах имеет плоскоквадратную координацию двух атомов азота молекулы дипиридина и двух концевых атомов кислорода ацетатных групп (рис. 1.42).

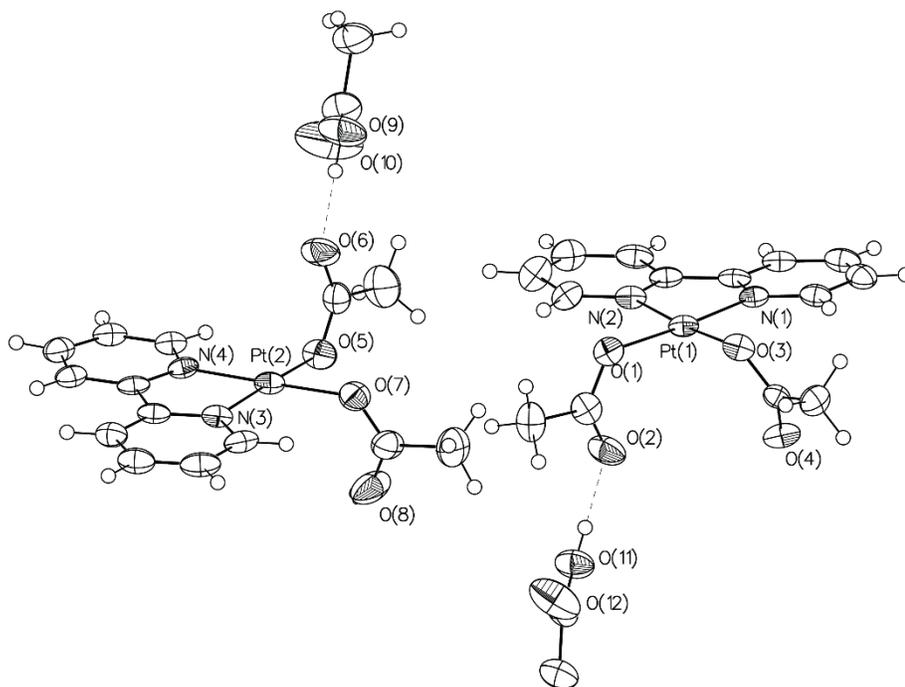


Рис. 1.42 – Структура комплекса $[\text{syn-Pt}(\text{bipy})(\text{OOCMe})_2] \cdot [\text{anti-Pt}(\text{bipy})(\text{OOCMe})_2] \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %. Молекулы бензола не показаны.

Для платины получен широкий ряд гетерометаллических комплексов с различными карбоксилатами в качестве лигандов. Как и в случае комплексов палладия возможна замена ацетат-анионов на другие карбоксилаты. Для комплексов характерно наличие ацетатных мостиковых связей, посредством которых происходит связывание платины с гетерометаллом. В отличие от палладия взаимодействие карбоксилатных комплексов платины с ароматическими N-донорными лигандами изучено меньше. В случае использования бидентатных

лигандов возможно образование одного из двух изомеров *syn* или *anti* или их смеси.

1.3 Термолиз гетерометаллических ацетатных комплексов палладия и платины

Традиционно для синтеза гетерогенных катализаторов используют пропиточные методы, с одновременным или последовательным нанесением металлов в виде солей или комплексов, которые затем подвергают восстановительной обработке. Однако наиболее перспективные с точки зрения катализа результаты получаются при использовании заранее синтезированных гетерометаллических систем с последующей термообработкой и получением на конечной стадии каталитически активных наноматериалов. Поэтому необходимо разрабатывать методы синтеза таких соединений, а также определять оптимальные условия их термической обработки. Одни из способов изучения процессов разложения исходных соединений – рентгеновская дифракция и XAFS-спектроскопия в режиме *in situ*. Комбинация этих методов позволяет охарактеризовать состояние металла в продуктах разложения, а режим *in situ*, в свою очередь, определить оптимальные условия восстановления металлов и образования наноматериалов для заданных целей [69].

Для гетеробиметаллического комплекса $[\text{ZnPt}(\text{OOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCOOH})_2]$ Смирновой Н.С. и соавторами [15] были изучены фазовые превращения в восстановительной атмосфере (5% H_2/He) при умеренно повышенных температурах (до 400 °С). Можно выделить три основные стадии разложения. По данным *in situ* XAFS, разложение ненанесенного ацетатного комплекса PtZn начинается при 100 °С с образованием металлической платины, а цинк остается в кислородной среде, поэтому первая стадия – восстановление благородного металла. Кроме того, на первом этапе восстанавливается незначительная доля Zn.

На второй стадии происходит дальнейшее восстановление Zn с образованием биметаллической фазы Pt–Zn. В отличие от Pt-компонента, цинк в основном восстанавливается при нагревании в широком диапазоне температур. Одновременно происходит образование твердого раствора: атомы Zn^0 внедряются в частицы благородного металла. Наконец, на третьей стадии (протекающей скачком в узком интервале температур 250 – 275 °С) весь Zn восстанавливается до Zn^0 , и происходит перекристаллизация твердого раствора Pt–Zn с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой в интерметаллид PtZn с тетрагональной структурой. Образование биметаллического соединения при 300 °С сопровождается некоторой неупорядоченностью в локальной структуре обоих металлов, которая вновь сменяется упорядочением при более высоких температурах.

На основании этих результатов определена оптимальная температура восстановления для приготовления нанесенного биметаллического катализатора Pt-Zn/Al₂O₃, равная 300 °С [15].

Храмовым Е.В. [69] было показано, что наночастицы сплава палладий-цинк могут быть образованы восстановлением Pd^{II} и Zn^{II} в достаточно мягких условиях при использовании в качестве исходного соединения комплекса [Pd(OOCMe)₄Zn(OH₂)]. Продукты разложения комплекса при нагревании в инертной (He, Ar) и восстановительной средах (5% H₂/He) были исследованы при помощи методов XAFS и РФА. Комплекс достаточно устойчив в инертной среде до температуры 150 °С, затем происходит разложение комплекса до Pd и ZnO. В восстановительной среде при той же температуре наряду с оксидом цинка образуется Zn. При нагревании в 10% H₂/He до 250 °С оба металла восстанавливаются с образованием интерметаллида PdZn [69,70].

Сравнение процессов термолиза комплекса [Pd(μ-OOCMe)₄Zn(OH₂)] с термолизом механической смеси ацетатов палладия и цинка, а также

монометаллических ацетатов отдельно было рассмотрено в работе [69]. Ацетат цинка разлагается до ZnO при температуре 200 °С, а восстановление ацетата палладия идет до металлического Pd уже при комнатной температуре. В случае механической смеси влияние ацетатов сводится к снижению температур химических реакций и фазовых переходов. Однако протекают те же процессы, что и для индивидуальных ацетатов.

Также в работе [69] рассмотрены системы Pd–Ag (разложение комплекса $[\text{PdAg}(\text{OOCMe})_4]_2$), Pd–Pt (разложение комплекса $[\text{Pd}_2\text{Pt}(\text{OOCMe})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$), Pd–Eu (разложение комплекса $[\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\text{OOCMe})_2(\text{OOCMe})_8(\text{OH}_2)_2] \cdot (\text{HOOCMe})_2$), Pd–Yb ($[\text{PdYb}(\text{OOCMe})_5(\text{OH}_2)]_2 \cdot \text{MeCOOH}$). По данным рентгеновской дифракции и EXAFS для системы Pd–Pt наблюдается потеря сольватного бензола при температуре 50–90 °С, отщепление ацетатных групп и образование частиц Pd–Pt при 190–220 °С в инертной среде.

В случае комплексов палладия с редкоземельными металлами, например, $[\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\text{OOCMe})_2(\text{OOCMe})_8(\text{OH}_2)_2(\text{MeCOOH})_2]$, при термолизе (500 °С) происходит образование композита Pd–Eu₂O₃ [69]. В интервале температур 200 – 300 °С наблюдается существование фазы, содержащей Eu²⁺. Эта фаза при дальнейшем нагревании исчезает.

При разложении комплекса $[\text{PdAg}(\text{OOCMe})_4]_2$ при комнатной температуре в восстановительной среде (5% H₂/He) происходит формирование двухфазной системы – Ag и PdH_x. После восстановления при 100 °С происходит внедрение Ag в частицы, образованные Pd и формирование твердого раствора на их основе. Повышение температуры до 500 °С приводит к полному переходу Ag в твердый раствор и образованию однофазного продукта Pd–Ag₂.

Система PdYb исследована в режиме *ex situ* (исследование образцов уже после обработки) в восстановительной среде. После нагревания комплекса $[\text{PdYb}(\text{OOCMe})_5(\text{OH}_2)]_2 \cdot \text{MeCOOH}$ до 250 °С для палладия происходит образование

гидрида PdH_x , а для иттербия безводного ацетата $\text{Yb}(\text{OOCMe})_3$. Нагревание до $500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию частиц Pd и Yb_2O_3 . Даже при более жестких условиях для иттербия происходит формирование оксида, поэтому образование интерметаллида невозможно [69].

При восстановительном термолизе молекулярных комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) и $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ag}_2(\text{MeCOOH})_4]$ образуются биметаллические наночастицы Pd–M ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ag}$) [3]. По данным РФА и XAFS (XANES/EXAFS) при температурах выше $150\text{ }^\circ\text{C}$ исходные комплексы разрушаются, а атомы Pd и M восстанавливаются, образуя металлические наночастицы, которые агрегируют при дальнейшем нагреве. Состав сплава во всех случаях близок к стехиометрическому с соотношением Pd:M = 1:1. В результате восстановительного термолиза гетеробиметаллических комплексов в атмосфере водорода образуются крупные (150–200 нм) биметаллические частицы PdNi, PdCo, PdZn сложной формы, представляющие агрегаты более мелких частиц размером не более 50 нм.

Авторами [66] проведено термическое разложение комплекса $17\text{Pd}_2\text{Pt}(\text{OOCMe})_6 \cdot 4\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6 \cdot 42\text{C}_6\text{H}_6$, которое приводит к образованию биметаллических частиц PtPd_2 . Исследование материала методами PCA и EXAFS показало, что он состоит из частиц, в которых ядро Pt окружено оболочкой Pd (~28 нм) с незначительным количеством мелких наночастиц PdO (~5 нм) на поверхности. Термолиз комплекса в инертной атмосфере протекает в две стадии: удаление молекул кристаллизационного бензола в интервале температур $50\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ на первой стадии и удаление ацетатных групп при нагреве до $220\text{ }^\circ\text{C}$ и образование наночастиц на второй. Нагрев до $400\text{ }^\circ\text{C}$ не вызывает других эффектов.

Иначе ведет себя комплекс $[\text{PdCa}(\text{OOCMe})_4(\text{MeCOOH})_4]$. При термолизе соединения в атмосфере аргона или водорода происходит образование частиц палладия размером 50–100 нм на поверхности карбоната кальция [71].

Якушевым И.А. [5] показано, что термическое разложение в восстановительной среде (5–10 % H_2 в смеси с Ar или He) комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}]_2(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) приводит к образованию биметаллических наноматериалов с варьируемым соотношением палладия с гетерометаллом. В случае системы Pd–Zn происходит формирование смеси фазы сплава $\text{Pd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ и фазы стехиометрически избыточного цинка в виде ZnO , в отличие от продуктов термического распада в инертной атмосфере, представляющих собой металлический палладий Pd и ZnO . При восстановительном термолизе комплекса с Ni образуется смесь двух интерметаллидов Pd_3Ni и $\text{Pd}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$, а для комплекса с Co – смесь двух интерметаллидов $\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ и $\text{Pd}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$. В случае системы с Mn нельзя однозначно сказать о составе конечной фазы, так как по данным РФА образец после термолиза содержит только фазу металлического палладия, а фаза марганца, вероятно, аморфна и не проявляется в рентгеновской картине. Температура образования интерметаллидов PdCo и PdMn выше, чем температура образования частиц Pd с Zn и Ni (600 °C и 450 °C соответственно).

Термическое разложение системы Pd–In/SiO₂ в восстановительной среде предложено авторами [12]. Сигнал восстановления палладия совпадает с сигналом восстановления оксида палладия в Pd/SiO₂. Для индия восстановление происходит при значительно более высокой температуре – 320 °C. Предпочтительным путем получения биметаллических частиц Pd–In является восстановление высушенного образца после нанесения комплекса Pd–In без применения промежуточной обработки.

Термическое разложение комплексов $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}]_2(\text{OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) в атмосфере аргона протекает ступенчато: на первой стадии происходит отщепление одного из пиридиновых лигандов при температуре 90 – 160 °C; перегруппировка комплексов

и потеря половины ацетатных лигандов при 160 – 190 °С; отщепление еще одного пиридина в интервале 160–250 °С и окончательный распад при температуре 250 – 380 °С с образованием фаз металлического палладия и оксида дополнительного металла [5]. Кристаллизационный растворитель – бензол – комплексы теряют еще при хранении на воздухе. При термолизе комплексов в атмосфере 10% Н₂ в смеси с He до 600 °С происходит восстановление не только палладия, но и гетерометалла с образованием различных фаз Pd_xM_y.

Восстановительный термолиз гетерометаллических ацетатных комплексов палладия и платины позволяет получать наночастицы состава PdM и PtM. Исключение составляют комплексы со щелочными и редкоземельными металлами, которые при термолизе образуют частицы металлического палладия и оксида или карбоната гетерометалла.

1.4 Каталитические свойства гетерометаллических систем на основе палладия и платины.

Замена монометаллических катализаторов на основе платины и палладия на би- и полиметаллические как в случае гомогенно-каталитических процессов, так и при получении нанесенных гетерогенных катализаторов зачастую приводит к увеличению селективности катализируемой реакции, повышению активности и продлению срока службы катализатора, улучшению его эксплуатационных свойств [5]. Полиметаллический катализ основан на совместном действии металлов в системе при химическом взаимодействии. Непосредственная близость между металлоцентрами создает условия для проявления повышенных каталитических свойств [72]. Интерес к биметаллическим катализаторам возник в 1960 годах из-за их активности в риформинге углеводородов [73,74] и не утихает до сих пор.

1.4.1 Применение гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия и платины в гомогенном катализе

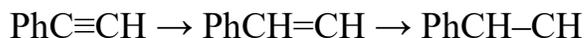
Несмотря на то, что гетерометаллические карбоксилаты палладия и платины в основном используют в качестве предшественников нанесенных гетерогенных катализаторов, такие комплексы могут применяться как гомогенные каталитически активные соединения. Например, ацетатные комплексы платины с щелочноземельными металлами $[\text{Pt}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{MeCOOH})_4]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) продемонстрировали активность в реакции гидрирования стирола до этилбензола в различных растворителях [64]. При предварительном добавлении алкена в реакционную смесь гидрирование протекает без образования металлической платины. Каталитическая активность комплексов, оцененная по значению концентрации продукта, убывает в ряду: Pt-Ba, Pt-Sr, Pt-Ca.

Комплексы $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}(\text{OOCMe})]$ (где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Zn}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Gd}$) также проявляют активность в реакции гидрирования стирола до этилбензола в ДМФА [5]. Каталитическая активность комплексов, оцененная по числу оборотов катализатора, максимальна для $[\text{PdGa}(\text{OOCMe})_5]$ и убывает в ряду: $[\text{PdGa}(\text{OOCMe})_5] > [\text{PdIn}(\text{OOCMe})_5] > [\text{PdEr}(\text{OOCMe})_5] > [\text{PdSm}(\text{OOCMe})_5] \geq [\text{PdCo}(\text{OOCMe})_5]$. Соединения $[\text{PdCu}(\text{OOCMe})_4]$, $[\text{Pd}_2\text{Cu}(\text{OOCMe})_6]$, $[\text{PdCd}(\text{OOCMe})_4]$ и $[\text{PdPb}(\text{OOCMe})_4]$ оказались неактивны или малоактивны, а $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$, $[\text{PdZn}(\text{OOCMe})_4]$, $[\text{PdLn}(\text{OOCMe})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{La}$) показали такую же активность, как и $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$, который легко восстанавливается до металла в различных растворителях и малоактивен в катализе. Как и в предыдущем случае при предварительном добавлении стирола к раствору комплекса в ДМФА не происходит восстановление до металлического палладия газообразным водородом.

При проведении конкурентного гидрирования стирола и фенилацетилена в присутствии $[\text{PdPb}(\text{OOCMe})_4]$ обнаружено, что при конверсии фенилацетилена

99 % селективность по стиrolу достигает 96-98 %. Эти результаты сопоставимы с результатами катализатора Pd/MOF-5 (MOF – металлоорганический каркас), который обладает наибольшей активностью в этой реакции [5].

Столяровым И.П. и соавторами [14] обнаружено, что комплекс $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{In}(\text{OOCMe})] \cdot \text{MeCOOH}$ катализирует гидрирование алкинов и алкенов водородом в жидкой фазе. При предварительном добавлении фенилацетилена или стиrolа к раствору комплекса в уксусной кислоте, этилацетате или ДМФА не происходит восстановления до металлического палладия, как это происходит в случае монометаллических комплексов при подаче водорода и гидрировании дифенилацетилена.



Начальная скорость (частота оборотов, TOF) гидрирования стиrolа в этилбензол в уксуснокислом растворе $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (сразу после его быстрого восстановления H_2) составляла 200 ч^{-1} , тогда как в растворе комплекса PdIn TOF составляет не менее 2400 ч^{-1} . Гидрирование фенилацетилена протекает с высокой селективностью, практически ступенчато – накопление продукта этилбензола начинается после расходования промежуточного продукта (стиrolа). В целом превращение фенилацетилена в этилбензол проходит за 275 мин при концентрации катализатора $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в то время как превращение стиrolа в этилбензол за 60 мин [14].

Авторами [17] показано, что превращение сульфаматных эфиров в оксотиазинаны эффективно протекает в присутствии комплекса $[\text{CoPd}(\text{OOCMe})_4]$ совместно с окислителем $\text{PhI}(\text{OOCMe})_2$, что позволяет применять такие системы в реакциях внутримолекулярного аминирования и азиридирования C–N связей (рис. 1.43).

Исследование хемоселективности реакций в присутствии $[\text{CoPd}(\text{OOCMe})_4]$ показало предпочтение третичных и бензильных C–N-связей по сравнению со

вторичными С–Н-связями при образовании шестичленных циклических оксатиазинановых продуктов. В работе [17] также показано, что взаимное присутствие Co и Pd имеет решающее значение для катализа, тогда как ни один из металлов по отдельности не может катализировать С–Н-аминирование.

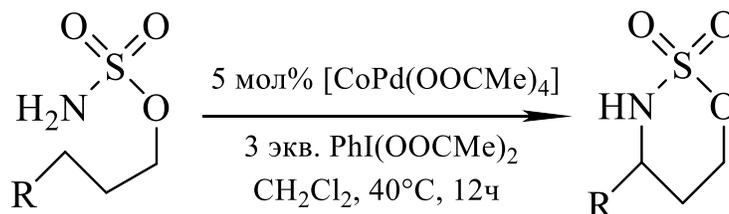


Рис. 1.43 – Реакция внутримолекулярного С-Н аминирования в присутствии $[\text{CoPd}(\text{OOCMe})_4]$.

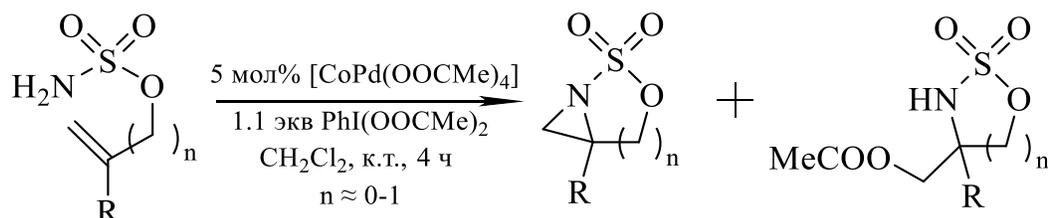


Рис. 1.44 – Реакция внутримолекулярного азиридинирования сульфаматных эфиров в присутствии $[\text{CoPd}(\text{OOCMe})_4]$.

Гетероядерные карбоксилатные комплексы Pt и Pd пока проявили себя в основном в реакциях гидрирования стирола и С–Н-аминирования. Однако отмечается, что они потенциально могут быть применены в качестве экономичной альтернативы дорогостоящим биядерным комплексам родия и рутения в катализе при синтезе 1,3-аминоспиртов, β-аминокислот и других 1,3-дифункционализированных производных [17,75].

1.4.2 Применение гетерометаллических систем на основе палладия и платины в гетерогенном катализе

Гетероядерные карбоксилатные комплексы не получили широкого распространения в качестве гомогенных катализаторов, однако основное их применение связано с получением гетерогенных нанесенных каталитически активных частиц на их основе. Как было сказано выше, карбоксилатные

гетерометаллические комплексы палладия и платины легко подвергаются термолизу с образованием наночастиц Pd(Pt)M, которые могут быть нанесены на различные подложки. Это способствует их развитию в качестве предшественников нанесенных гетерогенных катализаторов.

Авторами [16] показано, что катализаторы PtZn/C, PtCo/C, PtMn/C и PtNi/C, полученные из комплексов $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)]$ (M = Co, Mn, Zn, Ni), оказываются эффективнее, чем промышленно используемый катализатор Pt/C в реакции восстановления кислорода в топливных элементах. После термического разложения комплексов, нанесенных на углеродный носитель Vulcan XC-72, при 500 °C происходит образование интерметаллидов с соотношением Pt:M = 1:1. Биметаллические катализаторы проявили повышенную электрокаталитическую активность по сравнению с платиновым катализатором Pt/C, наиболее активным из них является PtZn/C, обеспечивающий почти в два раза более высокие удельные характеристики при 0,9 В. Предполагается, что высокая эффективность катализатора PtZn/C может быть связана с малым размером зерна (2-5 нм), сильным взаимодействием с носителем и близостью состава к межфазной границе. Поэтому катализатор PtZn/C может быть перспективным кандидатом для применения в топливных элементах в качестве эффективного катализатора восстановления кислорода.

Биметаллический катализатор Pt-Zn/Al₂O₃, полученный из комплекса $[\text{PtZn}(\text{OOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCOOH})_2]$, оказывается активным в реакции гидрирования дифенилацетилена [15]. Температура восстановления ~300 °C представляется оптимальной для получения наночастиц интерметаллида Pt-Zn, в этом случае достигается самая высокая частота оборотов катализатора (TOF) – 0.36 с⁻¹, а также максимальная скорость реакции – 0.021 Г_{кат}/моль_{H₂}/мин для первой стадии и 0.008 Г_{кат}/моль_{H₂}/мин для второй стадии соответственно.

Еще один наноразмерный катализатор PtFe/C, полученный пиролизом гетерометаллического карбоксилатного комплекса платины и железа $[\text{PtFe}(\text{OOCMe})_4]_2\text{O}\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ на саже Vulcan XC-72, продемонстрировал высокие показатели в реакции восстановления кислорода в водном растворе H_2SO_4 в модельных условиях с использованием метода вращающегося дискового электрода и в сборке мембранных электродов водородно-воздушного одиночного топливного элемента [76]. Удельная активность полученного сплава-катализатора почти в 2 раза выше, чем у коммерческого катализатора Pt/C E-Тек, поэтому катализатор PtFe/C может быть перспективным катодным материалом для водородно-воздушных топливных элементов.

Например, Марковым П.В. и соавторами [4,77] исследованы свойства катализатора Pd-Cu/ Al_2O_3 в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена. Данный катализатор сравнивали с промышленно используемым катализатором Линдлара и монометаллическим Pd/ Al_2O_3 .



Катализатор получали двумя путями: 1) прокаливанием карбоксилатного комплекса $[\text{PdCu}(\text{OOCMe})_4]$ на Al_2O_3 на воздухе с последующим восстановлением при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси $\text{H}_2 + \text{Ar}$; 2) высушиванием раствора $[\text{PdCu}(\text{OOCMe})_4]$ на Al_2O_3 с последующим восстановлением при комнатной температуре.

Основным продуктом первой стадии реакции является *cis*-PhCH=CHPh. Установлено, что максимальная селективность для этой стадии соответствует коммерческому катализатору Линдлара (5% Pd-PbO/ CaCO_3) – 97.2 %. Однако реакция образования дифенилэтана протекает более селективно на катализаторе Pd-Cu/ Al_2O_3 ; кроме того, высокая активность достигается при существенно меньшем содержании палладия. Максимальная селективность гидрирования дифенилацетилена (ДФА) наблюдается при восстановлении катализатора в атмосфере водорода без промежуточного прокаливания, которое может привести

к разрушению биметаллического ацетатного комплекса. Максимальная скорость реакции достигается при использовании Pd-Cu/Al₂O₃ – 0.043 (ммоль ДФА)/мин.

Авторами [3] показано, что биметаллические частицы Pd-Ni, полученные восстановительным термолизом комплекса [Pd(OOCMe)₄Ni(OH₂)], обладают каталитической активностью в реакциях разложения гидразина и восстановления урана(VI) гидразином и муравьиной кислотой. Каталитическая активность, оцененная по времени достижения максимальной концентрации продукта, для частиц Pd-Ni (~40 ч) значительно превышает активность стандартного нанесенного катализатора Pd/SiO₂ (~125 ч) при одинаковом содержании палладия по массе.

Катализатор Pd-Bi/C, полученный из [Bi₂Pd₂(OOCFF₃)₁₀(HOOCFF₃)₂], показывает высокую активность в селективном окислении глюкозы в глюконовую кислоту [39]. Среднее значение соотношения конверсии глюкозы к массе палладия X_{GLU}/m_{Pd} (%/mg) = 27.66 %/mg, что выше, чем аналогичное соотношение для катализатора Pd-Bi/C, полученного из солей Pd(OOCMe)₂ и (BiO(OOCMe)) (23.54 %/mg).

Одним из наиболее интересных гетерометаллических катализаторов палладия является сплав PdZn. Этот катализатор применяется в промышленно важных реакциях: синтез метанола из СО и водорода [78], его паровой реформинг [79], превращение этанола в углеводороды [80]. Обычно Pd-Zn катализатор получают восстановительным термолизом одновременно или последовательно нанесенных на подложку солей палладия(II) и цинка(II). Альтернативным способом получения наночастиц Pd-Zn является термолиз нанесенного на подложку [PdZn(OOCMe)₄(OH₂)], который проявляет высокую и стабильную активность в реакции селективного гидрирования этилена [11]. Селективность реакции по этилену при максимальной конверсии ацетилен в случае использования Pd-Zn/C составила порядка 40 %, что превышает селективность

катализатора Pd–Zn/C, полученного по традиционной технологии из $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ и $\text{Zn}(\text{OOCMe})_2\text{OH}_2$.

Использование гететрометаллического комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{In}(\text{OOCMe})]$ в качестве предшественника катализатора Pd–In/ Al_2O_3 также перспективно [81]. Катализатор проявляет активность в реакции селективного жидкофазного гидрирования фенилацетилена. Преимущество Pd–In/ Al_2O_3 перед монометаллическим Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ заключается в том, что скорость реакции нежелательного гидрирования алкена сильно снижается на наночастицах PdIn, что позволяет эффективно контролировать кинетику гидрирования. Авторы отмечают высокую селективность процесса образования алкена.

Авторы [12,82] сообщают, что частицы Pd–In, нанесенные на SiO_2 и MgAl_2O_4 , также проявляют себя в реакции гидрирования алкинов. Катализатор получен путем пропитки носителя комплексом $[\text{PdIn}(\text{OOCMe})_5]$ и высушиванием после сушки с промежуточным прокаливанием и без.

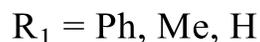
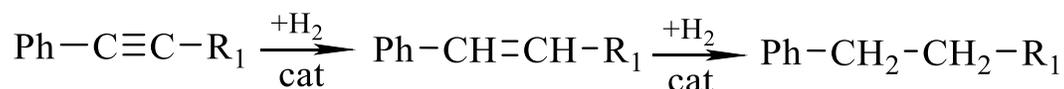


Рис. 1.45 – Гидрирование алкинов в присутствии PdIn/ SiO_2 или PdIn/ MgAl_2O_3

Наилучшие характеристики при гидрировании дифенилацетилена были получены с Pd–In/ Al_2O_3 ; в гидрировании фенилпропина более высокую селективность проявляет нанесенный на алюминат магния катализатор Pd–In/ MgAl_2O_4 .

Ш. Адам и соавторы [26] показали, что катализатор Pd–Cd/ SiO_2 , сформированный из нанесенного биядерного комплекса $[\text{CdPd}(\text{OOCMe})_4\cdot\text{MeCOOH}]_2$, более активен в образовании CO_2 из этилена, чем катализатор, сформированный из бинарного ацетата палладия. Активность катализаторов оценивали по интенсивности образования CO_2 при 473 °С, которая

для биметаллического катализатора оказалась выше приблизительно в 3-4 раза. Также отмечается, что Pd/SiO₂ неактивен во время второго цикла нагревания, в то время как Pd–Cd/SiO₂ снова образовывал большие количества CO₂. Повышенная каталитическая активность Pd–Cd связана с большей площадью активной поверхности, которая достигается за счет сильного диспергирования предшественника после пропитки и малого размера частиц палладия.

Система Pd-Fe/SiO₂ является одной из самых распространённых и проявляет активность в реакции изомеризации октена-1 в *транс*-октен-2, причем возможна реактивация катализатора для использования его в большем количестве циклов [83]; в синтезе метанола путем восстановления его из углекислого газа (продуктами являются в основном метан и углеводороды) [84]; в гидроформилировании этилена в спирт с высокой селективностью [72]. Такой катализатор получают традиционным путем из солей палладия и железа. Так как карбоксилатные комплексы палладия и железа впервые получены совсем недавно [42], разработка синтеза таких комплексов может быть перспективна с точки зрения использования их в качестве предшественников гетерогенных катализаторов.

В целом, гетерогенные биметаллические катализаторы, полученные из гетероядерных карбоксилатных комплексов палладия и платины достаточны перспективны. В настоящее время они получили распространение в таких реакциях, как жидкофазное гидрирование дифенилацетилена и промышленно используемое восстановление кислорода. Зачастую переход от систем на основе отдельных солей или комплексов металлов к гетерометаллическим соединениям позволяет улучшить характеристики катализатора, что повышает интерес к синтезу гетероядерных комплексов и изучению их свойств.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты, растворители, методы исследования

Растворители (бензол, хлористый метилен, метанол, диэтиловый эфир, ледяная уксусная кислота, хлороформ, ДМСО, н-гексан, толуол – все «хч», Реахим, Химмед) обезвоживали и очищали по стандартным методикам [85].

Тетрахлорплатинит калия(II) ($K_2[PtCl_4]$, РЕАХИМ), ацетат серебра ($MeCOOAg$ 99 %, Sigma-Aldrich) и ферроценкарбоновую кислоту ($FcCOOH$, 97 %, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Катионно-ионный комплекс $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$ получали по известной методике [86] и использовали для синтеза комплексов в качестве исходного соединения.

Исходный ацетат палладия(II) $[Pd_3(OOCMe)_6]$ получали окислением Pd черни (приготовленной восстановлением $PdCl_2$ («хч», завод им. Войкова) боргидридом натрия) концентрированной HNO_3 в ледяной уксусной кислоте по известной методике [20] и очищали от примеси нитритокмлексов длительным кипячением в ледяной уксусной кислоте со свежей порцией Pd черни до прекращения выделения NO_2 и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR для получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Элементный анализ выполняли на автоматическом CHN-анализаторе EuroVector EA3000.

Хроматографический анализ органических соединений проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC 17A, оснащенном капиллярной колонкой $0.2\text{ мм} \cdot 25\text{ м}$, фаза ХЕ60. Для контроля полноты прохождения реакции окисления

дифенилацетилена использовали пластины для ТСХ "Macherey-Nagel" с УФ индикатором F254.

ЯМР спектры на ядрах ^1H и ^{13}C получали с помощью «Bruker DRX300».

ЭСП спектры регистрировали с помощью спектрофотометра Varian Cary 100 в кювете толщиной 1 см.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-60 Plus и синхронном термическом анализаторе DTG-60 соответственно (Shimadzu). Все эксперименты проводились в токе аргона со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном диапазоне $25\text{-}580\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 Методики синтезов

2.2.1 Синтез ацетатных комплексов палладия(II)

Комплексы $[\text{PdPy}_2(\text{OOCMe})_2]$ и $[\text{PdPy}_2(\text{FcCOO})_2]$ получали по известным методикам [42].

$[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOCMe})_2]$ (1-5): $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (0.9 ммоль, 0.19 г) растворяли в 25 мл бензола, полученный раствор отфильтровывали и к нему добавляли 0.2 мл производного пиридина (1.8 ммоль). Цвет раствора менялся на светло-желтый. Через несколько дней образовались кристаллы, пригодные для РСА. Осадок $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOCMe})_2]$ высушивали в вакуумном эксикаторе.

$[\text{Pd}(\text{2,6-Me}_2\text{Py})_2(\text{OOCMe})_2]$ (1): выход зелено-желтых кристаллов 0.34 г (88 % здесь и далее в пересчете на Pd).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 3054 сл, 2996 сл, 2926 сл, 2851 сл, 1596 с, 1471 ср, 1435 ср, 1402 ср, 1357 с, 1307 с, 1171 ср, 1117 сл, 1046 ср, 1014 ср, 926 сл, 781 с, 733 сл, 689 с, 624 сл, 525 сл, 460 сл.

Найдено (%): С, 49.80; Н, 5.72, N 6.04. Вычисл. для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (%): С, 49.27; Н, 5.51; N, 6.38.

^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.70 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.23 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 3.69 (s, 1H), 3.31 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 1.91 (s, 1H), 1.41 (s, 1H).

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 365 нм ($2360 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂] (2): выход светло-желтых кристаллов 0.21 г (55 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 2976 сл, 2924 сл, 1614 с, 1596 с, 1558 ср, 1498 ср, 1443 ср, 1375 с, 1357 с, 1305 с, 1252 сл, 1207 ср, 1172 сл, 1085 ср, 1043 сл, 1012 ср, 924 сл, 882 сл, 846 с, 718 сл, 694 с, 624 ср, 552 ср, 435 ср.

Найдено (%): С, 49.55; Н, 5.32, N 5.98. Вычисл. для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (%): С, 49.27; Н, 5.51; N, 6.38.

^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.18 (dd, $J = 16.3, 10.4$ Hz, 23H), 7.55 – 7.23 (m, 20H), 3.30 (d, $J = 7.1$ Hz, 20H), 2.50 (s, 79H), 2.24 (dd, $J = 24.7, 15.3$ Hz, 87H), 1.87 – 1.70 (m, 19H), 1.70 – 1.50 (m, 32H).

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 360 нм ($2506 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCMe)₂] (3): выход желтых кристаллов 0.32 г (82 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 2920 сл, 1628 с, 1598 ср, 1455 ср, 1358 с, 1292 с, 1252 сл, 1151 ср, 1045 сл, 1008 сл, 923 сл, 872 ср, 787 сл, 693 с, 621 сл, 540 сл, 499 сл.

Найдено (%): С, 49.30; Н, 5.52, N 5.90. Вычисл. для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (%): С, 49.27; Н, 5.51; N, 6.38.

^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.44 – 8.30 (m, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.79 – 7.52 (m, 1H), 3.30 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.34 – 2.20 (m, 1H), 1.79 – 1.59 (m, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 175.82 (s), 147.87 (s), 140.34 (s), 134.37 (s), 23.18 (s), 17.68 (s).

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 330 нм ($3446 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd(2,4,6-Me₃Py)₂(OOCMe)₂] (4): выход коричневых кристаллов 0.27 г (65 %).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 2974 о. сл, 2932 о. сл, 1618 с, 1596 с, 1470 ср, 1440 сл, 1361 с, 1309 о. с, 1042 сл, 1017 сл, 910 сл, 858 ср, 730 сл, 692 с, 621 сл, 551 сл, 498 сл.

Найдено (%): С, 50.55; Н, 7.39; N, 5.75. Вычисл. для $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (%): С, 50.79; Н, 7.25; N, 5.92.

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 350 нм ($689 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd(3-Py(CH₂)₂OH)₂(OOCMe)₂] (5): выход светло-желтых кристаллов 0.34 г (80 %).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 3337 ср, 3052 о. сл, 2953 о. сл, 2885 сл, 1609 ср, 1586 с, 1484 ср, 1433 сл, 1372 о. с., 1334 о.с., 1177 ср, 1160 ср, 1127 ср, 1046 с, 1024 ср, 869 сл, 852 сл, 775 с, 703 с, 622 ср, 587 ср, 533 ср, 526 ср, 478 сл, 468 ср.

Найдено (%): С, 45.59; Н, 5.63; N, 5.80. Вычисл. для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$ (%): С, 45.72; Н, 5.54; N, 5.92.

¹H ЯМР (300 MHz, ДМСО-d₆) δ 9.24 – 8.81 (m, 1H), 8.58 – 8.28 (m, 1H), 8.13 – 7.78 (m, 1H), 7.44 (dddd, $J = 31.1, 23.3, 9.9, 4.4 \text{ Hz}$, 2H), 4.05 (t, $J = 25.3 \text{ Hz}$, 1H), 3.73 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.87 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 1.83 (d, $J = 27.5 \text{ Hz}$, 1H), 1.52 (d, $J = 45.5 \text{ Hz}$, 1H).

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 335 нм ($785 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd(2-Clpy)₂(OOCMe)₂] (6): [$\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$] (0.9 ммоль, 0.20 г) растворяли в 20 мл ацетона, полученный раствор отфильтровывали, к нему добавляли 0.17 мл 2-хлорпиридина (1.8 ммоль). Цвет раствора менялся с коричневого на красный. Раствор упарили на роторном испарителе вдвое и оставили на кристаллизацию при комнатной температуре. Через несколько дней образовались кристаллы, пригодные для РСА. Выход светло-коричневых кристаллов 0.34 г (81 %). $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$

ИК (cm^{-1} , НПВО): 3078 сл, 3006 о сл, 2928 о сл, 1589 с, 1561 с, 1459 ср, 1429 с, 1365 с, 1232 с, 1242 сл, 1143 ср, 1093 ср, 1059 ср, 1017 ср, 774 с, 732 ср, 683 с, 621 ср, 573 сл, 485 сл, 448 с.

Найдено (%): С 37.47, Н 2.98, N 6.32 Вычисл. (%): С 37.23, Н 3.12, N 6.20

ЭСП (CH₂Cl₂): λ (ϵ) = 404 нм (637 л·моль⁻¹·см⁻¹)

[[Ph)(2-Clpy)Pd]₂Pd(OOCMe)₄] (7): [Pd₃(OOCMe)₆] (54 мг, 0.24 ммоль) растворили в 17 мл бензола, отфильтровали. К полученному раствору добавили 0.04 мл 2-хлорпиридина и оставили на кристаллизацию при комнатной температуре на несколько суток. При полном высыхании раствора комплекс **7** выделен в виде светло-коричневых кристаллов, не содержащих кристаллизационного бензола общей массой 0.087 г (выход 96 %).

ИК-спектр (см⁻¹, НПВО): 3470 сл ш, 3077 сл, 1619 сл, 1573 ср, 1552 с, 1460 ср, 1428 ср, 1399 ср, 1377 с, 1365 с, 1322 с, 1291 сл, 1242 сл, 1160 сл, 1141 сл, 1095 сл, 1056 сл, 1040 сл, 1022 сл, 771 ср, 737 ср, 676 с, 617 ср, 553 сл, 486 ср, 446 ср.

Найдено, %: С 38.56, Н 3.40, N 2.74. Вычислено, %: С 38.47, Н 3.23, N 2.99.

ЭСП (CH₂Cl₂): λ (ϵ) = 502 нм (1005 л·моль⁻¹·см⁻¹), 360 нм (4011 л·моль⁻¹·см⁻¹)

[[Ph)(2-Clpy)Pd]₂Pd(OOCMe)₄]·3C₆H₆ (8): [Pd₃(OOCMe)₆] (0.20 г, 0.90 ммоль) растворили в 27 мл бензола, отфильтровали. К полученному раствору добавили 0.17 мл 2-хлорпиридина и оставили на несколько суток. После прохождения реакции раствор оставили при комнатной температуре для упаривания. Выход желто-коричневых кристаллов 0.27 г (выход 78 %).

ИК-спектр (см⁻¹, НПВО): 3068 сл, 3034 сл, 1573 с, 1552 с, 1478 сл, 1460 ср, 1426 ср, 1386 с ш, 1334 ср, 1291 сл, 1154 сл, 1141 сл, 1089 сл, 1068 сл, 1013 сл, 994 сл, 765 ср, 737 ср, 691 с, 676 с, 617 ср, 559 сл, 486 сл, 434 сл.

Найдено, %: С 49.08, Н 4.31, N 2.47. Вычислено, %: С 49.23, Н 4.13, N 2.39.

2.2.2 Синтез комплексов палладия(II) с ферроценкарбоновой кислотой

[Pd(2,6-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] (9): Навеску комплекса **1** (0.1 ммоль, 43.8 мг) растворили в смеси CH₂Cl₂ (7 мл) и CH₃OH (3 мл), к раствору добавили

предварительно отфильтрованный раствор FcCOOH (0.2 ммоль, 46 мг) в CH₂Cl₂ (27 мл). Упарили при пониженном давлении. Выход зелено-коричневых кристаллов 72.2 мг (93 %).

ИК (см⁻¹, НПВО): 2925 сл, 1717 сл, 1597 с, 1473 ср, 1450 с, 1375 ср, 1309 о.с., 1175 ср, 1106 ср, 1046 ср, 1000 ср, 919 сл, 783 с, 733 ср, 688 ср, 624 сл, 520 с, 482 с, 450 ср.

Найдено (%): С, 54.95; Н, 4.36; N, 3.24. Вычисл. для C₃₆H₃₆Fe₂N₂O₄Pd (%): С, 55.52; Н, 4.66; N, 3.60

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ 7.84 – 7.57 (m, 1H), 7.38 – 7.11 (m, 1H), 7.02 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.75 (s, 1H), 4.79 – 4.38 (m, 1H), 4.36 – 3.99 (m, 2H), 3.93 – 3.65 (m, 4H), 3.54 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 3.32 (s, 2H), 1.91 (s, 1H), 1.44 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H).

ЭСП (CH₂Cl₂): λ (ε) = 307 нм (2096 л·моль⁻¹·см⁻¹), 348 нм (1269 л·моль⁻¹·см⁻¹), 443 нм (581 л·моль⁻¹·см⁻¹)

[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] (10): FcCOOH (46 мг, 0.2 ммоль,) растворили в 25 мл CH₂Cl₂, отфильтровали и добавили к раствору комплекса **2** (43.8 мг, 0.1 ммоль,) в смеси CH₂Cl₂ (7 мл) и CH₃OH (3 мл). Массу, полученную после упаривания на воздухе, перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂ и эфира. Выход желто-коричневых кристаллов 72.9 мг (91 %).

ИК (см⁻¹, НПВО): 3092 сл, 2923 сл, 2853 сл, 1709 сл, 1609 с, 1492 сл, 1452 с, 1374 ср, 1311 о.с., 1171 с, 1105 сл, 1083 сл, 1018 ср, 1000 ср, 919 сл, 796 с, 733 ср, 620 ср, 513 с, 481 с, 431 ср.

Найдено (%): С, 55.18; Н, 4.53; N, 3.45. Вычисл. для C₃₆H₃₆Fe₂N₂O₄Pd (%): С, 55.52; Н, 4.66; N, 3.60.

ЭСП (CH₂Cl₂): λ (ε) = 345 нм (1190 л·моль⁻¹·см⁻¹), 435 нм (2193 л·моль⁻¹·см⁻¹).

[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCFc)₂]·2EtOH (11): FcCOOH (46 мг, 0.2 ммоль) растворили в 28 мл CH₂Cl₂, отфильтровали и добавили к раствору комплекса **6**

(49.2 мг, 0.1 ммоль) в смеси CH_2Cl_2 (7 мл) и CH_3OH (3 мл). Массу, полученную после упаривания на воздухе, перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход темно-коричневых кристаллов 71.3 мг (82 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 3017 сл, 2920 сл, 1628 с, 1598 ср, 1455 ср, 1359 ср, 1292 о с, 1252 ср, 1181 сл, 1151 ср, 1045 сл, 1008 сл, 923 сл, 872 ср, 787 сл, 693 с, 621 ср, 540 сл, 499 сл

Найдено (%): С, 55.15; Н, 4.65; N, 3.23. Вычисл. для $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (%): С, 55.52; Н, 4.66; N, 3.60.

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 336 нм ($911 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 426 нм ($513 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$).

[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] \cdot 2FcCOOH (12): FcCOOH (46 мг, 0.2 ммоль) растворили в 30 мл CH_2Cl_2 , отфильтровали и добавили к раствору комплекса **2** (43.8 мг, 0.1 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл). Массу, полученную после упаривания на воздухе, перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 и эфира. Выход темно-коричневых кристаллов 73.5 мг (51.5 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 3091 сл, 2922 сл, 2852 сл, 1697 сл, 1610 ср, 1550 ср ш, 1492 сл, 1451 с, 1410 сл, 1375 ср, 1355 сл, 1311 с, 1298 с, 1245 ср, ш, 1206 сл, 1171 ср, 1150 ср, 1105 ср, 1084 сл, 1018 ср, 1000 ср, 919 сл, 881 сл, 8846 ср, 809 ср, 795 с, 735 сл 716 ср, 687 сл, 621 ср, 591 сл, 550 сл, 513 с. 482 о с, 450 ср, 432 ср.

Найдено (%): С, 56.47; Н, 4.23; N, 2.37. Вычисл. для $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{Fe}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}$ (%): С, 56.23; Н, 4.56; N, 2.26.

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 302 нм ($2951 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 333 нм ($1966 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 431 нм ($891 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd₃(OOCFc)₆] (13): $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (0.10 г, 0.15 ммоль) растворили в 100 мл CH_2Cl_2 . FcCOOH (0.21 г, 0.89 ммоль) растворили в 50 мл CH_2Cl_2 , отфильтровали и добавили к раствору ацетата палладия(II). Выпавший мелкокристаллический осадок трижды перекристаллизовали из CH_2Cl_2 . Выход темно-коричневых кристаллов 0.24 г (96 %).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 1653 сл, 1576 ср, 1539 сл, 1469 с, 1386 ср, 1356 ср, 1279 сл, 1193 сл, 1160 сл, 1105 сл, 1025 сл, 1000 сл, 917 сл, 823 ср, 774 сл, 737 сл, 694 сл, 556 ср, 480 с

Найдено (%): С, 46.73; Н, 3.33; Вычисл. для $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{Fe}_6\text{O}_{12}\text{Pd}_3$ (%): С, 46.64; Н, 3.56;

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 307 нм ($2407 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 349 нм ($1203 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 442 нм ($830 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), 502 нм ($664 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[Pd(2,4,6-Me₃Py)₂(OOCFc)₂] (14): $[\text{Pd}_3(\text{FcCOO})_6]$ (0.05 г, 0.02 ммоль) растворили в 10 мл хлороформа, добавили 0.014 мл Me₃Py. Оставили при комнатной температуре на несколько дней. Полученный осадок перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 и диэтилового эфира. Выход коричневых кристаллов 51.5 мг (76.5 %).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 3095 сл, 2920 сл, 1710 сл, 1695 ср, 1602 ср, 1576 ср, 1466 ср, 1453 ср, 1408 сл, 1379 ср, 1350 сл, 1313 с, 1172 ср, 1105 сл, 1043 сл, 1013 сл, 994 сл, 917 сл, 820 ср, 801 ср, 780 ср, 731 сл, 679 сл, 626 сл, 593 сл, 562 сл, 544 сл, 516 с, 498 с, 480 с, 452 ср.

Найдено (%): С, 56.11; Н, 6.01; N, 3.23. Вычисл. для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (%): С, 56.01; Н, 5.94; N, 3.44.

2.2.3 Синтез ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов платины(II) с пиридином

[PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O (15): $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.70 г, 1.2 ммоль) растворили в 40 мл воды; AgOOCMe (0.40 г, 2.4 ммоль) растворили в 60 мл воды при нагревании до 25 °С, отфильтровали и добавили к раствору $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Выпавший мелкокристаллический осадок хлорида серебра отделили от раствора на фильтре Шотта. Фильтрат упарили при пониженном давлении до объема 2 мл, и

оставили для кристаллизации на 2 дня. Выход бесцветных кристаллов 0.72 г (82 % здесь и далее в пересчете на Pt).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 2920 с, 2852 ср, 1610 сл, 1560 ср, 1455 ср, 1376 ср, 1329 сл, 1244 сл, 1214 сл, 1156 сл, 1077 ср, 1050 сл, 1016 сл, 949 сл, 919 сл, 768 ср, 696 ср, 617 ср, 471 ср.

Найдено, %: С 39.36; Н 4.71; N 7.45. Для $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Pt}$ вычислено, %: С 39.08; Н 5.19; N 7.60.

[PtPy₄](OOCFc)(OOCMe)·6H₂O (16): FcCOOH (40 мг, 0.173 ммоль) растворили в 13 мл CH_3OH , отфильтровали и добавили к раствору соединения **15** (54 мг, 0.073 ммоль) в 20 мл CH_3OH . Полученный раствор отфильтровали через бумажный фильтр. Выделенные при медленном высыхании раствора желтые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили на воздухе. Выход 24 мг (34 %).

ИК (cm^{-1} , НПВО): 3375 сл ш, 3097 сл, 1649 ср, 1608 ср, 1555 ср, 1455 ср, 1384 ср, 1343 ср, 1321 ср, 1279 ср, 1217 ср, 1156 ср, 1106 ср, 1077 ср, 1052 ср, 1025 ср, 933 ср, 914 ср, 821 ср, 769 ср, 739 ср, 696 ср, 597 ср, 562 с.

Найдено, %: С 43.71; Н 4.69; N 5.87. Для $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FeN}_4\text{O}_{10}\text{Pt}$ вычислено, %: С 43.67; Н 4.89; N 6.17.

[PtPy₄](OOCFc)₂·2MeCOOH (17): [PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O (0.51 г, 0.7 ммоль) растворили в 25 мл CH_3OH и отфильтровали. FcCOOH (0.32 г, 1.4 ммоль) растворили в 37 мл CH_3OH , отфильтровали и добавили к раствору ацетата тетрапиридинплатины. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на сутки. Образовавшийся темно-оранжевый раствор упарили при пониженном давлении и повторно растворили в 20 мл метанола, после чего оставили на кристаллизацию. Выход желтых кристаллов 0.46 г (82 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 3099 сл, 3064 сл, 3025 сл, 2963 сл, 2847 сл, 1697 сл, 1609 ср, 1561 ср. ш., 1455 с, 1379 ср, 1321 сл, 1246 сл, 1215 сл, 1102 сл, 1077 ср, 1018 ср, 958 сл, 915 сл, 766 с, 696 с, 598 с, 556 сл, 509 с, 481 с, 438 с.

Найдено, %: С, 51.12; Н, 4.09; N, 5.23. Для $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Pt}$ вычислено, %: С 50.70; Н 4.26; N 5.14.

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 441 нм ($657 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

[PtPy₄](OOCFc)₂·2FcCOOH (18): [PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O (0.51 г, 0.7 ммоль) растворили в 25 мл CH₃OH и отфильтровали. FcCOOH (0.64 г, 2.8 ммоль) растворили в 50 мл CH₃OH, отфильтровали и добавили к раствору ацетата тетрапиридинплатины. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на сутки. Образовавшийся раствор упарили при пониженном давлении и повторно растворили в 20 мл метанола, после чего оставили на кристаллизацию. Выход оранжевых кристаллов 0.36 г (64 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 3099 сл, 3064 сл, 3025 сл, 2962 сл, 1697 сл, 1609 сл, 1559 ср ш, 1489 сл, 1456 с, 1379 ср, 1321 сл, 1246 сл, 1215 сл, 1102 сл, 1077 ср, 913 сл, 859 сл, 917 ср, 766 с, 689 с, 598 с, 559 сл, 509 с, 481 с.

Найдено, %: С 53.76; Н 4.01; N 3.97. Для $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{Fe}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{Pt}$ вычислено, %: С 53.77; Н 4.09; N 3.92.

транс-[PtPy₂(OOCFc)₂] (19): Комплекс **17** (0.25 г, 0.23 ммоль) нагревали на масляной бане при температуре 100–120 °С в течение 6 часов; при этом наблюдалось изменение цвета на коричневый и разрушение кристаллов с превращением реакционной массы в порошок. Продукт кристаллизовали из CH₃OH. Выход бесцветных кристаллов 0.09 г (50 %).

ИК (см^{-1} , НПВО): 3072 сл, 1648 сл, 1605 ср, 1567 сл, 1477 сл, 1455 с, 1353 ср, 1304 с. ш., 1212 сл, 1168 с, 1104 ср, 1075 сл, 1019 сл, 1002 сл, 965 сл, 920 сл, 817 ср, 801 ср, 773 с, 692 с, 635 ср, 588 сл, 512 с, 478 с.

Найдено, %: С, 47.22; Н, 3.62; N 3.51. Для $C_{32}H_{28}Fe_2N_2O_4Pt$ вычислено, %: С 47.37; Н 3.48; N 3.45.

ЭСП (CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 438 нм ($853 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

2.2.4 Окисление дифенилацетилена

Навески комплекса (0.02 ммоль) и дифенилацетилена (0.2 ммоль) растворили в 1 мл ДМСО в стеклянной пробирке (объем пробирки – 10 мл). Закрытую пробирку нагревали на масляной бане при 95 °С без перемешивания в течение длительного времени. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью ТСХ (толуол:гептан 1:1) и ГХ. По ТСХ продукты реакции сравнивали с чистым 1,2-дифенилдикетоном. Разделение смеси проводили с помощью колоночной хроматографии (длина колонки 25 см, диаметр 2 см) на силикагеле (элюент – толуол:гептан 1:1). Фракции, содержащие продукты, упаривали досуха и перекристаллизовывали из гептана. Выпавшие осадки сушили на воздухе и взвешивали.

1,2-дифенилдикетон: ИК (cm^{-1} , НПВО): 3060 о. сл, ш, 1670 ср, 1596 сл, 1449 сл, 1324 о.сл, 1265 сл, 1210 ср, 1175 сл, 1098 о.сл, 1072 о.сл, 1024 о.сл, 1000 о.сл, 936 о.сл, 872 сл, 792 о.сл, 733 о.с, ш, 717 о.сл, 701 о.сл, 684 сл, 642 о.с, 615 о.сл, 466 о.сл.

1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.95 – 7.90 (m, 2H), 7.82 – 7.77 (m, 1H), 7.66 – 7.60 (m, 3H), 3.35 (d, J = 3.0 Hz, 1H).

2,3-дифенил-1-инденон: выделен в кристаллическом состоянии и получена структура методом РСА.

1H ЯМР (300 МГц, CD_3Cl): δ 7.31-8.03 (14H, 7.37 (tt, J = 8.5, 1.5 Hz), 7.42 (dddd, J = 8.5, 8.4, 2.0, 0.4 Hz), 7.48 (tt, J = 7.6, 1.7 Hz), 7.51 (dddd, J = 7.9, 7.6, 1.8, 0.4 Hz), 7.55 (dddd, J = 7.9, 1.9, 1.7, 0.4 Hz), 7.65 (dddd, J = 8.4, 1.7, 1.5, 0.4 Hz), 7.77

(ddd, $J = 7.9, 7.6, 1.3$ Hz), 7.84 (ddd, $J = 7.9, 1.3, 0.5$ Hz), 7.88 (td, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.97 (ddd, $J = 7.7, 1.3, 0.5$ Hz)).

5,10-дифенил-дибензопентален: выделен в кристаллическом состоянии и получена структура методом РСА.

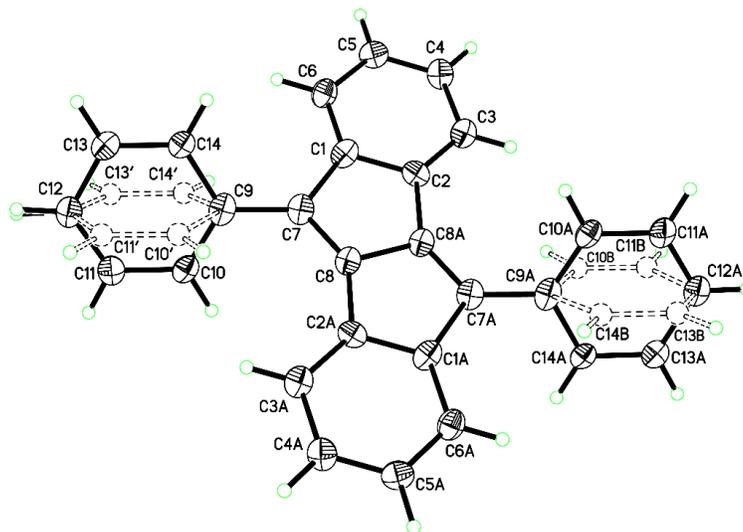


Рис. 2.1 – Молекулярная структура соединения 5,10-дифенилдибензо[а,е]пенталена.

^1H ЯМР (300 MHz, CD_3Cl): δ 7.33-7.67 (18H, 7.40 (dddd, $J = 8.0, 1.8, 1.6, 0.4$ Hz), 7.41 (tdd, $J = 8.0, 1.8, 0.4$ Hz), 7.53 (ddd, $J = 8.5, 8.2, 2.3$ Hz), 7.53 (ddd, $J = 8.5, 8.2, 2.3$ Hz), 7.57 (tt, $J = 8.1, 1.6$ Hz), 7.58 (ddd, $J = 8.2, 2.3, 0.5$ Hz), 7.60 (ddd, $J = 8.2, 2.3, 0.5$ Hz)).

2.3 Рентгеноструктурный анализ

Данные рентгеновской дифракции для комплексов **9**, **10**, **12**, **13**, **15** получали на рентгеновском пучке станции «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация) в режиме φ -сканирования с использованием CCD детектора Rayonix SX165 при 100 К ($\lambda = 0.74500$ Å) [50]. Определение и уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование отражений, а также поправку на поглощение интенсивности рефлексов производили с использованием программного пакета XDS [87].

Данные рентгеновской дифракции для комплексов **1-8, 11, 16-19** получали на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОИХ РАН при температуре 100 К с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates I μ S 3.0. Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений производили с использованием пакета программ Bruker APEX3. Поправку на поглощение интенсивности отражений производили по программе SADABS [88].

Структуры расшифрованы прямыми методами [89] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 для всех неводородных атомов [90].

Для получения всех структур атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели «наездника» с $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода пиридина и циклогексана. Положения атомов водорода воды, пивалиновой кислоты, трифторуксусной кислоты, участвующих в образовании водородных связей, выявлены из карты электронной плотности и уточнены в изотропном приближении.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета *SHELXTL* [90] в среде визуализации и обработки структурных данных *OLEX2* [91].

2.4 XAFS *in situ*

Съемку спектров XAFS проводили на станции «Структурное материаловедение» (СТМ) на базе источника синхротронного излучения Сибирь-2 в НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва). Для измерений в режиме *in situ* навеску комплекса *транс*-[PtPy₂(FcCOO)₂] массой 20 мг смешивали с 100 мг нитрида бора, растирали в ступке до получения однородного порошка и

таблетировали, после чего закрепляли в держателе и помещали в высокотемпературную ячейку. Перед началом эксперимента ячейку тщательно продували током гелия. Нагрев осуществлялся со скоростью 2 °С/мин, измерения XAFS-спектров проводили по достижении требуемой температуры. Для дальнейшей обработки и моделирования использовались спектры, полученные после стабилизации фазовых превращений образца при выбранной температуре.

Монохроматизацию рентгеновского пучка с энергетическим разрешением $\Delta E/E \approx 2 \cdot 10^{-4}$ производили при помощи монокристалла кремния (111) с вырезом («бабочка»). XAFS-спектры на K-крае поглощения железа и L_{III}-крае платины измеряли в режиме пропускания с энергетическим разрешением порядка 1 эВ при помощи двух ионизационных камер, заполненных смесью аргон:воздух в пропорции 20:80 (первая камера) и 50:50 (вторая камера), подсоединенных к пикоамперметрам Keithley. Для обработки спектров использовали программный пакет Demeter [92,93]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали с весовым коэффициентом $k_w = 2$ в диапазоне $k = 3.0 - 12.0 \text{ \AA}^{-1}$ для K-края Fe и в диапазоне $k = 3.0 \div 13.0 \text{ \AA}^{-1}$ для PtL_{III}.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Ацетатные комплексы палладия(II) с производными пиридина

Известно [42,44,45], что взаимодействие ацетата палладия(II) с N-донорными лигандами (например, пиридин, бипиридин, 1,10-фенантролин и т.д.) приводит к разрушению ацетатных мостиков и образованию различных по составу ацетатных комплексов, имеющих характерное плоско-квадратное строение. Это взаимодействие можно рассматривать как первый этап синтеза гетерометаллических комплексов палладия(II), позволяющий варьировать соотношение металлов в них.

Эксперимент показал, что ацетат палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ реагирует с производными пиридинами в мягких условиях с образованием моноядерных *транс*-комплексов $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOCMe})_2]$:



где L – 2,6- (1), 3,4- (2) и 3,5-диметилпиридин (3), 2,4,6-триметилпиридин (4), 3-пиридинилэтанол (5).

Полученные комплексы близки по строению к другим комплексам палладия(II) с ароматическими монодентатными N-донорными лигандами [94]. При этом, в отличие от соединений с пиридином [42], полученные комплексы не содержат в своей кристаллической структуре сольватные молекулы растворителя. Рентгеноструктурное исследование показало, что комплексы 1-5 (рис. 3.1 – 3.5) имеют плоско-квадратный фрагмент Pd^{II} в качестве основного звена, окруженного двумя атомами кислорода и двумя атомами азота в *транс*-положениях (расстояния Pd1-O11 2.0090(12) – 2.0247(10) Å, Pd1-N1 2.0233(10) – 2.0482(11) Å).

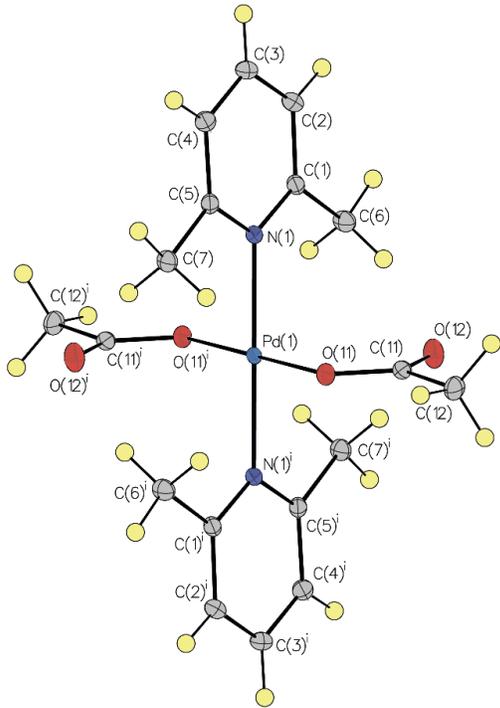


Рис. 3.1 – Структура комплекса *1* *транс*-[Pd(2,6-Me₂Py)₂(OOCMe)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

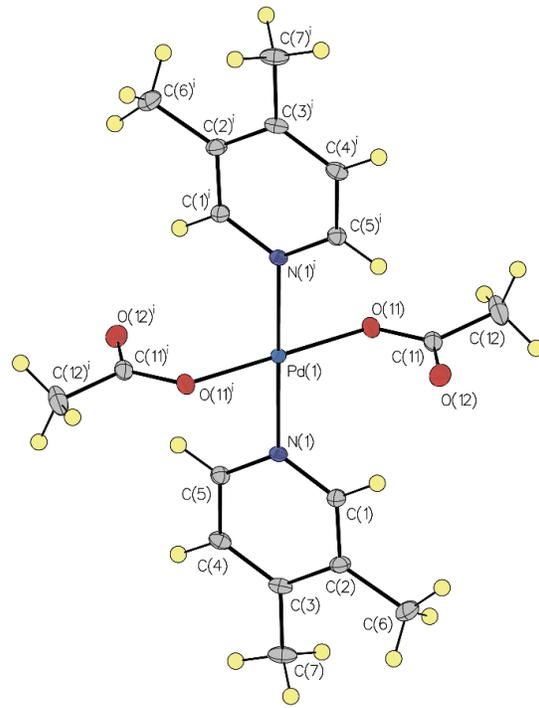


Рис. 3.2 – Структура комплекса *2* *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

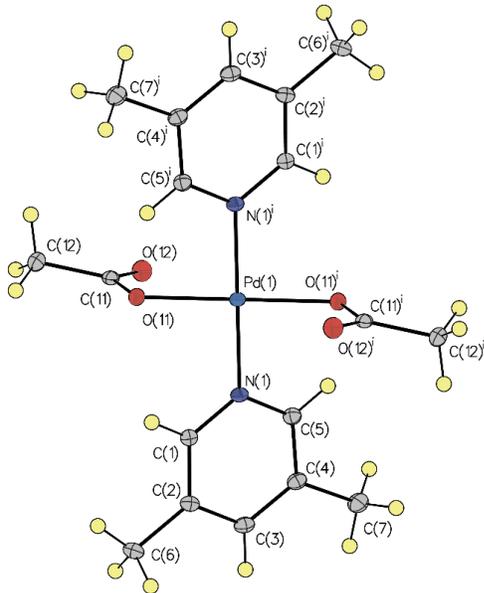


Рис. 3.3 – Структура комплекса *3* *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCMe)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

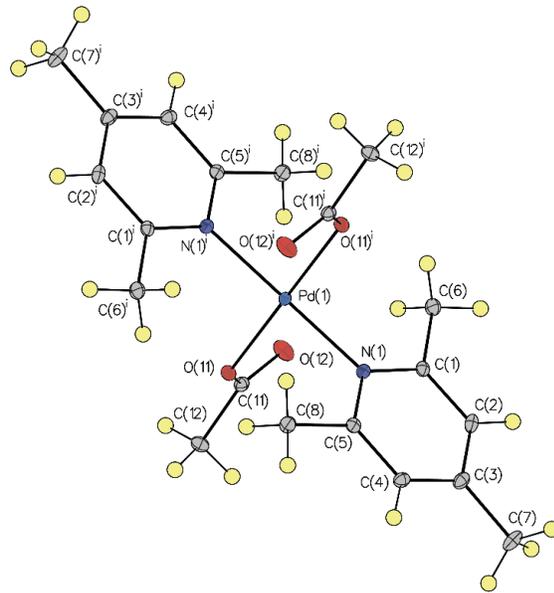


Рис. 3.4 – Структура комплекса *4* *транс*-[Pd(2,4,6-Me₃Py)₂(OOCMe)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Атом палладия в структурах **1-5** лежит в центре инверсии, поэтому отклонения атомов палладия от средней плоскости O11–O11A–N1–N1A отсутствуют. Комплексы **1-3** и **5** кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P-1* в отличие от комплекса **4**, который кристаллизуется в орторомбической группе *Pbca*.

В ИК спектре ацетата палладия(II) наблюдаются сигналы, соответствующие валентным колебаниям мостиковых ацетатных групп при 1615-1600 см⁻¹ [95]. В ИК-спектрах соединений **1-5** происходит смещение соответствующей полосы поглощения до ~1600-1550 см⁻¹, что связано с введением в состав комплексов лигандов пиридинового ряда и раскрытием ацетатных мостиков. Также присутствуют полосы валентных колебаний связи C–H (~3000-2900 см⁻¹) и C–C связи (1498-1435 см⁻¹) пиридинового лиганда. Спектр комплекса **5** имеет полосы валентных колебаний O–H (3337 см⁻¹) и C–O (1046 см⁻¹), характерные для первичных спиртов.

Термический анализ в инертной атмосфере показал, что соединения достаточно устойчивы до 175 °С, это свидетельствует об отсутствии в составе комплексов сольватных молекул растворителя. Термограмма комплекса **3** *транс*-[Pd(3,5-*Me*₂Py)₂(OOCMe)₂] (рис. 3.5) показывает, что разложение комплекса происходит в диапазоне температур 175-251 °С (211 °С – удаление 3,5-диметилпиридина, 224 °С – удаление ацетата), с последующим образованием фазы металлического палладия, что соответствует расчетам по термограмме (потеря массы 74 мас. %).

Взаимодействие ацетата палладия(II) с 2-хлорпиридином (2-ClPy) проходит аналогично с образованием мооядерного комплекса [Pd(2-ClPy)₂(OOCMe)₂] **6** при использовании в качестве растворителя ацетона (рис. 3.7, схема 3.1, реакция (i)). Однако замена растворителя на бензол приводит к образованию трехъядерного карбоксилатно-мостикового комплекса $[\{(Ph)(2-ClPy)Pd\}_2Pd(OOCMe)_4]$ **7**

(схема 3.1, реакция (ii)) или сольватоморфа $[\{(Ph)(2-ClPy)Pd\}_2Pd(OOCMe)_4] \cdot 3C_6H_6$
8. Комплексы **7** и **8** представляют собой трехъядерные кластеры с линейно расположенными металлоцентрами, в которых частично сохранен ацетатно-мостиковый связующий фрагмент, а в состав координационного окружения концевых атомов Pd, кроме 2-хлорпиридина, входят фенильные группы, образовавшиеся в результате металлирования растворителя (рис. 3.8).

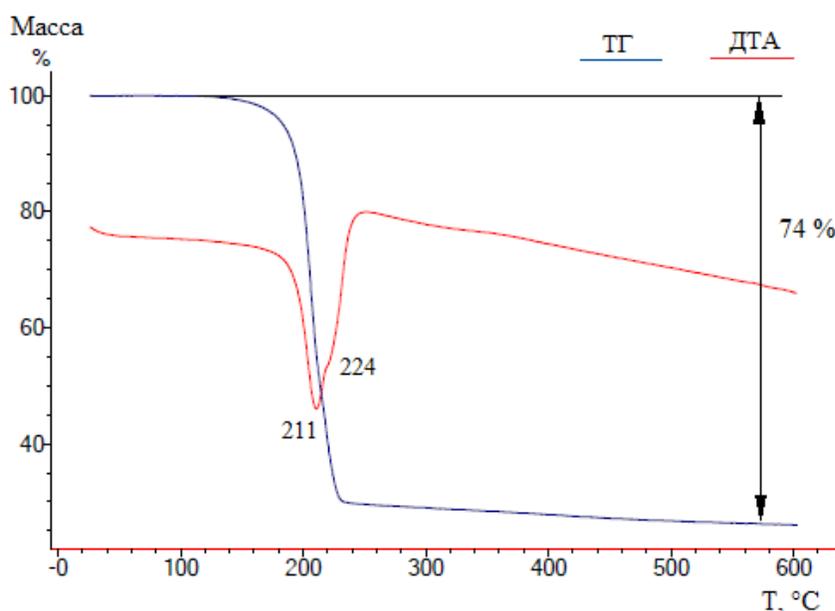


Рис. 3.5 – ДТА и ТГ комплекса **3** $[Pd(3,5-Me_2Py)_2(OOCMe)_2]$.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс **6** $[(2-Clpy)_2Pd(OOCMe)_2]$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ без включения сольватного растворителя в структуру (рис. 3.6) в виде комплекса *транс*-строения с центральным атомом палладия Pd(1), находящемся в плоско-квадратном координационном окружении атомов азота N(1) и N(2) 2-хлорпиридина и атомов кислорода O(11) и O(21) ацетатных групп с характерными межатомными расстояниями Pd–N 2.030(6) Å и Pd–O 2.011(5) – 2.016(4) Å, а смещение атома палладия из плоскости N(1)-O(11)-N(2)-O(21) не превышает 0.035(3) Å.

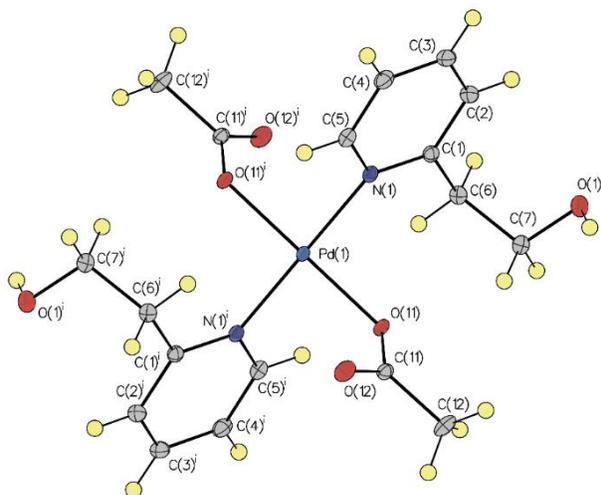


Рис. 3.6 – Молекулярная структура комплекса **5** *транс*-[Pd(PyEtOH)₂(OOCMe)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

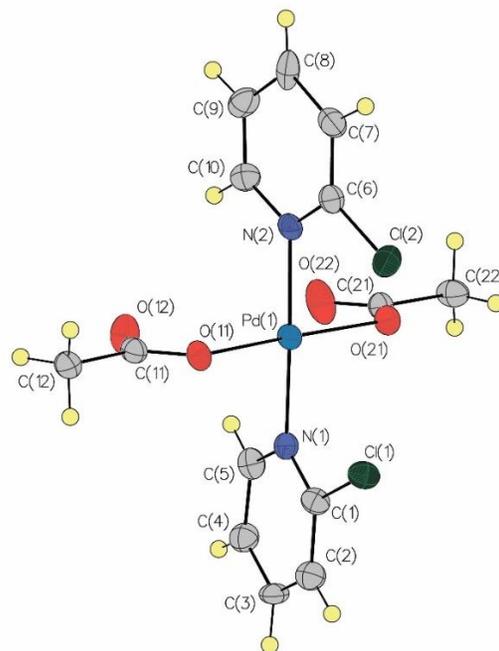


Рис. 3.7 – Молекулярная структура комплекса **6** [(2-Clpy)₂Pd(OOCMe)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

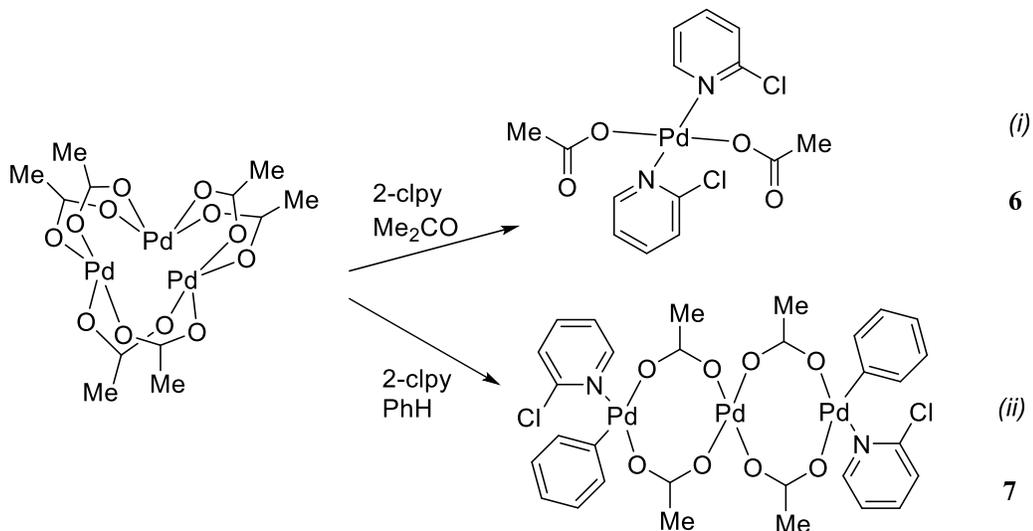


Схема 3.1 – Синтез моноядерного комплекса **6** [(2-Clpy)₂Pd(OOCMe)₂] и трехъядерного [{(Ph)(2-ClPy)Pd}₂Pd(OOCMe)₄] **7**.

Атомы хлора в 2-Clpy разупорядочены по двум положениям (заселенность сближенных позиций атомов Cl(1) и Cl(2) составляет 93 % и 87 % соответственно) с межатомным расстоянием Cl(1)–Cl(2) 3.920(3) Å, превосходящим сумму Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.50 Å) [96,97] и исключая возможность

внутримолекулярного нековалентного взаимодействия Cl...Cl [98]. Похожим образом ориентированы терминальные атомы кислорода ацетатных групп, находясь в заслоненной конформации друг относительно друга с межатомным расстоянием O(12)–O(22) 4.172(8) Å.

Строение комплексов **8** $[(\text{Ph})(2\text{-ClPy})\text{Pd}]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ и не содержащего сольватирующего растворителя **7** $[(\text{Ph})(2\text{-ClPy})\text{Pd}]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4$ (рис. 3.8) аналогично, при этом сольватоморф с бензолом **8** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$, а сам комплекс **7** в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$.

Молекулы комплексов **7** и **8** лежат в центре симметрии (атом Pd(2) в обеих структурах) и представляют собой трехъядерные кластеры с линейно расположенными металлоцентрами. Координационное окружение фенилированного атома палладия Pd(1) состоит из атомов кислорода ацетат-анионов с межъядерными расстояниями Pd(1)–O в пределах 2.050(4) – 2.155(5) Å, Pd(1)–N(1) 2.027(2) – 2.030(5) Å, Pd(1)–C(31) 1.962(3) – 1.965(7) Å, с выходом атома палладия из плоскости N(1)-O(11)-O(21)-C(31) в пределах 0.0699(13) Å. Углы с вершиной на атоме Pd(1) близки к 90°: (N(1)-Pd(1)-O(11) составляет 89.12(9), O(21)-Pd(1)-O(11) равен 90.81(9)°, C(31)-Pd(1)-N(1) составляет 90.61(11)°, C(31)-Pd(1)-O(21) равен 89.25(10)°. Расстояния между металлоцентрами Pd(1)...Pd(2) 2.9631(5) – 2.9967(2) Å несколько укорочены и меньше, чем в ацетате палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (~3.1 – 3.2 Å) [99,66]; при этом атом Pd(2) находится в плоско-квадратном окружении атомов кислорода мостиковых ацетатных групп с близкими расстояниями Pd(2)–O в обеих структурах (1.996(4) – 2.019(4) Å). В целом такой ацетатно-мостиковый связующий фрагмент характерен и для трех- и пятиядерных гетерометаллических комплексов [33,100], и для монометаллических металлизированных или π -координированных систем на основе палладия [101–103].

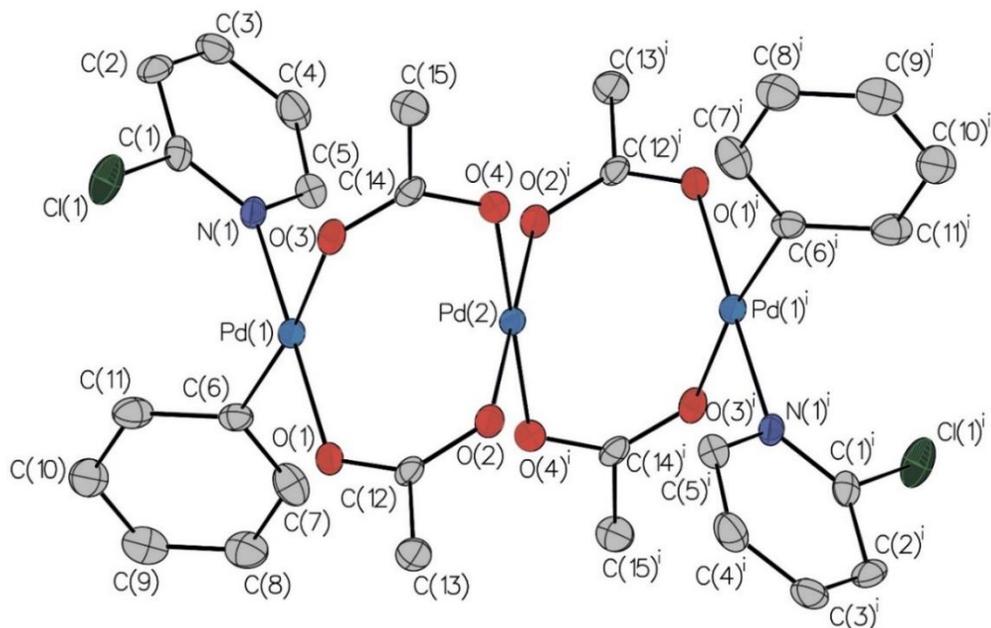


Рис. 3.8 – Молекулярная структура комплекса **7** $[\{(Ph)(2-ClPy)Pd\}_2Pd(OOCMe)_4]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %. Атомы водорода не показаны для ясности.

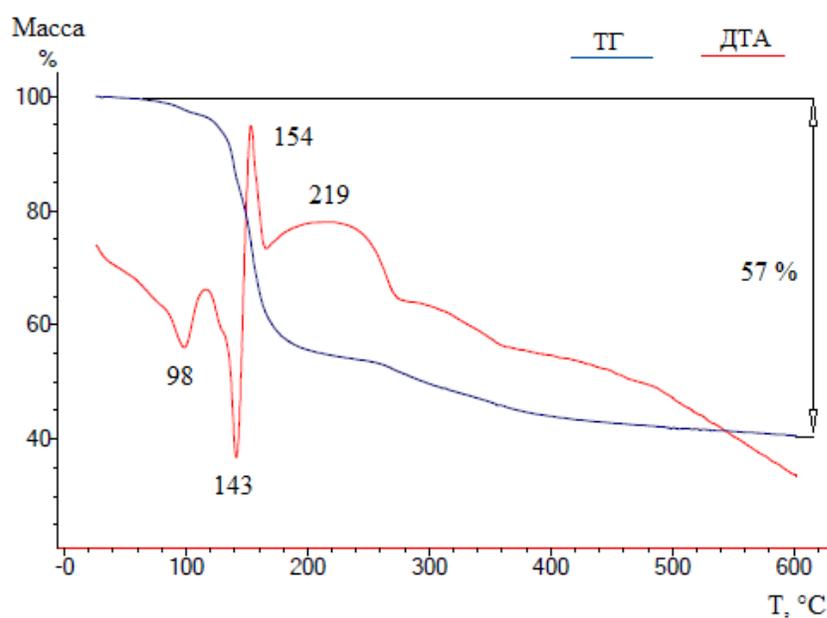


Рис. 3.9 – ДТА и ТГ комплекса **7** $[\{(Ph)(2-ClPy)Pd\}_2Pd(OOCMe)_4]$

ИК-спектры комплексов **6-8** отличаются наличием характерной полосы поглощения валентных колебаний связи C–Cl при 676 см^{-1} .

При термолитзе в инертной атмосфере комплекса **7** $[\{(Ph)(2-ClPy)Pd\}_2Pd(OOCMe)_4]$ наблюдаются 4 тепловых эффекта в области

77-274 °С, что соответствует последовательному отщеплению двух фенильных групп, двух хлорпиридинов, и четырех ацетатов (рис. 3.9). Общая потеря массы составила 69 %, что соответствует образованию фазы металлического Pd.

3.2 Ферроценкарбоксилатные комплексы палладия(II) с производными пиридина

Одним из способов введения гетерометалла в состав карбоксилатных комплексов является использование в качестве лигандов металлоорганических карбоновых кислот. Такими кислотами могут быть, например, цимантренкарбоновая [41,104,105] или ферроценкарбоновая [68,106,107]. Возможность синтеза комплексов палладия(II) с ферроценкарбоновой кислотой *транс*-[Pd(Py)₂(FcCOO)₂] и [Pd(Phen)(FcCOO)₂] из ацетата палладия(II) [Pd₃(OOCMe)₆], которые потенциально могут быть использованы для получения биметаллических наноразмерных фаз, уже была показана [42]. Однако полученные соединения палладия и железа имеют очень низкую растворимость в большинстве применимых растворителей, и их использование для катализа бесперспективно, поэтому в данной работе предложен двухстадийный синтез растворимых биметаллических комплексов палладия *транс*-[Pd(L)₂(FcCOO)₂].

Добавление к ацетатным комплексам **1-3** двух эквивалентов ферроценкарбоновой кислоты в смеси хлористого метилена и метанола приводит к замещению ацетат-анионов и образованию кристаллических продуктов **9-12** (рис. 3.10 – 3.12):



где L – 2,6-диметилпиридин (**9**), 3,4-диметилпиридин (**10**, **12**), 3,5-диметилпиридин (**11**).

Реакция в чистом хлористом метиле для комплекса **2** приводит к включению в кристаллическую структуру комплекса дополнительных сольватных молекул ферроценкарбоновой кислоты – соединение **12** (рис. 3.12).

Как и в случае ацетатов комплексы с ферроценкарбоновой кислотой имеют плоско-квадратный фрагмент Pd(II), окруженный двумя атомами кислорода и двумя атомами азота в *транс*-положениях (длины связей Pd1–O11 2.009(2) – 2.016(5) Å, Pd1–N1 2.014(3) – 2.0398(14) Å) (рис. 3.10 и 3.11).

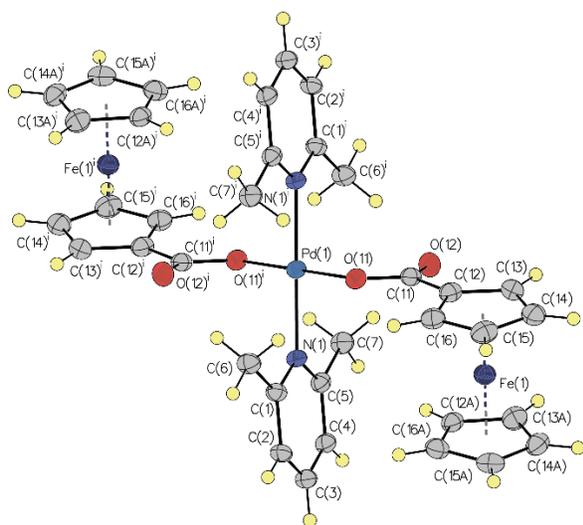


Рис. 3.10 – Молекулярная структура комплекса **9** *транс*-[Pd(2,6-Me₂Py)₂(FcCOO)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

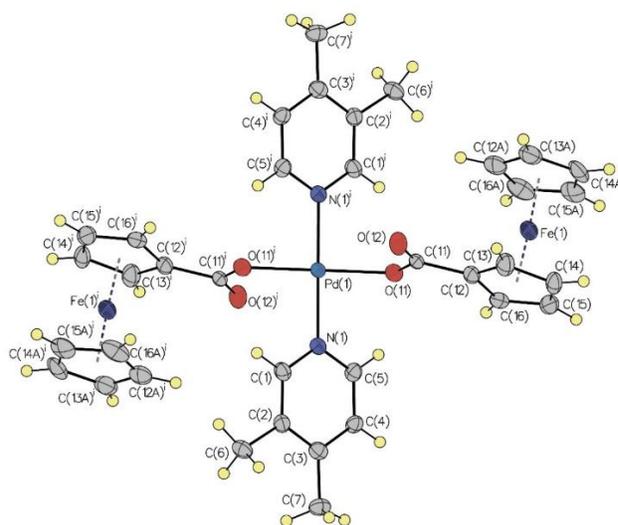


Рис. 3.11 – Молекулярная структура комплекса **10** *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(FcCOO)₂]. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %.

Расстояние между атомами Pd и Fe составляет 5.506 Å, что говорит об отсутствии взаимодействия между ними. Полученные комплексы **9** и **10** не содержат в своей кристаллической структуре сольватные молекулы растворителя, и не представляют из себя гетероанионные структуры – как результат частичного замещения ацетат-аниона.

Комплекс **11** перекристаллизовывали из этилового спирта, что привело к включению в состав комплекса двух сольватных молекул растворителя и

образованию сольватоморфа (рис. 3.13). Соединение легко теряет кристаллизационный растворитель на воздухе.

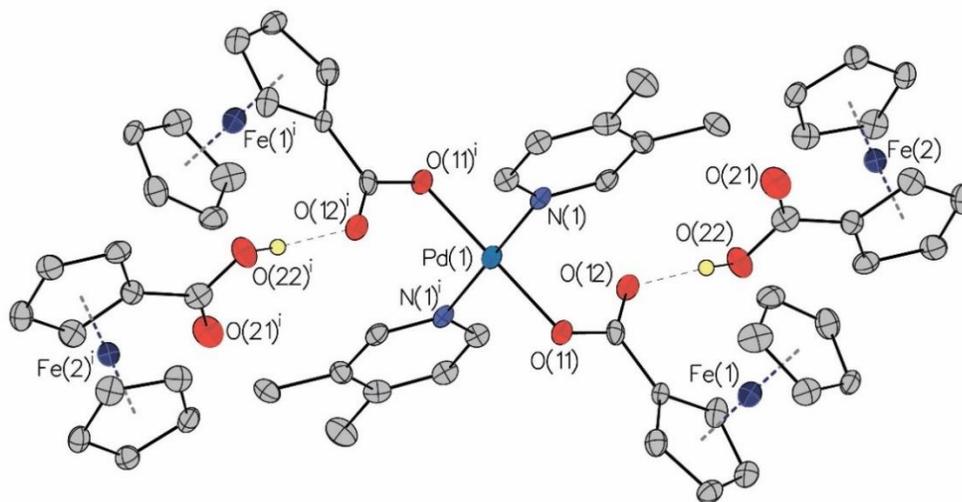


Рис. 3.12 – Молекулярная структура комплекса **12** $[\text{Pd}(3,4\text{-Me}_2\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2] \cdot 2\text{FcCOOH}$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40 %. Атомы водорода у 3,4-диметилпиридина и ферроцена не показаны для ясности.

В комплексах **4** и **5** в аналогичных условиях не происходит замещение ацетат-анионов на ферроценкарбоксилаты и образование соединений, аналогичных комплексам **9-12**.

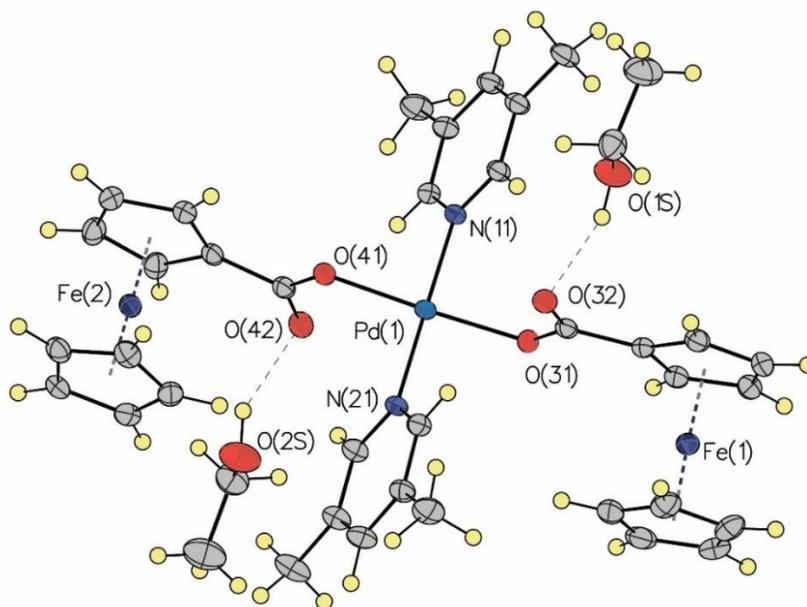


Рис. 3.13 – Молекулярная структура **11** $[\text{Pd}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2] \cdot 2\text{EtOH}$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %.

Альтернативным путем синтеза подобных соединений может быть замещение ацетат-анионов на ферроценкарбоксилаты с последующим добавлением лигандов пиридинового ряда. Взаимодействие ацетата палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ с шестью эквивалентами ферроценкарбоновой кислоты в хлористом метиле приводит к образованию мелкокристаллического шестизамещенного комплекса **13** $[\text{Pd}_3(\text{FcCOO})_6]$ (рис. 3.14), который затем вводили в реакцию с 2,4,6-триметилпиридином. В результате получили комплекс **14** *транс*- $[\text{Pd}(\text{Me}_3\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2]$ (рис. 3.15).



Структура комплекса **14** *транс*- $[\text{Pd}(\text{Me}_3\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2]$ аналогична комплексам **9-10** и имеет пространственную группу *P*-1 (рис. 3.15).

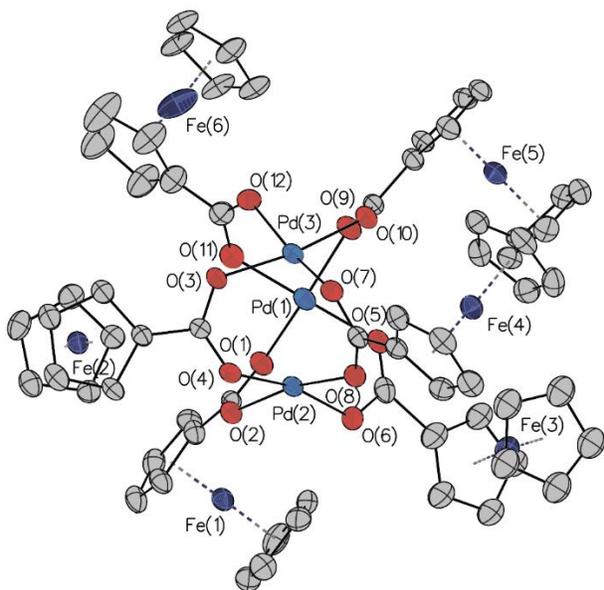


Рис. 3.14 – Молекулярная структура комплекса **13** $[\text{Pd}_3(\text{FcCOO})_6]$. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%. Атомы водорода не показаны для ясности.

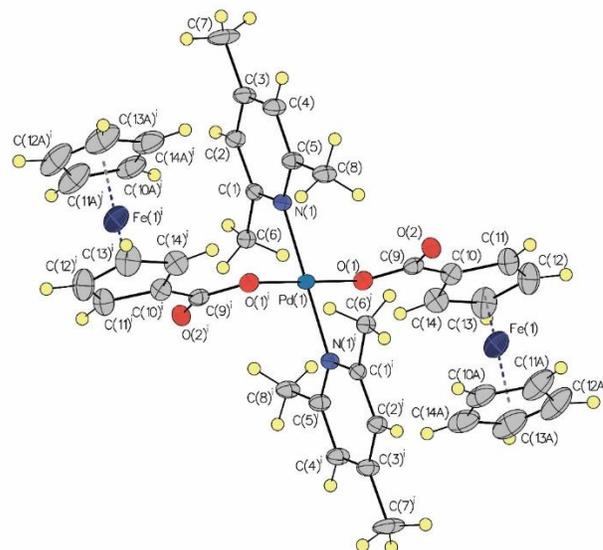


Рис. 3.15 – Молекулярная структура комплекса **14** *транс*- $[\text{Pd}(\text{Me}_3\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2]$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30%.

Для комплекса **5** с 3-пиридинилэтанолом не удалось получить ферроценкарбоксилатный комплекс. В этом случае кристаллический продукт не образуется.

В ИК спектрах комплексов **9-12, 14** сохраняются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей С–Н и С–С пиридиновых лигандов, а также валентным колебаниям С=О связей карбоксильной группы. В спектрах появляются полосы колебаний С–С и С–Н связей циклопентадиенила при 1473-1450, 1105, 1015-1000 см⁻¹, а также полосы при 510-520, 480-482 см⁻¹, свидетельствующие о наличии ферроценовой структуры в составе соединений.

Кристаллографические данные и параметры структур соединений **1-14** приведены в таблицах в приложении.

Термический анализ ферроценкарбоксилатных комплексов представляет особый интерес, так как эти комплексы могут быть использованы в качестве молекулярных предшественников для получения в процессе термолиза наноразмерных биметаллических фаз. Дифференциально-термический анализ с термогравиметрией (ДТА-ТГ) показал, что они являются устойчивыми и не претерпевают фазовых превращений при нагревании в инертной среде до 130 °С. Термограмма комплекса **11** *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(FcCOO)₂] (рис. 3.16) в инертной атмосфере содержит два эндотермических эффекта в области 130-220 °С, которые соответствуют удалению лигандов (170 °С – удаление 3,5-диметилпиридина; 185 °С – удаление окружения железа), приводящему к образованию при дальнейшем нагревании смеси фаз PdO/Fe₂O₃, согласно данным РФА *ex situ*. Общая потеря массы составила 65 %, что соответствует превращению: [Pd(3,5-(Me₂Py)₂(OOCFc)₂] → PdO/Fe₂O₃.

Таким образом, возможны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия с N-донорными лигандами: взаимодействие ацетата палладия с N-донорным лигандом с раскрытием ацетатных мостиков на первой стадии с последующим замещением ацетат-анионов на ферроценкарбоксилат-анионы или замещение ацетат-анионов с образованием ферроценкарбоксилата палладия на первой стадии синтеза и дальнейшее его взаимодействие с N-донорным лигандом.

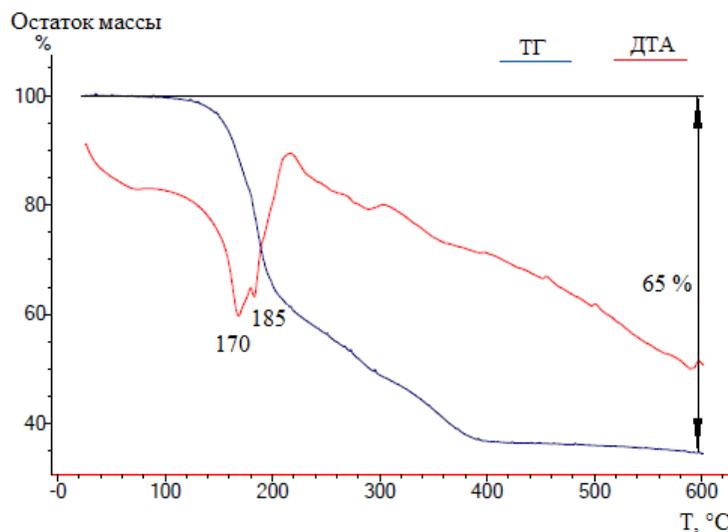


Рис. 3.16 – ДТА и ТГ комплекса **11** *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCFc)₂]

Все синтезированные предложенными способами ферроценкарбоксилатные комплексы палладия с производными пиридина хорошо растворимы в различных растворителях, в отличие от аналогичных соединений с незамещенным пиридином, что позволяет рассматривать возможность их применения в гомогенном катализе.

Термолиз синтезированных комплексов заканчивается формированием биметаллических или высокодисперсных смешаннооксидных фаз, что перспективно для гетерогенного катализа.

3.3 Ацетатные комплексы платины(II) с пиридином

В отличие от удобного и доступного для синтеза ацетата палладия(II) [18,20] кристаллическая форма ацетата платины(II) [58,60,57] представляет собой малорастворимое, труднодоступное и химически малоактивное соединение, что ограничивает его применение в синтетических целях. Применение другого возможного исходного соединения – ацетатной платиновой сини (АПС) – возможно для синтеза гетерометаллических карбоксилатных комплексов платины, однако его синтез сопряжен с определенными трудностями.

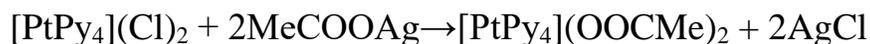
Возможным подходом, позволяющим получать устойчивые карбоксилатные комплексы платины(II), может быть использование доступного

тетрахлороплатинита калия $K_2[PtCl_4]$. Такой метод основан на введении химически устойчивых ароматических N-донорных лигандов в координационную сферу платины с вытеснением хлорид-аниона во внешнюю сферу комплекса с его последующим осаждением солями серебра. Такие комплексы не содержат в своем составе трудноудаляемые лиганды и хорошо растворимы в полярных растворителях, например, воде или спиртах.

Известно, что тетрахлороплатинит калия $K_2[PtCl_4]$ легко вступает в реакции комплексообразования с N-донорными лигандами [68], что позволяет на первом этапе отделить платину от калия с получением комплексов платины *цис*-строения, а на втором выделить ионный комплекс.



Полученный катионный комплекс $[PtPy_4]Cl_2$ легко вступает в реакции ионного обмена, а именно реакции замещения хлорид-анионов на ацетат при действии хорошо растворимого ацетата серебра.



При этом комплекс $[PtPy_4](OOCMe)_2$ ввиду высокой растворимости остается в растворе и может быть выделен при концентрировании в виде кристаллов гексагидрата **15** $[PtPy_4](OOCMe)_2 \cdot 6H_2O$ (рис. 3.17), согласно данным РСА кристаллизующихся в триклинной пространственной группе P-1, причем атом платины Pt1 находится в центре инверсии.

В целом структура образована дискретными катионами $[PtPy_4]^{2+}$ и ацетат-анионами, связанными с молекулами воды посредством водородных связей, не входящих в ближайшее координационное окружение атомов платины – наименьшее расстояние Pt1–O1 до атомов кислорода аниона составляет 4.785(2) Å, что исключает какое-либо прямое взаимодействие между центральным атомом платины катиона и ацетат-анионами. Сам катион имеет ожидаемое плоско-

квадратное окружение для атомов платины и соответствующих атомов азота координированного пиридина с межатомным расстоянием Pt1–N 2.020(2) – 2.025(2) Å, характерным для этого катиона [90].

Угол между основными плоскостями соседних молекул координированного пиридина составляет 83.52(8)°, а межплоскостные углы, образованные четырьмя атомами азота катиона и плоскостями пиридинов N1-C1-C2-C3-C4-C5 и N2-C6-C7-C8-C9-C10, составляют 66.35(9)° и 72.23(9)° соответственно. Кристаллизационная вода образует множество водородных связей как с ближайшими молекулами воды, так и с ацетат-анионами, и разделяет слои катионов и анионов в структуре **15**, при этом наименьшее расстояние между атомами платины соседних катионов составляет 8.6555(10) Å.

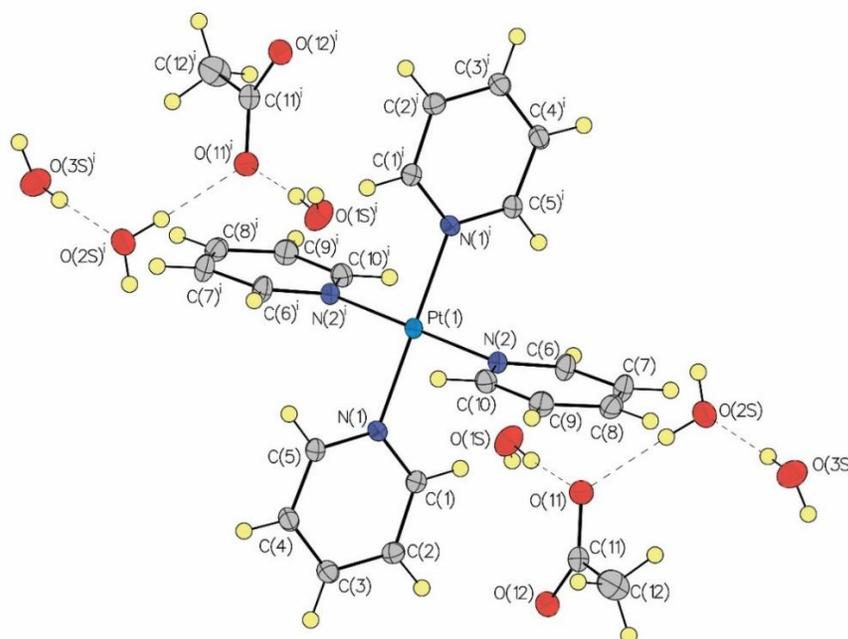


Рис. 3.17 – Молекулярная структура комплекса **15** [PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 40%.

ИК спектр соединения **15** содержит полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей C–H и C–C (1457, 1400 см⁻¹) пиридина и ацетат-аниона, связи C=O карбоксильной группы (1610 и 1549 см⁻¹), а также гидроксильных групп (3274 см⁻¹) кристаллизационных молекул воды.

Известно, что комплексы, содержащие катион $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ и карбоксилатные анионы, при термической обработке склонны к отщеплению двух молекул пиридина и присоединению карбоксилат-анионов с образованием молекулярных комплексов *транс*-строения. По данным термического анализа комплекса **15** (рис. 3.18) на первой стадии происходит удаление кристаллизационной воды – двух молекул при 57 °С, еще четырех молекул, вероятно связанных с ацетат-анионами, при 92 °С. Две молекулы пиридина отщепляются при 130 °С, что приводит к перегруппировке лигандов и образованию промежуточного продукта *транс*- $[\text{PtPy}_2(\text{OOCMe})_2]$. Расчеты потери массы при соответствующих тепловых эффектах подтверждают предложенный механизм термолиза. Последующее нагревание образца приводит к разрушению комплекса, отщеплению оставшихся лигандов и образованию фазы металлической платины.

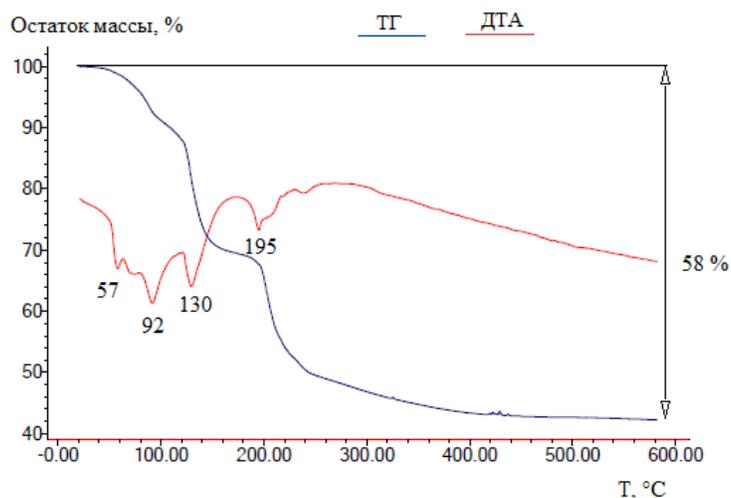


Рис. 3.18 – ДТА и ТГА для комплекса **15** $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.4 Ферроценкарбоксилатные комплексы платины с пиридином

Исследование взаимодействия комплекса **15** с ферроценкарбоновой кислотой проводили при различных соотношениях $\text{Pt} : \text{FcCOOH}$. Добавление эквимолярного количества FcCOOH в мягких условиях (без нагревания раствора) приводит к выделению гетероанионного комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **16**,

являющегося продуктом замещения одного ацетат-аниона на ферроценкарбоксилатный (схема 3.2). Соединение представляет собой желтые кристаллы, обладающие хорошей растворимостью, строение представлено на рис. 3.19.

Соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, а все атомы независимой части элементарной ячейки и ее катионной части $[PtPy_4]^{2+}$, в отличие от всех рассмотренных выше комплексов, находятся в общем положении. Межатомное расстояние Pt–O1S составляет 3.286(3) Å, и, таким образом, несколько меньше, чем в соединении **15**. В анионной части молекулы ацетат-анион находится ближе к атому платины, чем ферроцен-карбоксилатный, металлоцентр которого (Fe1), в свою очередь, формирует гетерометаллическую структуру с межатомными расстояниями Pt–Fe1 6.2597(5) Å, 6.5891(5) Å и 7.0083(5) Å соответственно.

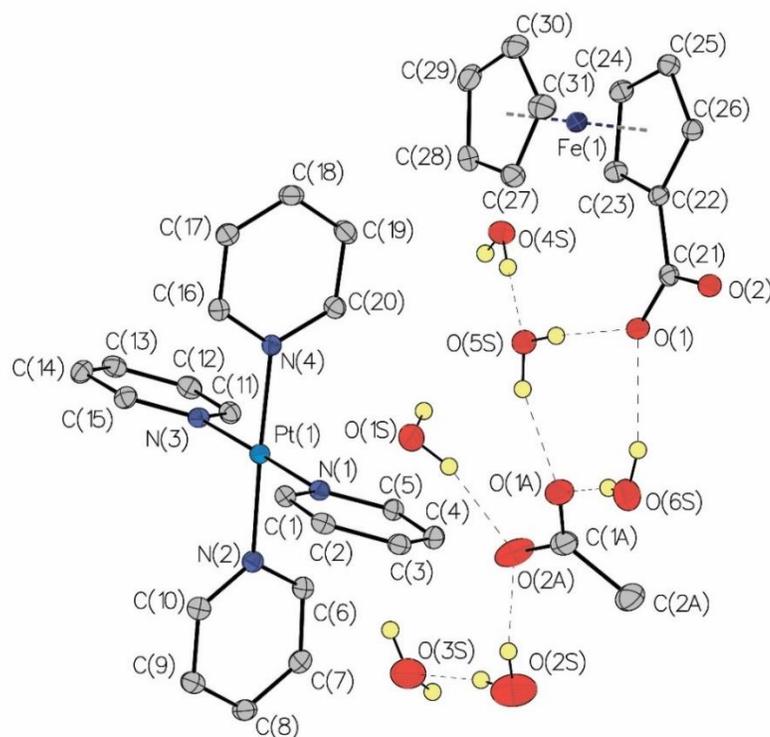


Рис. 3.19 – Молекулярная структура комплекса **16** $[PtPy_4](FcCOO)(OOCMe) \cdot 6H_2O$. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

Увеличение соотношения Pt:FcCOOH до 1:2 приводит к полному вытеснению ацетат-анионов, сольватирующихся в виде молекул уксусной кислоты, и образованию комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$ **17** (схема 3.2). Для соединения **17** (рис. 3.20), кристаллизующегося в виде желтых пластинчатых кристаллов из метанола, как и для предыдущих комплексов, характерно ионное строение с сохранением ядра комплекса в виде катиона $[\text{PtPy}_4]^{2+}$. Невалентное взаимодействие атома кислорода ферроценкарбоксилатного аниона с атомом платины осуществляется напрямую, межатомное расстояние Pt–O составляет 3.6355(15) Å. Молекулы уксусной кислоты связаны с атомом кислорода ферроценкарбоксилат-аниона посредством водородных связей.

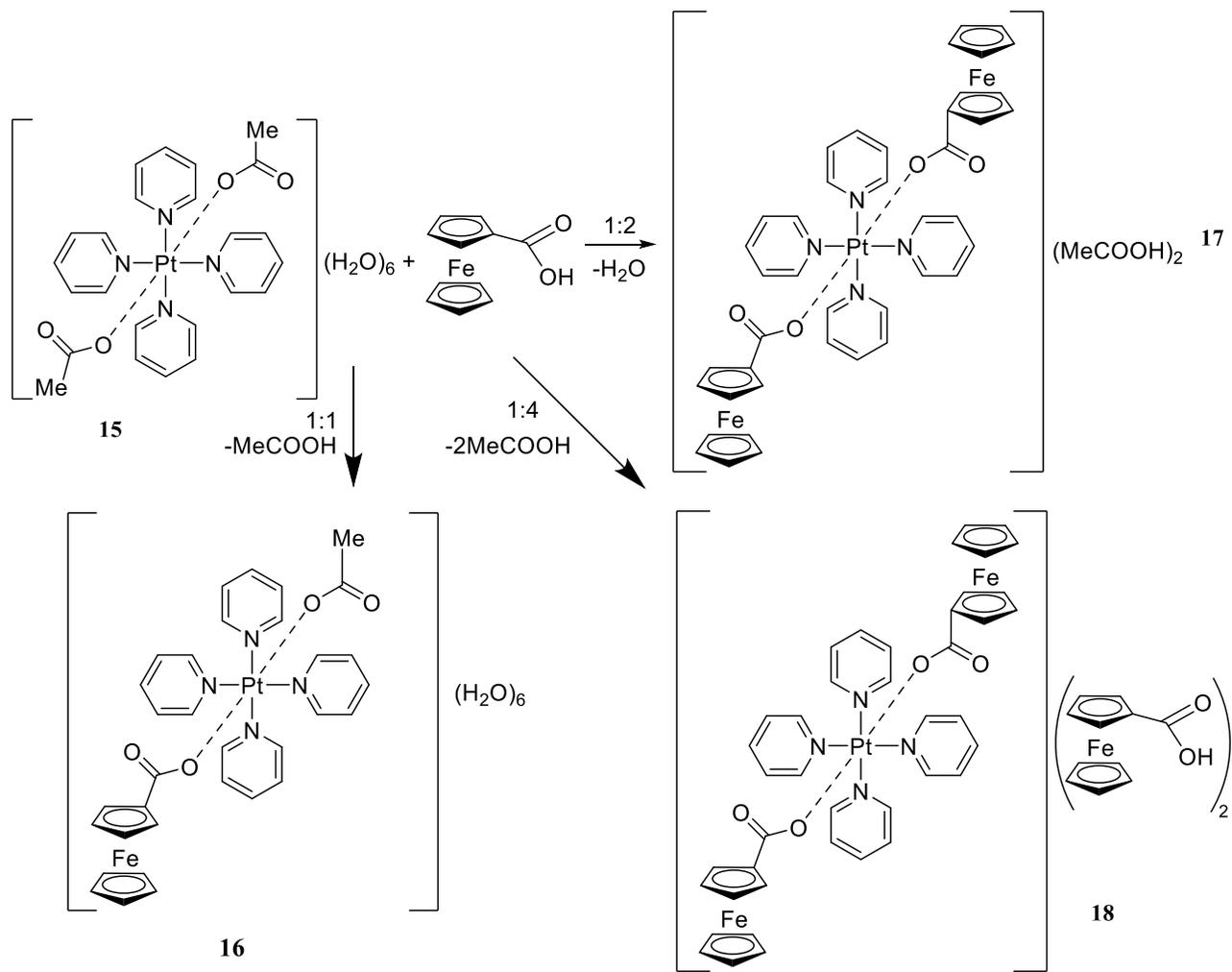


Схема 3.2 – Взаимодействие $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с ферроценкарбоновой кислотой

Структура комплекса включает в себя молекулы уксусной кислоты, связанной с ферроценкарбоксилат-анионом посредством водородных связей, причем межатомное расстояние Pt1–O2S составляет 5.044(2) Å, что исключает возможность их взаимодействия и вхождение молекулы в координационное окружение центрального атома.

При дальнейшем увеличении соотношения до 1:4 продуктом взаимодействия является комплекс $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{FcCOOH}$ **18** (схема 3.2, рис. 3.21), то есть в этих условиях ферроценкарбоновая кислота не только вытесняет ацетат-анионы из состава комплекса, но и участвует в построении кристаллической решетки в виде сольватных молекул.

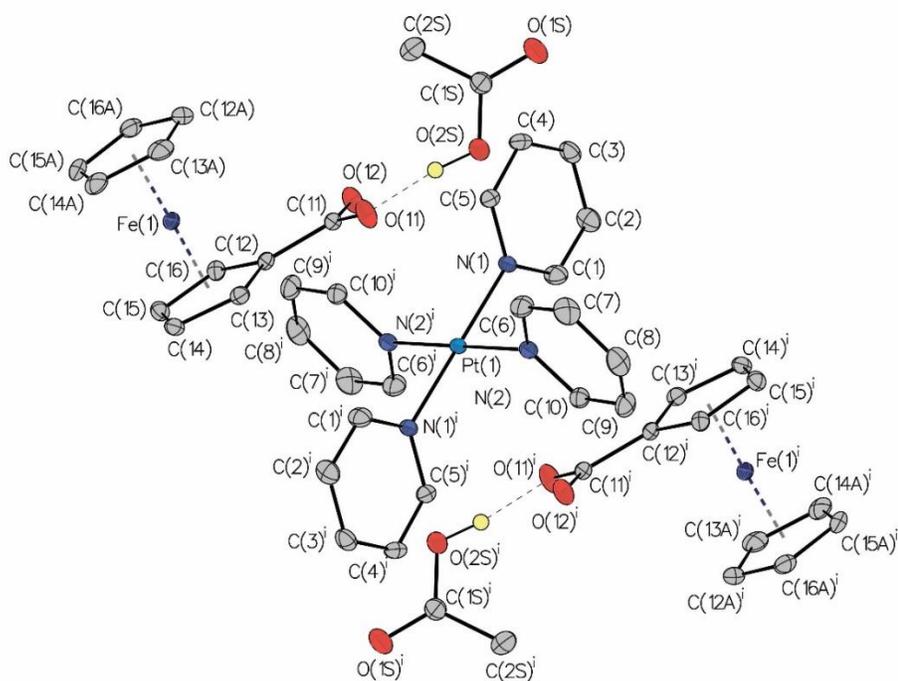


Рис. 3.20 – Молекулярная структура комплекса **17** $[\text{PtPy}_4](\text{FcCOO})_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$. Тепловые параметры смещения атомов приведены с вероятностью 40%. Атомы водорода у метильных групп, ферроцена и пиридина не показаны для ясности.

Стабилизация комплекса осуществляется за счет как электростатического взаимодействия между катионной и анионной частью молекулы, так и водородных связей, причем, в отличие от предыдущих структур, в данной молекуле помимо связей O–H...O (O12–H21...O21) присутствуют водородные связи карбоксильного

атома кислорода с атомом водорода пиридинового кольца (C6–H6...O11), причем на каждый анион ферроценкарбоновой кислоты посредством водородных связей координируется молекула нейтральной кислоты и образуется дополнительное стабилизирующее взаимодействие с пиридиновыми фрагментами.

С целью осуществления перегруппировки лигандов и получения ферроценкарбоксилатных комплексов платины аналогичных палладиевым, был проведен термолиз комплекса **17** в вакууме при 120 °С. Процесс сопровождался улетучиванием сольватированных молекул MeCOOH и отщеплением двух молекул пиридина с образованием *транс*-[PtPy₂(OOCFc)₂] **19**.

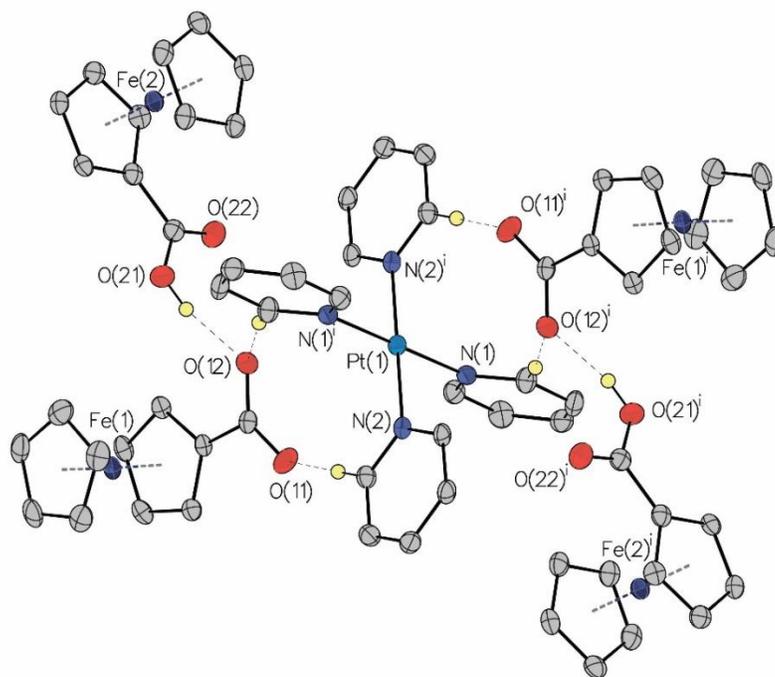


Рис. 3.21 – Молекулярная структура комплекса **18** [PtPy₄](FcCOO)₂·2FcCOOH. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 40%. Атомы водорода у метильных групп, ферроцена и пиридина не показаны для ясности.

Проведение реакции термолиза комплекса **17** (схема 3.3) приводит к ожидаемым результатам, а именно – образованию *транс*-[PtPy₂](FcCOO)₂ (**19**, рис. 3.22). Длины связей у атомов кислорода и азота лигандов равны 2.012(2) Å для Pt1–N1 и 2.0145(19) Å для Pt1–O11, что приближено к длинам связей в комплексах Pd(II) *транс*-строения. Атомы железа ферроценкарбоксилатных фрагментов

формируют гетерометаллическую структуру с расстоянием Pt1–Fe1 5.4865(7) Å, что несколько меньше, чем длина аналогичной связи в исходном комплексе (6.6613(6) Å для Pt1–Fe1).

Последовательное отщепление пиридина при термоллизе часто наблюдается и для пиридиновых комплексов других переходных металлов, например, оксалатов железа, кобальта, цинка и др. [108].

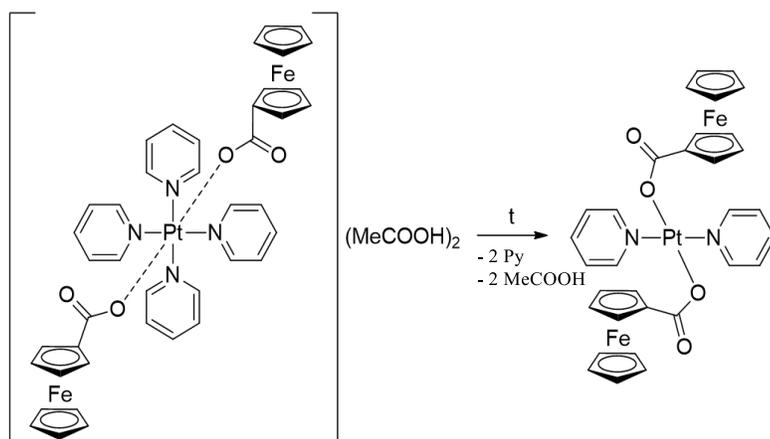


Схема 3.3 – Термоллиз комплекса **17**

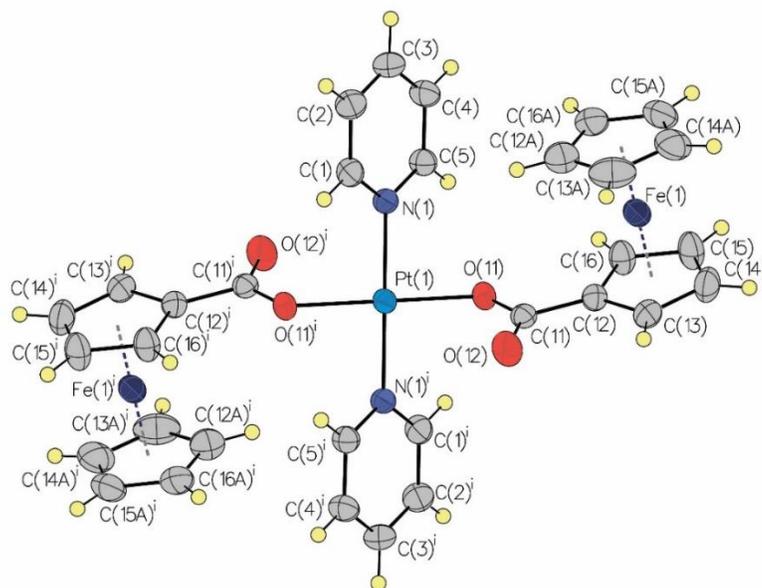


Рис. 3.22 – Молекулярная структура комплекса **19** *транс*-[PtPy₂](FcCOO)₂. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

При термическом разложении комплекса **17** [PtPy₄](FcCOO)₂·2MeCOOH в инертной среде происходит отщепление двух сольватных молекул уксусной

кислоты на первой стадии при температуре 99 °С (рис. 3.23), а затем удаление двух молекул пиридина с последующей перегруппировкой с образованием комплекса **19** *транс*-[PtPy₂(OOCFc)₂].



При дальнейшем термоллизе полученного комплекса *транс*-строения происходит отщепление еще двух молекул пиридина при температуре 199 °С, разрушение ферроценовой структуры и образование биметаллической фазы PtFe.

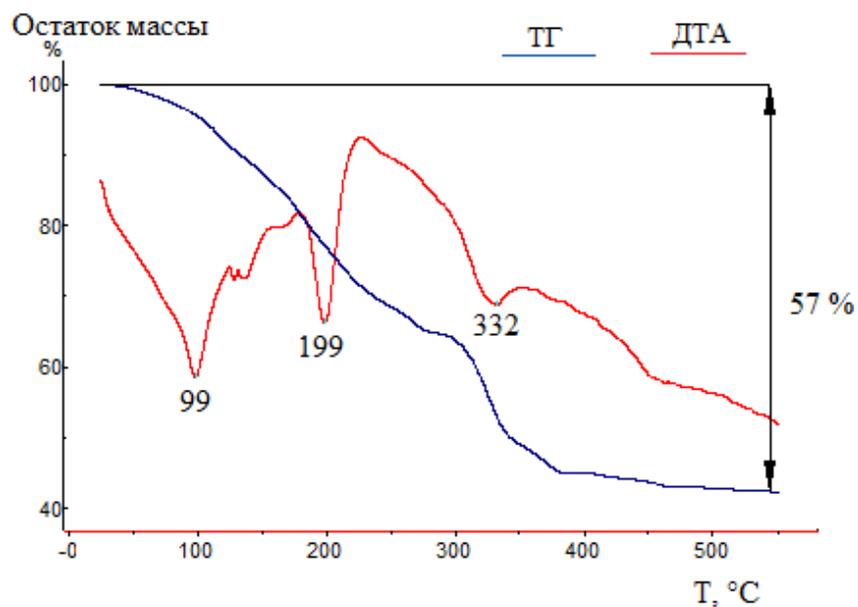


Рис. 3.23 – ДТА и ТГА для комплекса **17** [PtPy₄](FcCOO)₂·2MeCOOH.

Таким образом, полученные карбоксилатные комплексы платины, в отличие от комплексов палладия, в основном имеют ионное строение [PtPy₄](L)₂ (L – OOCMe⁻, OOCFc⁻) – катион тетрапиридинплатины и анион соответствующего карбоксилата, а их термоллиз при 120–130 °С позволяет провести перегруппировку лигандов с образованием комплексов *транс*-строения [PtPy₂(L)₂].

3.5 *In situ* XAFS исследование термического поведения комплекса *транс*-[PtPu₂(FcCOO)₂]

Чтобы оценить возможность применения подобных систем в качестве перспективных предшественников для получения нанесенных биметаллических наночастиц, было проведено исследование последовательности фазовых превращений комплекса *транс*-PtPu₂(FcCOO)₂ в восстановительной среде в режиме *in situ*. Биметаллические системы Pt-Fe могут быть эффективными катализаторами дегидрирования пропана [109], реакции восстановления кислорода [110] и селективного гидрирования в жидкой фазе [111]. Основным преимуществом использования гетеробиметаллического комплекса в качестве предшественника является получение однородной фазы без примесей монометаллических или оксидных частиц.

PtL₃-край: данные EXAFS и XANES для температурных превращений комплекса *транс*-PtPu₂(FcCOO)₂ показаны на рис. 3.24 и 3.25. Белая линия соответствует спектрам PtL₃ XANES исходного комплекса больше, чем у контрольной Pt фольги, что указывает на то, что платина представлена в окисленном состоянии (рис. 3.24, а). Повышение температуры от 25 до 120-125 °C приводит к постепенному уменьшению интенсивности белой линии и уширению колебаний XAFS. Нагрев в восстановительной атмосфере до 400 °C приводит к изменению формы и уменьшению интенсивности белой линии, свидетельствующей о переходе платины в нульвалентное состояние.

Как было показано ранее на рис. 4.1, атом платины в исходном состоянии комплекса окружен двумя атомами кислорода и двумя атомами азота. Наличие интенсивного пика при ~1.6-2.0 Å в Фурье-преобразованиях EXAFS-спектра исходного образца соответствует координационным сферам Pt-O и Pt-N (рис. 3.24, б). Согласно результатам моделирования (табл. 3.1), увеличение координационного числа от 2 до 4 для Pt-O оболочки может быть связано

с искажением исходной формы комплекса или с возможным присутствием молекул растворителя. Расстояние между Pt и Fe составляет 5.4 Å, что слишком далеко, чтобы его можно было увидеть методом EXAFS.

Нагрев образца от 25 до 100-110 °С в потоке H₂/He приводит к незначительному уменьшению интенсивности пика Pt–O(N) (рис. 3.24б). Повышение температуры от 120 до 165 °С приводит к уменьшению пика Pt–O(N) с одновременным появлением пика при ~ 2.5-2.8 Å, соответствующего расстоянию Pt–Pt первой оболочки металлической платины. Дальнейшее восстановление образца от 200 до 400 °С способствует образованию биметаллической фазы Pt–Fe, что следует из смещения максимума пика Pt–Pt в сторону меньших межатомных расстояний.

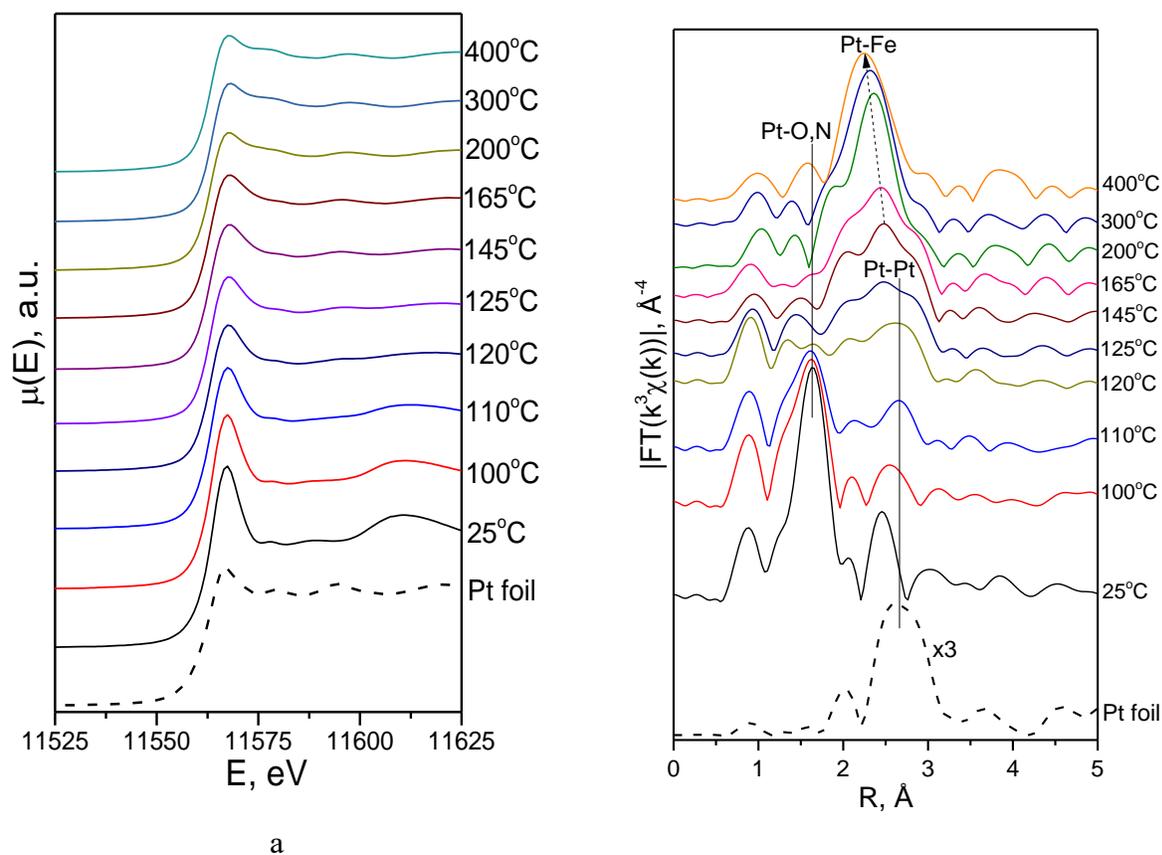


Рис. 3.24 – Данные XAS *in situ* Pt L₃-края *транс*-[PtPy₂(OOCFc)₂] комплекса при восстановлении от 25 до 400 °С в потоке H₂/He: а) нормированные спектры XANES; б) спектры EXAFS

FeK-край: Форма спектра XANES FeK для исходного образца соответствует окисленному состоянию железа в условиях окружающей среды. Нагрев комплекса до 125 – 145 °С в потоке Н₂/Не практически не изменяет локальное окружение железа. Заметные изменения формы белой линии наблюдаются при достижении температуры ≥ 200 °С. Дальнейшее снижение до 400 °С не приводит к существенным изменениям в спектрах XANES FeK-края.

По данным РФА исходного биметаллического комплекса атом железа расположен между двумя ферроценовыми кольцами (10 атомов углерода при 2.02 Å), что подтверждается моделированием EXAFS (табл. 4.1; КЧ Fe–С оболочки составляет 9.7, что очень близко до 10). В отличие от платины, где превращение начинается уже при 120 °С, среда железа остается стабильной до 165 °С. Затем температура достигает 250 °С, интенсивный пик Fe–С исчезает с одновременным образованием пика Fe–М (где М = Pt или Fe) при ~ 2.5 - 2.7 Å, что свидетельствует об образовании биметаллической фазы. Дальнейший нагрев до 400 °С не приводит к принципиальным изменениям спектров EXAFS и XANES.

Таблица 3.1 – Параметры моделирования EXAFS-спектров исходного комплекса (25 °С). R – межатомное расстояние, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, R_f – коэффициент согласования между экспериментальным и модельным спектрами

Край	Рассеивающий атом	КЧ	σ^2 , Å ²	R, Å (XRD)	R, Å (EXAFS)	R _f , %
k-диапазон = 3.50 – 12.00 Å ⁻¹ , k-вес: k ³ · $\chi(k)$, R-диапазон = 1.0 - 2.0. amp(Fe) = 1						
FeK	C	9.7	0.0049	2.02	2.06	0.9
k-диапазон = 3.50 – 12.00 Å ⁻¹ , k-вес: k ³ · $\chi(k)$, R-диапазон = 1.0 - 3.0. amp(Pt) = 0.79						
PtL ₃	N	2.0*	0.0013	2.01	1.92	0.8
	O	4.0*	0.0011	2.01	2.03	
	C	6.0*	0.0027	2.88	2.92	

*- зафиксированные значения

Согласно фазовой диаграмме системы Pt-Fe [112,113] имеются две интерметаллидные фазы – PtFe₃ и PtFe, которые могут образовываться в интервале

от 20 до 60 ат. % платины. Результаты моделирования продуктов после восстановления при 400 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры показывают образование эквимольного тетрагонального соединения PtFe (табл. 3.2). Добавление к модели еще одной оболочки из металлического Fe или богатого железом соединения PtFe₃ не улучшает R-фактор.

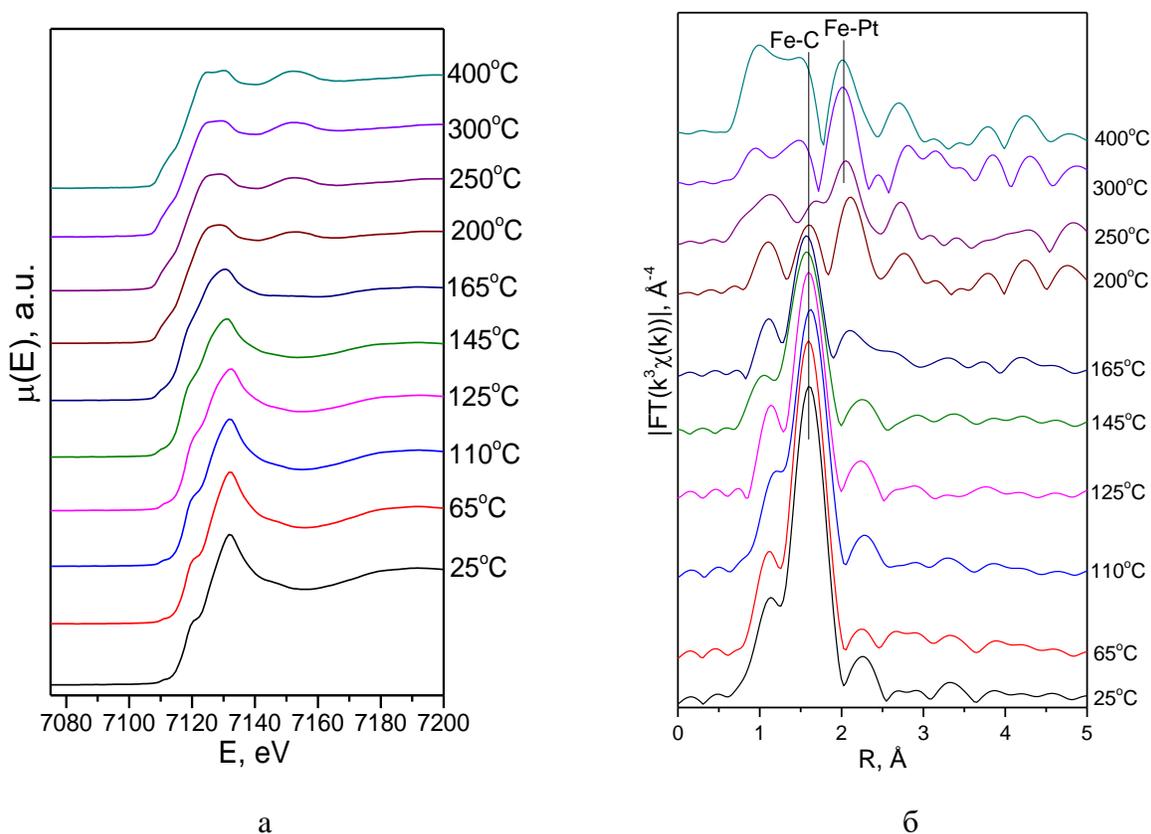


Рис. 3.25 – Данные XAS *in situ* Fe-края *транс*-[PtPy₂(OCOFc)₂] комплекса при восстановлении от 25 до 400 °С в потоке H₂/He: а) нормированные спектры XANES; б) спектры EXAFS

По данным XAS-спектроскопии, восстановление железа – полное. Введение в структурную модель пути рассеяния Fe-O приводит к нулевому значению соответствующего координационного числа. Оценка доли окисленного железа по аппроксимации спектра XANES линейной комбинацией спектров невозможна из-за отсутствия подходящих стандартов.

Таблица 3.2 – Параметры для моделирования EXAFS-спектров охлажденного образца после восстановления при 400 °С. R – межатомное расстояние, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, R_f – коэффициент согласования между экспериментальным и модельным спектрами

Край	Рассеивающий атом	КЧ	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	R, \AA (XRD)	R, \AA (EXAFS)	$R_f, \%$
k-диапазон = 3.50 – 12.00 \AA^{-1} , k-вес: $k^3 \cdot \chi(k)$, R-диапазон = 1.8 - 3.0. amp(Fe) = 1						
FeK	Pt	4.2	0.0058'	2.67	2.67	0.7
	Fe	1.2	0.0060''	2.72	2.69	
k-диапазон = 3.50 – 12.00 \AA^{-1} , k-вес: $k^3 \cdot \chi(k)$, R-диапазон = 1.0 - 3.0. amp(Pt) = 0.79						
PtL ₃	Fe	6.5	0.0058'	2.67	2.67	0.04
	Pt	7.2	0.0060''	2.72	2.73	

*- зафиксированные значения; ', '' – приравненные значения;

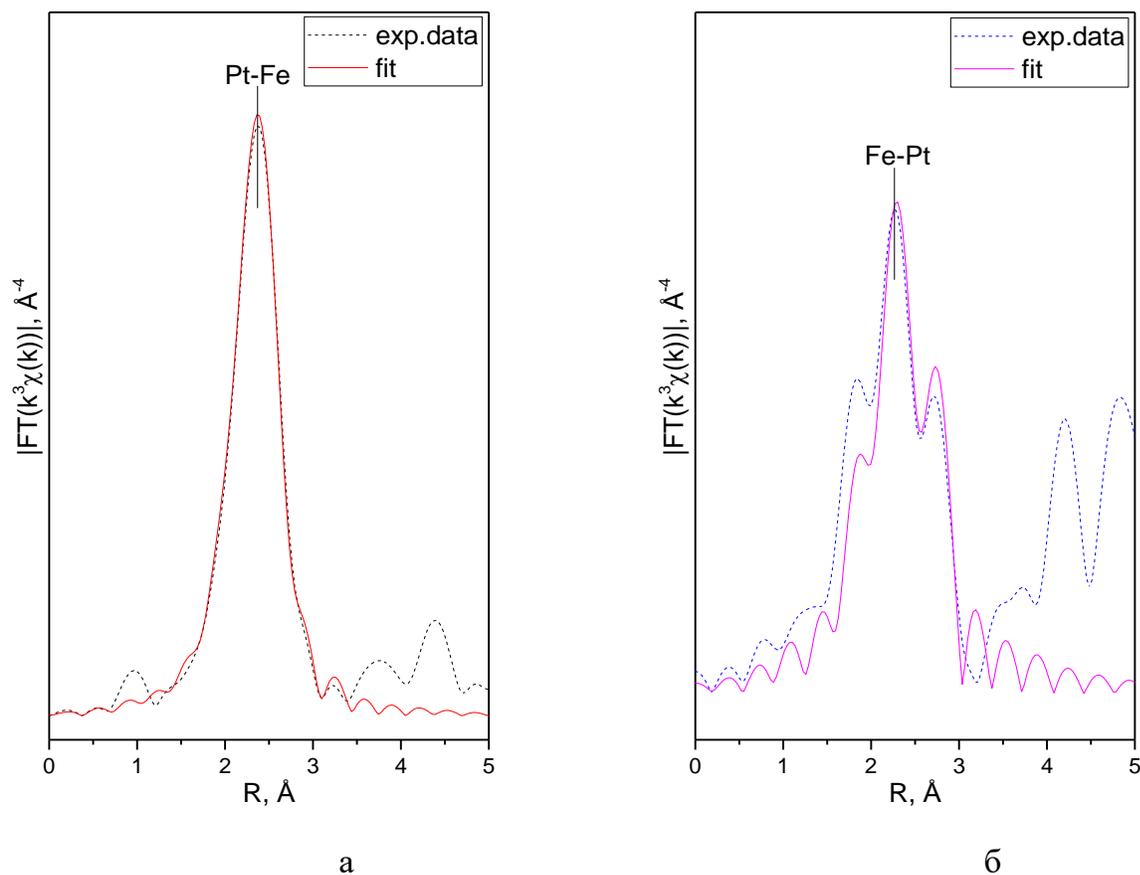


Рис. 3.26 – *In situ* PtL₃-край (а) и FeK-край (б) РСА для биметаллических наночастиц, полученных из *транс*-[PtRu₂(FcCOO)₂] комплекса при 25 °С после восстановления при 400 °С в токе Н₂/Не.

На рисунке 3.27 показана дифрактограмма образца, выдержанного в 5% Н₂/Не при 400 °С в ходе эксперимента *in situ*. По данным РФА, в образце

только две кристаллические фазы – гексагональный нитрид бора (BN), использованный в качестве разбавителя для обеспечения оптимального коэффициента поглощения при измерении EXAFS, и биметаллические наночастицы с тетрагональной структурой PtFe.

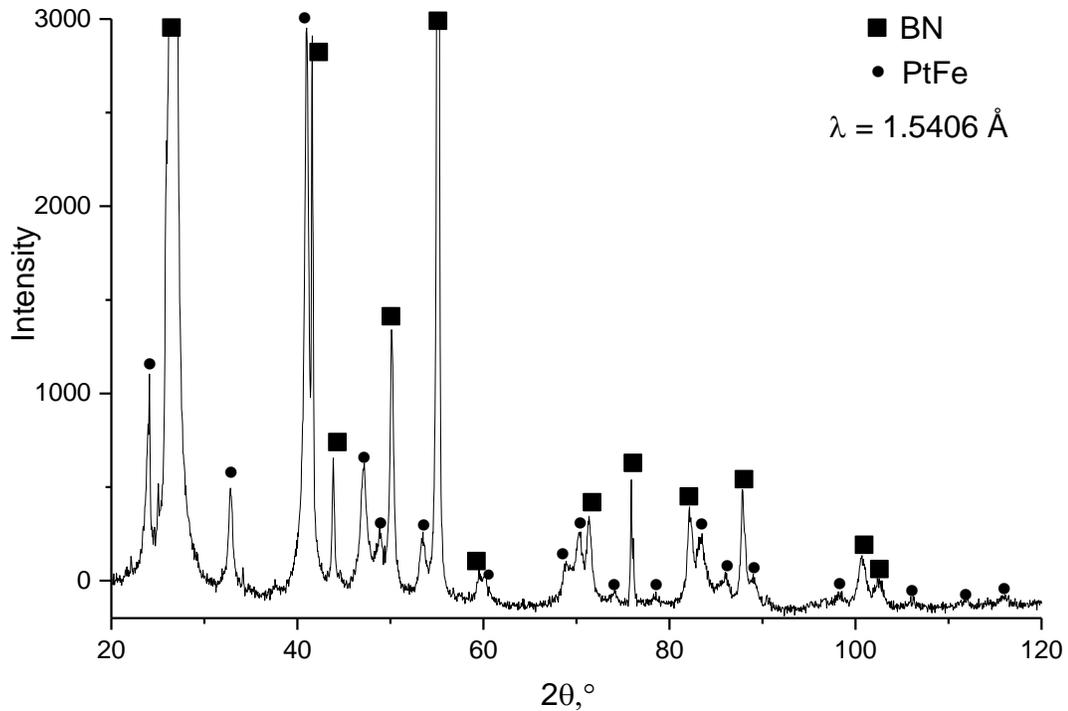


Рис. 3.27 – Фазовая диаграмма образца PtFe, выдержанного в 5% H₂/He при 400 °С.

Исходя из бинарной фазовой диаграммы Pt-Fe [112], при 400 °С интерметаллид с тетрагональной структурой PtFe может существовать в широком диапазоне соотношений Pt:Fe. В случае соотношения 1:2 образец должен представлять собой смесь двух нестехиометрических фаз со структурами Fe₃Pt и FePt, что не согласуется с результатами РФА. В то же время, для наночастиц кривые фазового равновесия могут отличаться от объемных фаз.

В работе [114] исследованы наночастицы Fe_xPt_{1-x} с различным соотношением железа и платины, полученные методом золь-гель и выдержанные 2 часа в аргоне

при температуре 700 °С. По данным РФА, частицы с соотношением Fe:Pt = 60:40 имели структуру, аналогичную FePt. Дифракционная картина, характерная для Fe₃Pt, отчетливо наблюдается лишь для частиц с Fe:Pt = 75:25 и выше. В частицах с Fe:Pt = 65:35, по составу наиболее близких к исследованным в нашей работе, единственная кристаллическая фаза изоструктурна PtFe, что согласуется с результатами моделирования EXAFS и данными РФА для нашего образца (рис. 3.27).

В то же время, в области пика (111) PtFe наблюдается широкое гало, соответствующее аморфной наноразмерной фазе, которая, по-видимому, и содержит избышек железа. Для нашего образца наблюдение этого гало затруднено из-за большой ширины пика (111) PtFe и присутствия в образце разбавителя (BN), пики которого перекрываются с пиками исследуемых фаз.

Таким образом, при термолизе комплекса *транс*-[PtPy₂(FcCOO)₂] до 400 °С в восстановительной среде в режиме *in situ* происходит образование биметаллического интерметаллида PtFe, что позволяет исследовать комплекс в качестве предшественника для получения нанесенных катализаторов.

3.6 Каталитические свойства ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II)

Последние несколько десятилетий производные бензила, известные как диарил-1,2-дикетоны, привлекают внимание исследователей благодаря своей роли в построении гетероциклов, а также широкому применению в производстве противоопухолевых средств, синтезе фармацевтических агентов и других органических молекул [115–118].

Существует несколько методов синтеза таких соединений, в частности, окисление алкинов до 1,2-дикетонов [118–120]. Известные методы окисления включают использование KMnO₄ [121], ДМСО в присутствии галогенидов железа,

марганца, никеля и меди [122], ДМСО в присутствии бромоводородной и муравьиной кислот [103], окисления молекулярным кислородом в присутствии галогенидов палладия(II) и меди(II) [123] и т.д. Хотя эти методы достаточно просты, они имеют ряд недостатков: использование токсичных реагентов, жесткие условия реакций, невозможность использования окислителей для синтеза гетероарильных производных [124].

Поэтому предпочтительным методом для получения производных бензила в настоящее время является окисление диарилалкинов. Методами ЯМР и электронной спектроскопии было доказано, что при использовании эффективной каталитической системы $\text{Pd}(\text{OOCMe})_2/\text{AlCl}_3$ [125] в реакционной смеси происходит образование новых гетерометаллических комплексов Pd-Al, содержащих мостиковые ацетатные группы.

В качестве катализаторов модельной реакции окисления дифенилацетилена были выбраны полученные в работе ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы палладия(II) и платины(II) *транс*- $[\text{M}(\text{L})_2(\text{OOCFc})_2]$, *транс*- $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOOCMe})_2]$ (M – Pt, Pd; L – Py, 2,6- Me_2Py , 3,4- Me_2Py , 3,5- Me_2Py , 3-Py(CH₂)₂OH), а также для сравнения были взяты ацетат палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$, ацетатный комплекс железа(III) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCMe})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OOCMe})$ и *транс*- $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{L})_2]$ (L – OOCMe^- , OOCFc^-).

Ожидалось, что комплексы проявят себя как катализаторы гомогенного окисления дифенилацетилена до 1,2-дифенилдикетона, однако наблюдали образование трех продуктов: 1,2-дифенилдикетона, 2,3-дифенилинденона, 5,10-дифенилдибензопенталена (схема 3.4).

Окисление проводили в ДМСО, добавляя 10 мол. % катализатора (табл. 2), при температуре 95 °С в течение длительного времени для обеспечения максимальной конверсии дифенилацетилена. ДМСО совместно с кислородом воздуха участвует в реакции в качестве окислителя. В реакционной смеси,

полученной при проведении реакции на воздухе, присутствуют продукты восстановления ДМСО – диметилдисульфид и диметилсульфид. Проведение реакции в инертной среде показало, что конверсия субстрата и выход продуктов снижаются.

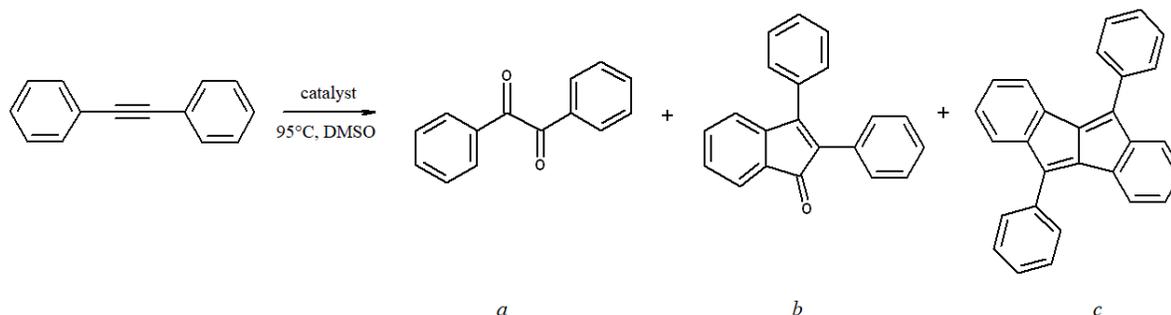


Схема 3.4 – Окисление дифенилацетилена в присутствии карбоксилатных комплексов Pd и Pt; *a* – 5,10-дифенилдибензо[а,е]пентален, *b* – 2,3-дифенил-1-инденон, *c* – 1,2-дифенилкетон

Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью тонкослойной (система толуол/гептан 1:1) и газовой хроматографии. Хроматограмма реакционной смеси содержит сигналы с временем удерживания 2.6 мин (5,10-дифенилдибензо[а,е]пентален), 11.9 мин (2,3-дифенил-1-инденон), 14.1 мин (дмсo), 26.7 мин (дифенилацетилен) и 33.4 мин (1,2-дифенилдикетон). На ТСХ продукты сравнивали с чистым 1,2-дифенилдикетоном. Разделение смеси и выделение продуктов реакции проводили при помощи колоночной хроматографии в системе толуол/гептан (1:50, 1:25, 1:10, 1:5, 1:1).

Ацетат палладия(II) $[Pd_3(OOCMe)_6]$ даже с добавкой 10 мол. % ацетатного комплекса железа $[Fe_3O(OOCMe)_6(H_2O)_3](OOCMe)$ не проявляет высокой активности в данной реакции – выход 1,2-дифенилдикетона не превышает 13 и 6 % соответственно. Комплекс железа(III) $[Fe_3O(OOCMe)_6(H_2O)_3](OOCMe)$ сам по себе не катализирует окисление.

Если оценивать каталитическую активность соединений по максимально достижимой конверсии субстрата, то она наибольшая для ацетатных комплексов палладия(II) с пиридином и его производными **1-5** и во всех случаях превышает

64 %. Однако образуются смеси трех возможных продуктов реакции. Комплекс *транс*-[Pd(3-*Py*(CH₂)₂OH)₂(OOCMe)₂] **5** показал наилучшие результаты: конверсия субстрата 89 %, выход основного продукта реакции – 1,2-дифенилдикетона – 59 %.

Таблица 3.3 – Окисление дифенилацетилен в присутствии моно- и гетерометаллических комплексов палладия и платины

№	Катализатор	Время нагрева, ч	Конверсия субстрата, %	Продукты (%)		
				кетон	инденон	пентален
	[Pd ₃ (OOCMe) ₆]	140	14	13	0	0
	[Fe ₃ O(OOCMe) ₆ (H ₂ O) ₃](OOCMe)	66	0	0	0	0
	[Pd ₃ (OOCMe) ₆] + [Fe ₃ O(OOCMe) ₆ (H ₂ O) ₃](OOCMe)	140	8	6	0	0
	<i>транс</i> -[Pd(<i>Py</i>) ₂ (OOCMe) ₂]	135	75	32	5	3
1	<i>транс</i> -[Pd(2,6- <i>Me</i> ₂ <i>Py</i>) ₂ (OOCMe) ₂]	66	75	35	10	8
2	<i>транс</i> -[Pd(3,4- <i>Me</i> ₂ <i>Py</i>) ₂ (OOCMe) ₂]	50	64	36	10	8
3	<i>транс</i> -[Pd(3,5- <i>Me</i> ₂ <i>Py</i>) ₂ (OOCMe) ₂]	160	72	57	8	5
4	<i>транс</i> -[Pd(2,4,6- <i>Me</i> ₃ <i>py</i>) ₂ (OOCMe) ₂]	135	75	26	+	+
5	<i>транс</i> -[Pd(3- <i>Py</i> (CH ₂) ₂ OH) ₂ (OOCMe) ₂]	160	89	59	+	+
	<i>транс</i> -[Pd(<i>Py</i>) ₂ (OOCFc) ₂]	нерастворим	0	0	0	0
9	<i>транс</i> -[Pd(2,6- <i>Me</i> ₂ <i>Py</i>) ₂ (OOCFc) ₂]	160	42	<1%	<1%	35
10	<i>транс</i> -[Pd(3,4- <i>Me</i> ₂ <i>Py</i>) ₂ (OOCFc) ₂]	120	52	<1%	<1%	46
11	<i>транс</i> -[Pd(3,5- <i>Me</i> ₂ <i>Py</i>) ₂ (OOCFc) ₂]	160	50	<1%	<1%	43
19	<i>транс</i> -[Pt(<i>Py</i>) ₂ (OOCFc) ₂]	70	27	12	–	21

Ацетатные комплексы палладия(II) обладают наибольшей активностью среди выбранных комплексов – конверсия субстрата во всех случаях превышает 64 %. Однако в этом случае происходит образование смеси трех возможных продуктов реакции: 1,2-дифенилдикетона, 2,3-дифенил-1-инденона и 5,10-дифенилдибензопенталена. Основной продукт реакции – 1,2-дифенилдикетон, наибольший выход которого соответствует также комплексу *транс*-[Pd(3-*Py*(CH₂)₂OH)₂(OOCMe)₂] (59 %).

На примере комплекса *транс*-[Pd(3,4-*Me*₂*Py*)₂(OOCMe)₂] показаны кривые зависимости выходов продуктов реакции от времени нагрева (рис. 3.28), которые характеризуются резким возрастанием (высокоскоростной этап реакции) с последующим выходом на плато (завершение реакции).

Попытки селективно получать 2,3-дифенил-1-инденон в этой реакции, добавляя бензил к исходным реагентам, не увенчались успехом.

Наличие в составе катализаторов ферроценкарбоксилат-ионов приводит к снижению конверсии субстрата, однако позволяет увеличить селективность реакции. В случае использования ферроценкарбоксилатов палладия(II) реакция протекает по пути C–H активации с образованием 5,10-дифенилдибензопенталена. Наибольшее значение конверсии (50 %) соответствует комплексу *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] **12**.

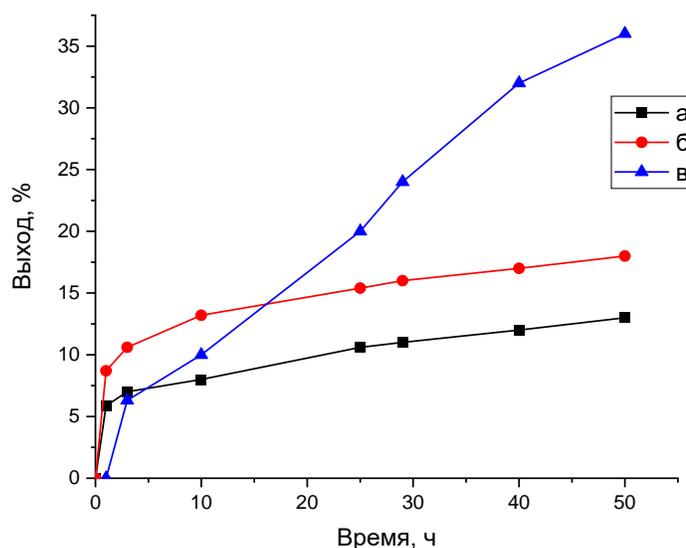


Рис. 3.28 – Кривые зависимости выходов продуктов реакции от времени нагрева в присутствии *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂]: а – 5,10-дибензопентален, б – 2,3-дифенилинденон, с – 1,2-дифенилдикетон

Комплекс *транс*-[Pd(Py)₂(OOCFc)₂] не катализирует реакцию, так как не растворяется в ДМСО даже при нагревании. Использование аналогичного платинового соединения *транс*-[PtPy₂(OOCFc)₂] **19** приводит к образованию смеси 1,2-дифенилдикетона и 5,10-дифенилдибензо[*a,e*]пенталена.

Кривые зависимости выхода продуктов реакции от времени нагрева в присутствии *транс*-[Pt(Py)₂(OOCFc)₂] (рис. 3.29) характеризуются наличием двух участков: высокоскоростного (резкое возрастание кривой) и завершения реакции (выход на плато).

Изучение скорости протекания реакции в присутствии комплексов *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂] **9**, *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] **10**,

транс-[Pt(Py)₂(OOCFc)₂] **19** показало, что реакция является сложной и проходит через несколько стадий. Порядок реакции варьируется от 1.17 (в присутствии *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂] **2**) и до 3.99 (в присутствии *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] **10**).

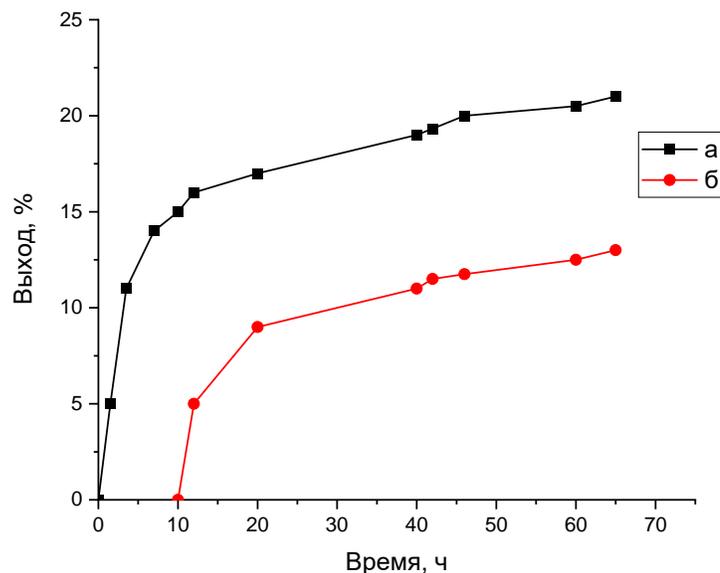


Рис. 3.29 – Кривые зависимости выходов продуктов реакции от времени нагрева в присутствии *транс*-[Pt(Py)₂(OOCFc)₂]: а – 5,10-дибензопентален, б – 1,2-дифенилдикетон

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия синтеза комплексов платины(II) и палладия(II) с металлоорганическими карбоксилатами на примере ферроценкарбоновой кислоты. Получены комплексы с варьируемым соотношением металлов разной химической природы – удобные предшественники гетерометаллических функциональных материалов. Впервые синтезированы и изучены совокупностью физико-химических методов 18 новых комплексных карбоксилатных соединения Pd(II) и Pt(II) с N-донорными лигандами. Структуры всех комплексов установлены методом РСА.

2. Показано, что возможны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) с N-донорными лигандами: взаимодействие ацетата палладия(II) с N-донорным лигандом с раскрытием ацетатных мостиков на первой стадии с последующим замещением ацетат-анионов на ферроценкарбоксилат-анионы или замещение ацетат-анионов с образованием ферроценкарбоксилата палладия на первой стадии синтеза и дальнейшее его взаимодействие с N-донорным лигандом. Для получения карбоксилатных комплексов платины(II) с пиридином, в отличие от комплексов палладия(II), предложен способ синтеза ионных комплексов платины $[PtPy_4](L)_2$ ($L - OOCMe^-$, $OOCFc^-$), содержащих катион тетрапиридинплатины(II) и анион соответствующего карбоксилата.

3. Обнаружено, что при взаимодействии ацетата палладия(II) с 2-хлорпиридином в зависимости от растворителя образуются два продукта: в ацетоне – мооядерный комплекс $[(2-ClPy)_2Pd(OOCMe)_2]$, в бензоле – трехъядерный комплекс $[{(Ph)Pd(2-ClPy)}_2(OOCMe)_4Pd]$. В формировании структуры последнего участвует не только исходный $[Pd_3(OOCMe)_6]$ и N-донорный лиганд, но и образующиеся из бензола фенильные группы, координирующиеся к двум из трех атомов палладия исходного трехъядерного ацетата палладия(II).

4. Показано, что термолиз комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$ в вакууме при 120°C сопровождается последовательным отщеплением сольватированных молекул MeCOOH и двух молекул пиридина с образованием *транс*- $[\text{PtPy}_2(\text{OOCFc})_2]$. Это свойство может быть использовано для получения молекулярных карбоксилатных комплексов Pt(II) с N-донорными лигандами *транс*-строения.

5. Установлена последовательность фазовых превращений биметаллического комплекса *транс*- $[\text{Pt}(\text{Py})_2(\text{OOCFc})_2]$, термическая обработка которого в восстановительной среде (H_2/He) приводит к образованию тетрагонального интерметаллида PtFe, предположительно, обогащенного железом.

6. Показано, что в модельной реакции окисления дифенилацетилена максимальная конверсия достигается в присутствии ацетатных комплексов Pd(II) с производными пиридина, при этом наблюдается образование смесей трех продуктов: 1,2-дифенилдикетона, 2,3-дифенилинденона, 5,10-дифенилдибензопенталена. Введение в состав комплексов ферроценкарбоксилатных лигандов позволяет селективно получать в этой реакции 5,10-дифенилдибензопентален.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2-clpy – 2-хлорпиридин

α -pic – α -пиколин

^tBu – тетрабутильная группа

Bipy – 2,2'-бипиридин

Et – этильная группа

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure, тонкая протяженная структура спектра рентгеновского поглощения

Fc – ферроценкарбоксилат

Me – метильная группа

Nphen – нитрофенантролин

Ph – фенильная группа

Phen – 1,10-фенантролин

Pyr – пиридин

XAFS – X-ray Absorption Fine Structure, тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure, околокраевая тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

ГХ – газовая хроматография

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ИК – инфракрасный

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТСХ – тонкослойная хроматография

УФ – ультрафиолет

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes A. E., Haque N., Northey S. A., Giddey S. Platinum Group Metals: A Review of Resources, Production and Usage with a Focus on Catalysts // Resources. – 2021. – Vol. 10. – No. 9. – P. 93.

2. Ashiq M., Danish M., Monsin M. A., Bari S., Mukhtar F. Chemistry of Platinum and Palladium Metal Complexes in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: A Mini Review // Int. J. Sci. – 2013. – vol. 7. – No. 1. – P. 50-61

3. 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 каталитических свойства // Российские нанотехнологии. – 2011. – Vol. 6. – No. 5-6. – P. 79-84.

4. Markov P. V., Bragina G. O., Rassolov A. V., Baeva G. N., Mashkovsky I. S., Murzin V., Zubavichus Y. V., Stakheev A. Y. Pd–Cu catalyst prepared from heterobimetallic PdCu₂(OAc)₆: an XRD-EXAFS study and activity/selectivity in the liquid-phase hydrogenation of a C≡C bond // Mendeleev Communications. – 2016. – vol. 26. – 6. – P. 502-504

5. Якушев И. А. Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) с N- и O-основаниями: диссертация на соискание степени кандидата наук. 2015. Москва. 111 стр.

6. Пасынский А. А., Шаповалов С. С., Скабицкий И. В., Тихонова О. Г. Гетерометаллические палладий-медный и палладий-никелевый пивалатномостиковые комплексы // Координационная Химия. – 2016. – Vol. 42. – No. 9. – P. 567-572.

7. Kozitsyna N. Y., Dolgushin F. M., Cherkashina N. V., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Nefedov S. E. Heterodimetallic PdII-based carboxylate-bridged complexes: Synthesis and structure of single-crystalline Pd^{II}–M (M=Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III},

Eu^{III}, Ce^{IV}) acetates // *Inorganica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 359. – No. 7. – P. 2072-2086.

8. Kozitsyna N. Y., Nefedov S. E., Yakushev I. A., Dobrokhotova Z. V., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Synthesis, crystal structure and thermal redox transformations of palladium(II)-alkaline earth tetraacetate-bridged lantern complexes Pd^{II}(μ-OOCMe)₄M^{II}(HOOCMe)₄ (M = Ca, Sr, Ba) // *Mendeleev Communications*. – 2007. – Vol. 17. – No. 5. – P. 261-263.

9. Kozitsyna N. Y., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Nefedov S. E. Palladium(II)–rare-earth metal(III) paddlewheel carboxylate complexes: Easy total acetate to pivalate metathesis // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – No. 1. – P. 172-180.

10. 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 // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Vol. 56. – No. 3. – P. 399-416.

11. Mashkovsky I. S., Baeva G. N., Stakheev A. Y., Vargaftik M. N., Kozitsyna N. Y., Moiseev I. I. Novel Pd–Zn/C catalyst for selective alkyne hydrogenation: Evidence for the formation of Pd–Zn bimetallic alloy particles // *Mendeleev Communications*. – 2014. – Vol. 24. – No. 6. – P. 355-357.

12. Марков П. В., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Ткаченко О. П., Машковский И. С., Якушев И. А., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd–In наночастиц: 1. Процесс формирования и структура // *Кинетика и катализ*. – 2016. – Vol. 57. – No. 5. – P. 621-628.

13. Stakheev A. Y., Smirnova N. S., Krivoruchenko D. S., Baeva G. N., Mashkovsky I. S., Yakushev I. A., Vargaftik M. N. Single-atom Pd sites on the surface of Pd–In nanoparticles supported on γ-Al₂O₃: a CO-DRIFTS study // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27. – No. 5. – P. 515-517.

14. Stolarov I. P., Yakushev I. A., Churakov A. V., Cherkashina N. V., Smirnova N. S., Khramov E. V., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Markov A. A., Klyagina A. P., Kornev A. B., Martynenko V., Gekhman A. E., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Heterometallic Palladium(II)-Indium(III) and -Gallium(III) Acetate-Bridged Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Performance in Homogeneous Alkyne and Alkene Hydrogenation // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – No. 18. – P. 11482-11491.

15. Smirnova N. S., Khramov E. V., Stolarov I. P., Yakushev I. A., Baeva G. N., Bragina G. O., Belova E., Ishchenko A. I., Popova A. S., Zubavichus Y. V., Vargaftik M. N., Stakheev A. Yu. Nanostructured PtZn intermetallic compound: Controlled formation from PtZn(CH₃COO)₄ molecular precursor and tests of catalytic properties // *Intermetallics*. – 2021. – Vol. 132. – P. 107160.

16. Grinberg V. A., Mayorova N. A., Pasynsky A. A., Shiryaev A. A., Vysotskii V. V., Stolarov I. P., Yakushev I. A., Cherkashina N. V., Vargaftik M. N., Zubavichus Y. V., Trigub A. L., Shiryaev A. A. Nanosized catalysts of oxygen reduction reaction prepared on the base of bimetallic cluster compounds // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 299. – P. 886-893.

17. Huang G. H., Li J., Huang J. J., Lin J. D., Chuang G. S. Cooperative Effect of Two Metals: CoPd(OAc)₄-Catalyzed C–H Amination and Aziridination // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – No. 18. – P. 5240-5243.

18. Skapski A. C., Smart M. L. The crystal structure of trimeric palladium(II) acetate // *Journal of the Chemical Society D Chemical Communications*. – 1970. – Vol. 11. – P. 658b-569.

19. Carole W. A., Colacot T. J. Understanding Palladium Acetate from a User Perspective // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – No. 23. – P. 7686-7695.

20. Stephenson T. A., Morehouse S. M., Powell A. R., Heffer J. P., Wilkinson G. 667. Carboxylates of palladium, platinum, and rhodium and their adducts // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965. – P. 3632.

21. Bakhmutov V. I., Berry J. F., Cotton F. A., Ibragimov S., Murillo C. A. Non-trivial behavior of palladium(II) acetate // *Dalton Transactions*. – 2005. – Vol. 11. – P. 1989.

22. Столяров И. П., Демина Л. И., Черкашина Н. В. Препаративный синтез ацетата палладия(II): реакции, промежуточные и побочные продукты // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Vol. 56. – No. 10. – P. 1611-1616.

23. Carole W. A., Bradley J., Sarwar M., Colacot T. J. Can Palladium Acetate Lose Its “Saltiness”? Catalytic Activities of the Impurities in Palladium Acetate // *Organic Letters*. – 2015. – Vol. 17. – No. 21. – P. 5472-5475.

24. Brandon R. W., Claridge D. V. Heteronuclear acetate-bridged complexes; reaction of palladium(II) acetate with bivalent metal acetates // *Chemical Communications (London)*. – 1968. – Vol. 12. – P. 677.

25. Balch A. L., Davis B. A., Fung E. Y., Olmstead M. M. Palladium-thallium interactions in dinuclear complexes with structural components that place the two metal centers in close proximity // *Inorganica Chimica Acta*. – 1993. – Vol. 212. – No. 1-2. – P. 149-156.

26. Adam S., Bauer A., Timpe O., Wild U., Mestl G., Bensch W., Schloegl R. The Origin of the Positive Effect of Cadmium Acetate on the Action of Supported Palladium Catalysts // *Chemistry – A European Journal*. – 1998. – Vol. 4. – No. 8. – P. 1458-1469.

27. Kozitsyna N. Y., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Nefedov S. E. The first heterodimetallic palladium–rare-earth metal complexes: synthesis and crystal structure // *Mendeleev Communications*. – 2005. – Vol. 15. – No. 6. – P. 223-224.

28. Марков П. В., Клягина А. П., Долин С. П., Ахмадуллина Н. С., Козицына Н. Ю., Черкашина Н. В., Неведов С. Е., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. О природе

химической связи в гетерометаллических комплексах палладия(II) с двухвалентными 3d-металлами // Журнал неорганической химии. – 2009. – Vol. 54. – No. 6. – P. 950-957.

29. Akhmadullina N. S., Cherkashina N. V., Kozitsyna N. Y., 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 // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 362. – No. 6. – P. 1943-1951.

30. Goel A. B. Homogeneous palladium catalyzed oxidations. Part II: Isolation of $K_2Pd(OAc)_4$ and its application in benzylic acyloxylation of alkyl aromatics // *Inorganica Chimica Acta*. – 1984. – Vol. 90. – No. 2. – P. L15-L17.

31. Kozitsyna N. Yu., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Vinylic, allylic and homoallylic oxidations of alkenes via π - and σ -organopalladium complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – Vol. 593-594. – P. 274-291.

32. Pandey R. N., Henry P. M. Interaction of Palladium(II) Acetate with Sodium and Lithium Acetate in Acetic Acid // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1974. – Vol. 52. – No. 8. – P. 1241-1247.

33. Kozitsyna N. Y., Klyagina A. P., Dobrokhotova Z. V., Velikodny Y. A., Kochubey D. I., Zyubina T. S., Gekhman A. E., Markov A. A., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Nefedov S. E. Novel heterometallic palladium–silver complex // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 370. – No. 1. – P. 382-387.

34. Bancroft D. P., Cotton F. A., Falvello L. R., Schwotzer W. Synthesis and characterization of trinuclear palladium carboxylate complexes // *Polyhedron*. – 1988. – Vol. 7. – No. 8. – P. 615-621.

35. Козицына Н. Ю., Мартенс М. В., Столяров И. П., Неведов С. Е., Варгафтик М. Н., Еременко И. Л., Моисеев И. И. Синтез и реакционная способность комплексов палладия с хиральными ацидо лигандами:

кристаллическая структура гексакис-[S(+)-2-метилбутиро]трипалладий(II) // Журнал неорганической химии. – 1999. – т. 44. – № 11. – С. 1915-1921

36. Бацанов А.С., Тимко Г.А., Стручков Ю.Т., Гербелеу Н.В., Индричан К. М., Попович Г. А. // Координационная химия. – 1989. – т. 15. – № 5 – С. 688

37. Stromnova T. A., Monakhov K. Yu., Cámpora J., Palma P., Carmona E., Alvarez E. Synthesis and solution behavior of the trinuclear palladium(II) unsaturated carboxylate complexes triangle-Pd₃[μ-O₂CC(R')=CHMe]₆ (R'=Me, H): X-ray structure of palladium(II) tiglate (R'=Me) // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 360. – No. 15. – P. 4111-4116.

38. Ефименко И. А., Подобедов Р. Е., Чураков А. В., Кузьмина Л. Г., Гарбузова И. А., Локшина Б. В., Максимов А. Л., Флид В. Р. Синтез и изучение строения бинарных карбоксилатных комплексов палладия с донорными и акцепторными заместителями в карбоксилатном лиганде. Кристаллическая структура Pd₃(μ-CH₂ClCO₂)₆•CH₂Cl₂, Pd₃(μ-C₆H₁₁CO₂)₆, and Pd₃(μ-CMe₃CO₂)₆ // Координационная Химия. – 2011. – Vol. 37. – No. 8. – P. 625-634.

39. Li B., Haitao Z., Huynh L., Diverchy C., Hermans S., Devillers M., Dikarev E. V. Bismuth–Palladium Heterometallic Carboxylate as a Single-Source Precursor for the Carbon-Supported Pd–Bi/C Catalysts // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48. – No. 13. – P. 6152-6158.

40. Шаповалов С. С., Гордиенко А. В., Пасынский А. А., Торубаев Ю. В., Скабицкий И. В., Александров Г. Г. Синтез и молекулярные структуры π-циклогескадиенилжелезодикарбонил-иодида, -трихлостаннида и трис(цимантренкарбоски)станнида // Координационная химия. – 2011. – Vol. 37. – No. 6. – P. 445-449.

41. Пасынский А. А., Шаповалов С. С. Роль внутри- и внешнесферных лигандов в пивалатных и цимантренилкарбоксилатных комплексах переходных металлов // Координационная химия. – 2016. – Vol. 42. – No. 9. – P. 532-542.

42. Якушев И. А., Дюжева М. А., Стеблецова И. А., Корнев А. Б., Черкашина Н. В., Варгафтик М. Н. Синтез и структура гетерометаллических комплексов палладия и железа // Координационная химия. – 2022. – Vol. 48. – No. 3. – P. 157-167.

43. Durand J., Milani B. The role of nitrogen-donor ligands in the palladium-catalyzed polyketones synthesis // Coordination Chemistry Reviews. – 2006. – Vol. 250. – No. 3-4. – P. 542-560.

44. Hermans S., Wenkin M., Devillers M. Carboxylate-type palladium(II) complexes as soluble precursors for the preparation of carbon-supported Pd/C catalysts // Journal of Molecular Catalysis A Chemical. – 1998. – Vol. 136. – No. 1. – P. 59-68.

45. Milani B., Alessio E., Mestroni G., Sommazzi A., Garbassi F., Ennio Z., Bresciani Pahor N., Randaccio L. Synthesis and characterization of monochelated carboxylatopalladium(II) complexes with nitrogen-donor chelating ligands. Crystal structures of diacetato(1,10-phenanthroline)- and diacetato(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)-palladium(II) // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. – 1994. – Vol. 13. – P. 1903.

46. Черкашина Н. В., Нефедов С. Е., Уварова М. А., Клягина А. П., Марков А. А., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Необычный сэндвичевый комплекс платины (II): катион $[Pt(phen)_2]^{2+}$ между двумя молекулами $Pt(phen)(OOCMe)_2$ // Журнал неорганической химии. – 2014. – Vol. 59. – No. 5. – P. 612-620.

47. Якушев И. А., Стеблецова И. А., Черкашина Н. В., Корнев А. В., Смирнова Н. С., Балакина А. А. Синтез и структурная характеристика диацетато-(5-нитро-1,10-фенатролин) палладия(II) // Журнал структурной химии. – 2021. – Vol. 62. – No. 9. – P. 1508-1512.

48. Якушев И. А., Сосунов Е. А., Макаревич Ю. Е., Максимова А. Д., Нестеренко М. Ю., Варгафтик М. Н. Синтез и структура линейного биметаллического ацетатно-фенантролинового координационного полимера на

основе палладия (II) и никеля(II) с соотношением металлов 2:1 // Журнал структурной химии. – 2022. – Vol. 63. – No. 12. – P. 103431.

49. Vargaftik M. Y., Moiseev I. I., Nefedov S. E. Unexpected metal site selectivity of 1,10-phenanthroline coordination to heterodimetallic PdII–CoII lantern complex // *Inorganic Chemistry Communication*. – 2006. – Vol. 9. – No. 7. – P. 755-757.

50. Макаревич Ю. Е., Огаркова Н. К., Сосунов Е. А., Сулимова О. В., Скабицкий И. В., Попова А. С., Панина М. В., Нестеренко М. Ю., Варгафтик М. Н., Якушев И. А. Синтез и структура циклометаллированных биядерных комплексов палладия с мостиковыми карбоксилатными лигандами // Журнал неорганической химии. – 2023. – Vol. 68. – No. 9. – P. 1244-1254.

51. Nefedov S. E., Perova E. V., Yakushev I. A., Kozitsyna N. Y., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Competition between 3d metals(II) and palladium(II) in the reaction of heterobimetallic complexes Pd(μ -OOCMe)₄M(OH₂) (M = Ni, Co, Mn) with azobenzene // *Inorganic Chemistry Communication*. – 2009. – Vol. 12. – No. 6. – P. 454-456.

52. Qin Q., Zou B. Q., Tan M., Luo D., Wang Z., Wang S., Liu Y. High in vitro anticancer activity of a dinuclear palladium(II) complex with a 2-phenylpyridine ligand // *Inorganic Chemistry Communication*. – 2018. – Vol. 96. – P. 106-110.

53. Bercaw J. E., Durrell A. C., Gray H. B., Green J. C., Hazari N., Labinger J. A., Winkler J. R. Electronic Structures of PdII Dimers // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – No. 4. – P. 1801-1810.

54. Janjić G. V., Petrović P. V., Ninković D. B., Zarić S. D. Geometries of stacking interactions between phenanthroline ligands in crystal structures of square-planar metal complexes // *Journal of Molecular Modeling*. 2010. – Vol. 17. – No. 8. – P. 2083-2092.

55. Halligudi S., Bhatt K., Khan N. H., Kurashy R. I., Venkatsubramanian K. Synthesis, structural characterization and catalytic carbonylation of nitrobenzene and

amines by mononuclear palladium(II) complexes containing substituted pyridine ligands // *Polyhedron*. – 1996. – Vol. 15. – No. 12. – P. 2093-2101.

56. Yakushev I. A., Stolarov I. P., Cherkashina N. V., Churakov A. V., Zubavichus Y. V., Markov A. A., Gekhman A. E., Vargaftik M. N. Two routes to platinum-based carboxylate-bridged heterometallics // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – Vol. 508. – P. 119631.

57. Markov A. A., Yakushev I. A., Churakov A. V., Khrustalev V. N., Cherkashina N. V., Stolarov I. P., Gekhman A. E., Vargaftik M. N. Structure and quantum chemical study of crystalline platinum(II) acetate // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – No. 5. – P. 489-491.

58. De C T Carrondo M. A. A. F., Skapski A. C. X-Ray crystal structure of tetrameric platinum(II) acetate: a square-cluster complex with short Pt–Pt bonds and octahedral co-ordination geometry // *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*. – 1976. – Vol. 11. – P. 410-411.

59. Basato M., Biffis A., Martinati G., Tubaro C., Venzo A., Ganis P., Benetollo F. Reaction of platinum acetate with phosphines and molecular structure of *trans*-[Pt(OAc)₂(PPh₃)₂] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 355. – P. 399-403.

60. Carrondo M. A. A. F. D. C. T., Skapski A. C. A square-cluster platinum complex with short metal–metal bonds: X-ray crystal structure of the tetragonal form of cyclo-tetrakis[di- μ -acetato-platinum (II)] // *Acta Crystallographica Section B*. – 1978. – Vol. 34. – No. 6. – P. 1857-1862.

61. Dahl E. W., Baddour F. G., Fiedler S. R., Hoffert W. A., Shores M. P., Yee G. T., Djukic J., Bacon J. W., Rheingold A. L., Doerrer L. H. Antiferromagnetic coupling across a tetrametallic unit through noncovalent interactions // *Chemical Science*. – 2012. – Vol. 3. – No. 2. – P. 602-609.

62. Cherkashina N. V., Kochubey D. I., Kanazhevskiy V. V., Zaikovskii V. I., Ivanov V. V., Markov A. A., Klyagina A. P., Dobrokhotova Z. V., Kozitsyna N. Y.,

Baranovsky I. B., Ellert O. G., Efimov N. N., Nefedov S. E., Novotortsev V. M., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Platinum Acetate Blue: Synthesis and Characterization // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – No. 16. – P. 8397-8406.

63. Fukin G. K., Kozitsyna N. Y., Cherkashina N. V., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Nefedov S. E. A heterodimetallic platinum–cobalt carboxylate complex $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu, \eta^2\text{-OOCMe}_3)_4(\text{OOCMe}_3)_2(\text{OH})_2(\text{HOOCMe}_3)_4$: Synthesis and structure // *Inorganic Chemistry Communication*. – 2006. – Vol. 9. – No. 10. – P. 1026-1028.

64. Stolarov I. P., Yakushev I. A., Dorovatovskii P. V., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Vargaftik M. N. First platinum(II)–alkaline-earth acetate-bridged complexes $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{OAc})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{AcOH})_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // *Mendeleev Communications*. – 2018. – Vol. 28. – No. 2. – P. 200-201.

65. Столяров И. П., Черкашина Н. В., Якушев И. А., Чураков А. В., Корнев А. В., Фатюшина Е. В. Новые гетерометаллические карбоксилатные комплексы платины и железа, исходные соединения для получения наноразмерных интерметаллидов PtFe // *Журнал неорганической химии*. – 2020. – Vol. 65. – No. 4. – P. 487-494.

66. Черкашина Н. В., Чураков А. В., Якушев И. А., Столяров И. П., Хрусталеv В. Н., Храмов Е. В., Марков А. А., Смирнова Н. С., Зубавичус Я. В., Дороватовский П. В., Доброхотова Ж. В., Илюхин А. Б., Варгафтик М. Н. Первый гетерометаллический ацетат-мостиковый комплекс Pt(II)–Pd(II): синтез, структура и формирование биметаллических наночастиц PtPd₂ // *Координационная химия*. – 2019. – Vol. 45. – No. 4. – P. 197-210.

67. Cherkashina N. V., Kozitsyna N. Y., Aleksandrov G. G., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Synthesis and structure of the first platinum(II) pivalato complexes // *Mendeleev Communications*. – 2002. – Vol. 12. – No. 2. – P. 49-50.

68. Tanaka S., Mashima K. Interaction of ferrocene moieties across a square Pt₄ unit: synthesis, characterization, and electrochemical properties of carboxylate-bridged

bimetallic Pt₄Fe(n) (n = 2, 3, and 4) complexes. // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – No. 22. – P. 11384-11393.

69. Храмов Е. В. Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия: диссертация на соискание степени кандидата наук. ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва. 2018. 128 стр.

70. Tkachenko O. P., Stakheev A. Yu., Kustov L. M., Mashkovsky I. V., van den Berg M., Grünert W., Kozitsyna N. Y., Dobrokhotova Z. V., Zhilov V. I., Nefedov S. E., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. An easy way to Pd–Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic Pd(μ -OOCMe)₄Zn(OH₂) complex as evidenced by XAFS and XRD // *Catalysis Letters*. – 2006. – Vol. 112. – No. 3-4. – P. 155-161.

71. Козицына Н. Ю., Неведов 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 // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Vol. 3. – No. 3-4. – P. 100-114.

72. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 115. – No. 1. – P. 28-126.

73. Sinfelt J. H. Catalysis by alloys and bimetallic clusters // *Accounts of Chemical Research*. – 1977. – Vol. 10. – No. 1. – P. 15-20.

74. Sinfelt J. H., Barnett A. E., Dembinski G. W. Isomerization process utilizing a gold-palladium alloy in the catalyst: pat. US3442973A USA. 1969

75. Zhang X., Xu H., Liu X., Phillips D. L., Zhao C. Mechanistic Insight into the Intramolecular Benzylic C–H Nitrene Insertion Catalyzed by Bimetallic Paddlewheel Complexes: Influence of the Metal Centers. // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – No. 21. – P. 7288-7297.

76. Mayorova N. A., Modestov A. D., Grinberg V. A., Shiryaev A. A., Shapovalov S. S., Stolyarov I. P. Nanoscale catalyst based on a heterometallic carboxylate complex of platinum and iron for hydrogen-air fuel cells // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 259. – P. 123968.

77. Марков П. В., Брагина Г.О., Баева Г. Н., Ткаченко О. П., Машковский И. С., Якушев И. А., Козицына Н. Ю., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Pd-Cu катализаторы из ацетатных комплексов в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена // *Кинетика и катализ*. – 2015. – Vol. 56. – No. 5. – P. 599-605.

78. Lebarbier V. M., Dagle R., Kovarik L., Lizarazo Adarme J. A., King D. L., Palo D. R. Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Science and Technology*. – 2012. – Vol. 2. – No. 10. – P. 2116.

79. Sá S., Silva H., Brandão L., Sousa J. M., Mendes A. Catalysts for methanol steam reforming – A review // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 99. – No. 1-2. – P. 43-57.

80. Chistyakov A. V., Murzin V. Y., Gubanov M. A. Pd-Zn Containing Catalysts for Ethanol Conversion Towards Hydrocarbons. // *Chemical Engineering Transactions*. – 2013. – vol. 32. – P. 619-624

81. Mashkovsky I. S., Markov P. V., Bragina G. O., Baeva G. N., Rassolov A. V., Yakushev I. A., Vargaftik M. N., Stakheev A. Yu. Highly-ordered pdin intermetallic nanostructures obtained from heterobimetallic acetate complex: Formation and catalytic properties in diphenylacetylene hydrogenation // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8. – No. 10. – P. 769.

82. Марков П. В., Брагина Г.О., Баева Г. Н., Ткаченко О. П., Машковский И. С., Якушев И. А., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd–In наночастиц: 2. Каталитические свойства // *Кинетика и катализ*. – 2016. – Vol. 57. – No. 5. – P. 629-635.

83. Blum J., Gelman F., Abu-Reziq R., Miloslavski I., Schumann H., Avnir D. Sol-gel entrapped heteronuclear transition metal catalysts // *Polyhedron*. – 2000. – Vol. 19. – No. 5. – P. 509-512.

84. Fukuoka A., Kimura T., Kosugi N., Kuroda H., Minai Y., Sakai Y., Tominaga T., Ichikawa M. Bimetallic promotion of alcohol production in CO hydrogenation and olefin hydroformylation on RhFe, PtFe, PdFe, and IrFe cluster-derived catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1990. – Vol. 126. – No. 2. – P. 434-450.

85. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition. D.D. Perrin and W. L. F. Armarego. Pergamon Press, Oxford, 1988, 392 pp.

86. Kauffman G. B., Thompson R. J. *Cis-* and *trans-*Dichloro(dipyridine)platinum(II) // *Inorganic Syntheses*. – 1963. – P. 249-253.

87. Kabsch W. XDS // *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* – 2010. – Vol. 66. – № Pt 2. – P. 125–132

88. Bruker AXS Inc. APEX3. Bruker AXS Inc., 2016.

89. Sheldrick G. M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8.

90. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3–8.

91. Dolomanov O. V. et al. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42. – № 2. – P. 339–341.

92. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiat.* – 2005. – Vol. 12. – № 4. – P. 537–541.

93. Newville M. *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting // *J. Synchrotron Radiat.* – 2001. – Vol. 8. – № 2. – P. 322–324.

94. Halligudi S., Bhatt K., Khan N. H., Kurashy R. I., Venkatsubramanian K. Synthesis, structural characterization and catalytic carbonylation of nitrobenzene and

amines by mononuclear palladium(II) complexes containing substituted pyridine ligands // *Polyhedron*. – 1996. – Vol. 15. – No. 12. – P. 2093-2101.

95. Стоянов Е. С. ИК спектроскопическое исследование строения ацетата палладия(II) в хлороформе, уксусной кислоте и в их смесях в объеме растворов и в приповерхностных слоях жидкость-твердая фаза // *Журнал структурной химии*. – 2000. – Vol. 41. – No. 3. – P. 540-546.

96. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68. – No. 3. – P. 441-451.

97. Mantina M., Chamberlin A. C., Valero R., Cramer C. S., Truhlar D. G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 113. – No. 19. – P. 5806-5812.

98. Adonin S. A., Bondarenko M. A., Novikov A. S., Sokolov M. N. Halogen Bonding in Isostructural Co(II) Complexes with 2-Halopyridines // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10. – No. 4. – p. 289.

99. Fairlamb I. J. Redox-Active NO(x) Ligands in Palladium-Mediated Processes. // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – No. 36. – P. 10415-10427.

100. Якушев И. А., Дюжева М. А., Черкашина Н. В., Корнев А. В., Смирнова Н. С., Варгафтик М. Н. Синтез и кристаллическая структура пятиядерного гетерометаллического ацетатного комплекса Pd(II) с La(III) // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Vol. 62. – No. 10. – P. 1616-1620.

101. Ukhin L. Yu., Dolgoplova N. A., Kuz'mina L. G., Struchkov Y. T. Formation of trinuclear complexes with bisacyl- π -allyl ligands from palladium acetate and pyrylium salts // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1981. – Vol. 210. – No. 2. P. 263-272.

102. Stromnova T. A., Dayneko M. V., Churakov A. V., Kuz'mina L. G., Cámpora J., Palma P., Carmona E. Trinuclear palladium complexes containing terminal nitrosyl

ligands: Behavior in solid state and in solution. X-ray structures of $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCX}_3)_4(\eta^2\text{-ArH})_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$; $\text{ArH} = \text{toluene or benzene}$) // *Inorganica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 359. – No. 5. – P. 1613-1618.

103. Png Z. M., Cabrera-Pardo J. R., Peiró Cadahía J., Gaunt M. J. Diastereoselective C–H carbonylative annulation of aliphatic amines: a rapid route to functionalized γ -lactams // *Chemical Science*. – 2018. – Vol. 9. – No. 39. – P. 7628-7633.

104. Пасынский А. А., Шаповалов С. С., Гордиенко А. В., Скабицкий И. В. Цимантренилкарбоксилатные комплексы двухвалентных никеля и кобальта // *Координационная химия*. – 2011. – Vol. 37. – No. 2. – P. 129-133.

105. Pasynskii A. A., Shapovalov S. S., Gordienko A. V., Razuvaev D. I., Skabitsky I. V., Aleksandrov G., Dobrohotova Z. W., Bogomyakov A. S. Dimeric "paddle-wheel" cyanantrenylcarboxylates of copper (II) // *Inorganica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 384. – P. 18-22.

106. Mereacre V., Nakano M., Gomez Segura J., Imaz I., Sporer C., Wurst K., Veciana J., Turta C., Ruiz Molina D., Jaitner P. A New Hexaferrocene Complex with a $[\text{M}_3(\mu^3\text{-O})]^{7+}$ Core // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45. – No. 26. – P. 10443-10445.

107. Boyd D., Cao Z., Song Y. S., Wang T., Fanwick P. E., Crutchley R. J., Ren T. Diruthenium Compounds Bearing Equatorial Fc-containing Ligands: Synthesis and Electronic Structure // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – No. 24. – P. 11525-11531.

108. Jordanovska V., Aleksovska S. Thermal decomposition of the complexes of some metal oxalates with pyridine // *Maced. Acad. Sci. Arts Contrib. Sect. Math. Tech. Sci.* – 1988. – vol. 9. – P. 65–71

109. Wegener E. C., Bukowski B. C., Yang D., Wu Z., Kropf A. J., Delgass W. N., Greeley J., Zhang G., Miller R. T. Intermetallic Compounds as an Alternative to Single-atom Alloy Catalysts: Geometric and Electronic Structures from Advanced X-ray

Spectroscopies and Computational Studies // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 12. – No. 5. – P. 1325-1333.

110. Cao L., Liu W., Luo Q., Yin R., Wang B., Weissenrieder J., Soldemo M., Yan H., Lin Y., Zhihu S., Ma C., Zhang W., Chen S., Wang H., Guan Q., Yao T., Wei S., Yang J., Lu J. Atomically dispersed iron hydroxide anchored on Pt for preferential oxidation of CO in H₂ // Nature. – 2019. – Vol. 565. – No. 7741. – P. 631-635.

111. Shesterkina A. A., Kirichenko O. A., Shuvalova E. V., Kapustin G., Kazansky V. B., Kustov L. N. Influence of the electronic state of the metals in Fe–Pt/SiO₂ catalysts on the performance of hydrogenation of phenylacetylene // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – No. 6. – P. 666-668.

112. Wen Z., Wang Y., Wang C., Jiang M., Li H., Ren Y., Qin G. Redetermination of the Fe–Pt phase diagram by using diffusion couple technique combined with key alloys // International Journal of Materials Research. – 2022. – Vol. 113. – No. 5. – P. 428-439.

113. von Goldbeck O.K. IRON – Binary Phase Diagrams. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982.

114. Liu Y., Jiang Y., Zhang X., Wang Y., Zhang Y., Liu H., Zhai H., Yang J., Yan Y. Structural and magnetic properties of the ordered FePt₃, FePt and Fe₃Pt nanoparticles // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – Vol. 209. – P. 69-73.

115. Wadkins R. M., Hyatt J. L., Xin W., Yoon K. J. P., Wierdl M., Edwards C. C., Morton C. L., Obenauer J. C., Damodaran K., Beroza P., Danks M. K., Potter P. M. Identification and Characterization of Novel Benzil (Diphenylethane-1,2-dione) Analogues as Inhibitors of Mammalian Carboxylesterases // Journal of Medicinal Chemistry. – 2005. – Vol. 48. – No. 8. – P. 2906-2915.

116. Mahabusarakam W. A benzil and isoflavone derivatives from *Derris scandens* Benth. // Phytochemistry. – 2004. – Vol. 65. – No. 8. – P. 1185-1191.

117. Al-kahraman Y. M. S. A., Yasinzai M., Singh G. S. Evaluation of some classical hydrazones of ketones and 1,2-diketones as antileishmanial, antibacterial and antifungal agents // *Arch. Pharm. Res.* – 2012. – Vol. 35. – № 6. – P. 1009–1013

118. Alami M., Hamzé A., Provot O. Synthesis of Substituted Benzils from Diarylalkyne Oxidation // *Synthesis.* – 2016. – Vol. 49. – No. 03. – P. 504-525.

119. Gao A., Yang F., Ji L., Wu Y. Pd/Cu-catalyzed oxidation of alkynes into 1,2-diketones using DMSO as the oxidant // *Tetrahedron.* – 2012. – Vol. 68. – No. 25. – P. 4950-4954.

120. Zhu X., Li P., Shi Q., Yu W. Thiyl radical catalyzed oxidation of diarylalkynes to α -diketones by molecular oxygen under visible-light irradiation // *Green Chemistry.* – 2016. – Vol. 18. – No. 23. – P. 6373-6379.

121. Deng X., Mani N. S. An efficient route to 4-aryl-5-pyrimidinylimidazoles via sequential functionalization of 2,4-dichloropyrimidine // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8. – № 2. – P. 269–272.

122. Giraud A., Provot O., Peyrat J., Alami M., Brion J. D. Microwave-assisted efficient synthesis of 1,2-diaryldiketones: a novel oxidation reaction of diarylalkynes with DMSO promoted by FeBr_3 // *Tetrahedron.* – 2006. – Vol. 62. – No. 33. – P. 7667-7673.

123. Ren W., Xia Y., Ji S., Zhang Y., Wan X., Zhao J. Wacker-Type Oxidation of Alkynes into 1,2-Diketones Using Molecular Oxygen // *Organic Letters.* – 2009. – Vol. 11. – No. 8. – P. 1841-1844.

124. Chandrasekhar S., Reddy N. K., Kumar V. P. Oxidation of alkynes using $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ in PEG as a recyclable catalytic system: one-pot synthesis of quinoxalines // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51. – № 28. – P. 3623–3625.

125. Xue J., Zeng M., Hou X., Chen Z., Yin G. Catalytic Oxidation of Alkynes into 1,2-Diketone Derivatives by Using a PdII /Lewis-Acid Catalyst // *Asian Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – Vol. 7. – No. 1. – P. 212-219.

ПРИЛОЖЕНИЕ

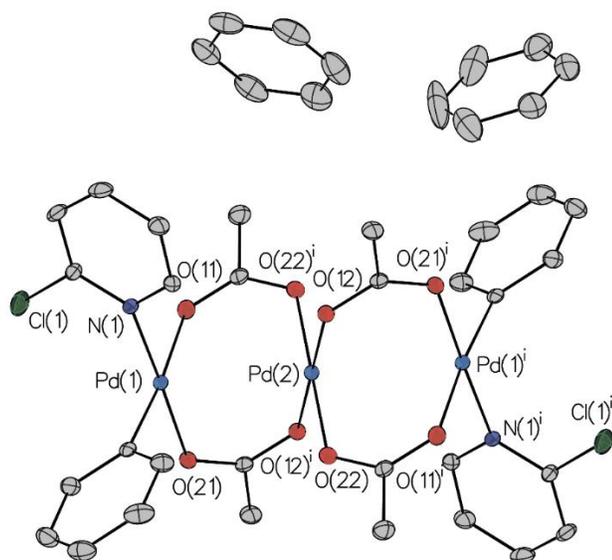


Рис. – Молекулярная структура комплекса $[\{(Ph)Pd(2-Clpy)}_2Pd(OOCMe)_4] \cdot 3C_6H_6$. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30 %. Атомы водорода и часть молекул бензола не показаны для ясности.

Таблица – Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов **1-6**

Параметр	1	2	3	4	5	6
Эмпирическая формула	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pd	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ Pd	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₆ Pd	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd
Формульная масса	438.79	438.79	438.79	466.84	470.79	451.57
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.33 × 0.25 × 0.18	0.21 × 0.15 × 0.10	0.24 × 0.15 × 0.08	0.25 × 0.18 × 0.07	0.25 × 0.18 × 0.07	0.17 × 0.12 × 0.06
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.74500	0.71073	0.71073	0.74503
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	8.367(2)	7.2081(2)	7.7615(18)	15.5896(9)	7.3209(5)	8.5239(13)
<i>b</i> , Å	8.394(3)	7.6808(2)	8.0376(11)	8.2635(5)	8.0608(6)	15.3012(12)
<i>c</i> , Å	8.473(3)	9.2124(3)	8.4237(10)	15.9179(9)	9.0983(6)	12.6511(17)
α , град.	89.949(8)	75.916(1)	78.501(3)	90	88.429(3)	90
β , град.	61.222(7)	67.741(1)	67.228(6)	90	76.076(3)	91.609(16)
γ , град.	61.222(7)	85.735(1)	69.885(8)	90	64.228(2)	90
<i>V</i> , Å ³	448.8(2)	457.75(2)	453.65(14)	2050.6(2)	467.46(6)	1649.4(4)
<i>Z</i>	1	1	1	4	1	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.623	1.592	1.606	1.512	1.672	1.819
μ , мм ⁻¹	1.059	1.038	1.179	0.932	1.030	1.657
<i>F</i> (000)	224	224	224	960	240	896
θ_{min} – θ_{max} , град.	2.820 – 30.701	3.054 – 30.657	2.757 – 31.094	2.559 – 30.515	2.315 – 30.581	2.190 – 28.648
Интервалы индексов отражения	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Измерено отражений	6813	7762	8926	32447	7369	14301
Независимых отражений	2752 (<i>R</i> _{int} = 0.0170)	2816 (<i>R</i> _{int} = 0.0204)	2535 (<i>R</i> _{int} = 0.0297)	3128 (<i>R</i> _{int} = 0.0471)	2861 (<i>R</i> _{int} = 0.0241)	3609 (<i>R</i> _{int} = 0.0820)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2744	2802	2547	3127	2881	3674
Отражения/ограничения/параметры	2752/0/118	2816/0/118	2535/0/119	3128/0/198	2861/0/128	3609/0/224
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0156/0.0414	0.0172/0.0423	0.0270/0.0644	0.0255/0.0534	0.0234/0.0591	0.0592/0.1431
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.0157/0.0415	0.0174/0.0424	0.0273/0.0645	0.0472/0.0601	0.0237/0.0593	0.1076/0.1691
GOOF, <i>F</i> ²	1.136	1.110	1.083	1.037	1.105	1.020
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5799/0.6478	0.6866/0.7461	0.939/0.969	0.818/0.937	0.841/0.911	0.788/0.905
$\Delta\rho_{max}$ / $\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	0.549/-0.664	0.457/-0.676	-0.777/0.607	-0.707/0.377	-1.008/1.138	-0.784/2.479

Таблица – Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов 7-12

Параметр	7	8	9	10	11	12
Эмпирическая формула	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₈ Pd ₃	C ₄₈ H ₄₈ Cl ₂ N ₂ O ₈ Pd ₃	C ₃₆ H ₃₆ Fe ₂ N ₂ O ₄ Pd	C ₃₆ H ₃₆ Fe ₂ N ₂ O ₄ Pd	C ₄₀ H ₅₂ Fe ₂ N ₂ O ₆ Pd	C ₅₈ H ₅₆ Fe ₄ N ₂ O ₈ Pd
Формульная масса	936.66	1170.98	778.77	778.77	870.90	1238.84
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.08 × 0.03 × 0.02	0.10 × 0.08 × 0.02	0.24 × 0.23 × 0.05	0.06 × 0.04 × 0.02	0.070 × 0.05 × 0.04	0.12 × 0.06 × 0.03
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.74500	0.74503	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	13.6466(11)	29.5457(11)	9.8707(2)	5.9190(17)	12.261(3)	7.2813(10)
<i>b</i> , Å	8.4186(6)	11.0552(4)	11.0262(2)	8.7586(11)	16.450(2)	11.3579(14)
<i>c</i> , Å	14.5064(12)	17.6395(7)	14.3690(4)	15.725(5)	19.504(13)	16.073(2)
α , град.	90	90	90	105.717(3)	90	107.957(5)
β , град.	98.257(2)	124.8990(12)	100.8298(11)	94.526(15)	106.643(19)	98.944(4)
γ , град.	90	90	90	97.137(7)	90	93.565(4)
<i>V</i> , Å ³	1649.3(2)	4725.5(3)	1536.02(6)	773.2(3)	3769.0(13)	1240.5(3)
<i>Z</i>	4	4	2	1	4	1
Плотность (выч.), г/см ³	1.886	1.646	1.684	1.672	1.535	1.658
μ , мм ⁻¹	1.831	1.297	1.555	1.743	1.445	1.557
<i>F</i> (000)	920	2344	792	396	1792	632
θ_{min} – θ_{max} , град.	1.916 to 25.027	2.025 to 30.568	2.314 – 30.604	1.420 – 27.090	1.729 to 31.123	1.898 to 25.095
Интервалы индексов отражения	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-42 ≤ <i>h</i> ≤ 42, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 2, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измерено отражений	16016	37356	25123	11606	68710	12977
Независимых отражений	2897 (R(int) = 0.0985)	7239 (R(int) = 0.0643)	4733 (R _{int} = 0.0286)	2959 (R _{int} = 0.1010)	10572 (R _{int} = 0.0633)	12977 (R(int) = ?)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2898	7254	4362	2051		4421
Отражения/ограничения/параметры	2897/0/207	7239/0/289	4733/0/207	2959/0/207	10512/2/473	12977/0/337
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0437/0.0820	0.0384/0.0752	0.0257/0.0668	0.0563/0.1331	0.0500/0.1153	0.0749/0.1568
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.0763/0.0908	0.0639/0.0858	0.0288/0.0686	0.0931/0.1527	0.0701/0.1269	0.1286/0.1838
GOOF, <i>F</i> ²	1.005	1.026	1.078	1.018	1.030	1.023
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.947/0.973	0.883/0.974	0.6619/0.7461	0.001/1.000	0.001/1.000	0.894/0.954
$\Delta\rho_{max}$ / $\Delta\rho_{min}$, e·Å ⁻³	-0.750/1.114	-1.114/1.107	0.573/-0.990	1.010/-0.955	-1.255/0.977	-1.504/-1.263

Таблица – Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов 13-19

Параметр	13	14	15	16	17	18	19
Эмпирическая формула	C ₆₆ H ₅₄ Fe ₆ O ₁₂ Pd ₃	C ₃₈ H ₄₀ Fe ₂ N ₂ O ₄ Pd	C ₂₄ H ₃₈ N ₄ O ₁₀ Pt	C ₃₃ H ₄₄ FeN ₄ O ₁₀ Pt	C ₄₆ H ₄₆ Fe ₂ N ₄ O ₈ Pt	C ₆₄ H ₅₈ Fe ₄ N ₄ O ₈ Pt	C ₃₂ H ₂₈ Fe ₂ N ₂ O ₄ Pt
Формульная масса	1693.39	806.82	737.67	907.66	1089.66	1429.63	811.35
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Размеры кристалла, мм	0.08 × 0.07 × 0.04	0.19 × 0.17 × 0.02	0.13 × 0.09 × 0.07	0.09 × 0.06 × 0.03	0.45 × 0.23 × 0.20	0.60 × 0.45 × 0.45	0.12 × 0.06 × 0.01
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.74500	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Орторомбическая	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	14.9119(8)	8.2306(3)	8.6555(10)	8.9771(3)	9.2623(4)	8.8672(5)	6.0077(6)
<i>b</i> , Å	24.9726(13)	13.4274(5)	8.8755(6)	23.0823(7)	8.7965(4)	9.0385(5)	7.8469(8)
<i>c</i> , Å	30.7439(15)	16.3583(6)	10.2893(12)	17.3209(5)	26.4081(13)	34.3300(17)	15.6354(16)
α , град.	90	110.7707(15)	102.117(19)	90	90	90	76.863(5)
β , град.	90	91.7950(17)	109.968(7)	101.5124(10)	97.0517(17)	90.7769(18)	81.194(5)
γ , град.	90	92.4760(17)	91.651(4)	90	90	90	84.290(5)
<i>V</i> , Å ³	11448.7(10)	1686.66(11)	722.02(14)	3516.89(19)	2135.35(17)	2751.2(3)	707.73(13)
<i>Z</i>	8	2	1	4	2	2	1
Плотность (выч.), г/см ³	1.965	1.589	1.697	1.714	1.695	1.726	1.904
μ , мм ⁻¹	2.460	1.420	5.519	4.447	3.997	3.625	5.982
<i>F</i> (000)	6720	824	368	1816	1088	1432	396
θ_{min} – θ_{max} , град.	3.52 – 54.29	1.695 – 26.405	2.640 – 31.009	2.134 – 30.569	2.442 – 30.508	2.297 – 28.696	2.672 – 30.473
Интервалы индексов отражения	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -46 ≤ <i>l</i> ≤ 46	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Измерено отражений	132944	21062	16918	66794	41464	45225	17592
Независимых отражений	12646 (<i>R</i> _{int} = 0.086)	6933 (<i>R</i> _{int} = 0.0437)	3916 (<i>R</i> _{int} = 0.0187)	10773 (<i>R</i> _{int} = 0.0436)	6515 (<i>R</i> _{int} = 0.0390)	7089 (<i>R</i> _{int} = 0.0578)	4299 (<i>R</i> _{int} = 0.0430)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7922	6947	3916	9172	5523	6449	4173
Отражения/ограничения/параметры	12646/129/766	6933/234/542	3916/6/198	10773/11/461	6515/0/282	7089/0/371	4299/0/187
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0920/0.2440	0.0486/0.1211	0.0195/0.0492	0.0312/0.0629	0.0204/0.0393	0.0303/0.0711	0.0257/0.0558
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.1483/0.2678	0.0731/0.1346	0.0195/0.0492	0.0403/0.0656	0.0284/0.0430	0.0349/0.0739	0.0275/0.0568
GOOF, <i>F</i> ²	1.672	1.060	1.113	1.096	1.075	1.076	1.038
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.4408/0.5256	0.764/0.972			0.345/0.450	0.154/0.196	0.657/0.971
$\Delta\rho_{max}$ / $\Delta\rho_{min}$, e ⁻ Å ⁻³	-4.30/5.59	-1.164/0.726	-1.104/0.869	-1.489/1.019	-0.725/0.920	-1.602/1.476	-0.879/0.622