

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $[Pd(OOCMe)_4Mn]$ В РЕАКЦИЯХ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА И ПИВАЛИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2023 г. Е. А. Сосунов¹, А. Д. Максимова¹, И. А. Якушев¹*, Н. К. Огаркова¹, М. Н. Варгафтик¹, А. С. Попова¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru; cs68@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 06.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован ряд новых биметаллических ацетатных и пивалатных комплексов Pd–Mn. Исходный комплекс $[Pd(OOCMe)_4Mn]$ вступает в реакцию с N-донорными лигандами, такими как 1,10-фенантролин (Phen), с образованием $[Pd(OOCMe)_4Mn(Phen)] \cdot MeCN$ (I) (CCDC № 2217716). Изучены реакции замещения ацетатных мостиков на пивалатные в гетерометаллических карбоксилатных комплексах Pd–Mn. Показано, что полное замещение всех ацетатных мостиков на пивалатные возможно как в гетерометаллическом комплексе I, в котором присутствует лиганд, координированный с атомом дополнительного металла, с образованием соединения $[Pd(Piv)_4Mn(Phen)] \cdot C_6H_6$ (II) (CCDC № 2217717), структурно близкого к исходному ацетатному комплексу, так и в ацетатном комплексе $[Pd(OOCMe)_4Mn]$. Полученный в последнем случае гетерометаллический пивалатный сокристаллизат $[Pd(Piv)_4Mn \cdot 2HPiv]$ (III) (CCDC № 2217718) способен вступить в реакцию с 5-нитро-1,10-фенантролином с образованием комплекса $[Pd(Piv)_4Mn(NPhen)]$ (IV) (CCDC № 2217719).

Ключевые слова: палладий, марганец, гетерометаллические комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия

DOI: 10.31857/S0132344X23700330, **EDN:** HINRJX

Молекулярные биметаллические комплексы на основе металлов платиновой группы являются удобными предшественниками нанесенных гетерометаллических систем, обладающих лучшими по сравнению с монометаллическими аналогами каталитическими свойствами [1]. Исследование термических превращений таких комплексов выявило особые свойства фаз, получаемых при различных условиях термообработки, причем к преимуществам карбоксилатно-мостиковых систем относится и способность восстанавливаться в максимально мягких условиях до металл-оксидных систем [2, 3] или биметаллических частиц наносплавов [4–8]. Дополнительным преимуществом становится жестко заданное структурой комплекса-предшественника стехиометрическое соотношение благородного и неблагородного металла.

Химические свойства биядерных комплексов $[Pd(OOCMe)_4M]$ со структурой “китайского фонарика” показывают устойчивость гетерометал-

лических систем и способность сохранять свое биядерное строение как в случае обработки бидентатными азотсодержащими основаниями, такими как 1,10-фенантролин в случае $[Pd(OOCMe)_4Co]$ [9], так и изменять ее в сторону образования триядерных [10, 11], пятиядерных [12] и полиядерных карбоксилатно-мостиковых комплексов [13]. Возможность одновременного введения в структуру комплекса азотсодержащего лиганда и показанная ранее способность к замещению ацетатных мостиковых групп на другие карбоксилаты [14, 15], в том числе на остатки металлосодежащих карбоновых кислот [16–19], открывает широкие синтетические возможности для влияния на состав, структуру [20] биметаллических комплексов и получения соединений с заданными свойствами, например растворимостью, с целью дальнейшего изучения поведения комплексов в растворах и на твердых носителях катализаторов.

Как было установлено ранее, в гетерометаллическом комплексе [PdCo(OOCMe)₄(NCMe)] · 3MeCN координация 1,10-фенантролина происходит избирательно на атом дополнительного металла, кобальта, с разрывом связи Co—O мостиковой ацетатной группы [9], т.е. с переходом одной из мостиковых ацетатных групп в терминальную, однако дальнейшие возможности модификации этого класса соединений с помощью N- и O-донорных лигандов были представлены лишь в нескольких работах [21–23].

Настоящая работа посвящена синтезу новых координационных соединений и исследованию химических свойств ранее полученных смешанометаллических карбоксилатов [24] на примере гетерометаллической системы палладия и марганца [Pd(OOCR)₄Mn] в реакциях с пивалиновой кислотой (**HPiv**), 1,10-фенантролином (**Phen**) и 5-нитро-1,10-фенантролином (**NPhen**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения: Phen (99%, Alfa Aesar), HPiv (99%, Sigma-Aldrich), NPhen (97%, Sigma-Aldrich) и ацетонитрил (**MeCN**, HPLC Plus, Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Бензол очищали по стандартным методикам [25]. Ацетат палладия(II) [Pd₂(OOCMe)₆] (“ч.”, Реахим) для приготовления комплекса [Pd(OOCMe)₄Mn] очищали кипячением в ледяной уксусной кислоте со свежеприготовленной палладиевой чернью и перекристаллизацией из уксусной кислоты.

Элементный анализ выполняли на автоматизированном C,H,N-анализаторе EuroVector EA3000. Инфракрасные спектры получали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Alpha FTIR методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области 4000–400 см⁻¹. Определение температуры плавления (разложения) комплексов проводили с помощью ДСК-системы Linkam DSC600.

Исходное соединение [Pd(OOCMe)₄Mn] синтезировали по известной методике [24], без стадии выделения в виде кристаллосольватов с ТГФ и использовали в виде сухого порошка, полученного сразу после удаления излишков уксусной кислоты и воды их отгонкой с бензолом и последующим удалением бензола при пониженном давлении на роторном испарителе.

Синтез [Pd(OOCMe)₄Mn(Phen)] · MeCN (I). Порошок [Pd(OOCMe)₄Mn] (150 мг, 0.377 ммоль) растворяли в MeCN (7 мл) и отфильтровывали через бумажный фильтр в колбу для отделения от возможных нерастворимых примесей. Затем к полученному раствору приливали раствор Phen

(68 мг, 0.377 ммоль) в MeCN (5 мл). Почти сразу же наблюдалось образование кристаллов. Выход желтых кристаллов 102 мг (44% в пересчете на Pd). $T_{пл} = 160.4^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 42.39; H 3.42; N 6.55.
Для C₂₂H₂₃N₃O₈MnPd
вычислено, %: C 42.70; H 3.75; N 6.79.

ИК-спектр (НПВО; ν , см⁻¹) 3061 сл $\nu_{as}(\text{C—H})$, 2932 сл $\nu_s(\text{C—H})$, 1619 с $\nu(\text{C=O})$, 1514 ср, 1389 с $\nu_s(\text{C—H}(-\text{CH}_3))$, 1338 с, 1223 ср, 1143 ср, 1102 ср, 1046 ср, 1021 ср, 845 с, 773 ср, 724 с, 688 с, 624 ср, 421 ср.

Синтез [Pd(Piv)₄Mn(Phen)] · C₆H₆ (II). К соединению I (62 мг, 0.1 ммоль) добавляли раствор пивалиновой кислоты (41 мг, 0.4 ммоль) в бензоле (15 мл). Реакция проходила при перемешивании и нагревании до 60°C в течение часа и сопровождалась полным растворением исходного комплекса I. После охлаждения раствор фильтровали через бумажный фильтр и упаривали на роторном испарителе до объема 3 мл. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Выход желтых кристаллов 76 мг (92% в пересчете на Pd). $T_{пл} = 93.2^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 54.92; H 5.85; N 3.61.
Для C₃₈H₅₀N₂O₈MnPd
вычислено, %: C 55.38; H 6.11; N 3.40.

ИК-спектр (НПВО; ν , см⁻¹) 2953 ср $\nu_{as}(\text{C—H})$, 2868 сл $\nu_s(\text{C—H})$, 1620 с $\nu(\text{C=O})$, 1516 сл, 1479 с, 1401 с $\nu_s(\text{C—H}(-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1355 с $\nu_s(\text{C—H}(-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1219 с, 1144 ср, 1102 сл, 1034 сл, 893 ср, 865 сл, 841 ср, 785 ср, 726 ср, 682 с, 639 ср, 578 сл, 448 ср.

Синтез [Pd(Piv)₄Mn · 2HPiv] (III). К [Pd(OOCMe)₄Mn] (45 мг, 0.113 ммоль) добавляли раствор HPiv (69 мг, 0.679 ммоль) в бензоле (15 мл). Реакция проходила при перемешивании и нагревании до 60°C в течение часа. После завершения реакции раствор охлаждали, фильтровали через бумажный фильтр и упаривали на роторном испарителе досуха. Выход III в виде желтых кристаллов 84 мг (97% в пересчете на Pd). $T_{пл} = 115.2^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 46.65; H 7.60.
Для C₃₀H₅₆O₁₂MnPd
вычислено, %: C 46.79; H 7.33

ИК-спектр (НПВО; ν , см⁻¹) 2966 ср ($\nu(\text{C—H}) + \nu(\text{O—H})$), 2932 сл $\nu_{as}(\text{C—H})$, 2872 сл $\nu_s(\text{C—H})$,

1676 с $\nu(\text{C}=\text{O}, (\text{HPiv}))$, 1592 с $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1508 с_p, 1482 с, 1405 с $\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1362 с $\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1310 с $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1201 с, 1031 с_л, 937 с_p, 896 с_p, 787 с_p, 646 с, 617 с_p, 593 с_p, 536 с_p, 452 с.

Синтез [Pd(Piv)₄Mn(NPhen)] (IV). К соединению III (50 мг, 0.065 ммоль) добавляли раствор NPhen (15 мг, 0.065 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). Полученный раствор упаривали при пониженном давлении до минимального объема 1 мл и оставляли на кристаллизацию при комнатной температуре. Выход IV в виде желтых кристаллов 20 мг (39% в пересчете на Pd). $T_{\text{пл}} = 158.3^\circ\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 48.72; H 5.37; N 5.08.

Для C₃₂H₄₃N₃O₁₀MnPd

вычислено, %: C 48.59; H 5.48; N 5.31.

ИК-спектр (НПВО; ν , см⁻¹) 2959 с_p $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, 2928 с_л $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, 2868 с_л $\nu_s(\text{C}-\text{H})$, 1616 с $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, 1585 с, 1534 с_p, 1516 с $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, 1479 с, 1399 с $\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1361 с ($\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3) + \nu_s(\text{NO}_2))$), 1219 с, 1151 с_p, 1114 с_p, 1056 с_л, 1031 с_л, 991 с_л, 939 с_л, 892 с_p, 818 с_p, 785 с_p, 730 с_p, 642 с, 580 с_p, 533 с_p, 448 с.

РСА комплексов I, II и IV выполнен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 150 К (100 К для кристаллов соединения I) с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec I μ S 3.0. Набор дифракционных данных для комплекса III получен на дифрактометре Bruker APEX-II ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 100 К. Первоначальное определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей отражений производили с помощью пакета программ Bruker APEX3 [26]. Учет поглощения экспериментальных интенсивностей отражений проводили по программе SADABS [27].

Структуры I–IV расшифрованы прямыми методами [28] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [29] для всех неводородных атомов. Разупорядоченные положения атомов сольватного растворителя (ацетонитрила) в I уточнены с применением геометрических (инструкция SADI) ограничений и ограничений на тепловые смещения атомов (инструкции SIMU, ISOR). Разупорядоченные части атомов углерода *tert*-бутильных групп пивалат-анионов в структурах II и IV уточнены с использованием ограничений на геометриче-

ские параметры (SADI) и тепловые смещения атомов (SIMU, RIGU).

В уточнении всех структур атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H})$, равным $1.5U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для атомов водорода 1,10-фенантролина и 5-нитро-1,10-фенантролина. Положение атома водорода координированной пивалиновой кислоты, образующей водородную связь в структуре III, выявлено из карты электронной плотности и уточнено в изотропном приближении свободно, без использования геометрических или тепловых ограничений.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [29] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [30]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры I–IV зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2217716–2217719 соответственно и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Биядерные гетерометаллические комплексы Pd(II) общего строения [Pd(OOCMe)₄M], где M – атом дополнительного металла, являются более реакционноспособными, чем трехъядерный ацетат палладия, комплексами при взаимодействии с N-донорными лигандами [21] и катализе [31]. Кроме того, координация бидентатного лиганда в зависимости от природы дополнительного металла возможна при определенных условиях как с атомом палладия с образованием трехъядерных комплексов, например в случае реакции комплекса [Pd(OOCMe)₄Ni] с 1,10-фенантролином [10], так и по другому пути – с координацией фенантролина с атомом дополнительного металла в случае [Pd(OOCMe)₄Co] [9]. В отличие от атома кобальта(II) с d^7 -электронной конфигурацией, атом марганца(II) имеет на два электрона меньше и итоговую электронную конфигурацию d^5 , что приводит к еще более высокой акцепторной способности атома Mn биядерной системы [Pd(OOCMe)₄Mn] по отношению к N-донорным лигандам фенантролинового ряда. Химические превращения [Pd(OOCMe)₄Mn] в реакциях с различными лигандами приведены на схеме 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₃ MnN ₃ O ₈ Pd	C ₃₈ H ₅₀ MnN ₂ O ₈ Pd	C ₃₀ H ₅₆ MnO ₁₂ Pd	C ₃₂ H ₄₃ MnN ₃ O ₁₀ Pd
<i>M</i>	618.77	824.14	770.08	791.03
Цвет, габитус	Желтые призмы	Бесцветные пластины	Желтые призмы	Желтые призмы
Размеры кристалла, мм	0.230 × 0.200 × 0.120	0.190 × 0.180 × 0.020	0.250 × 0.210 × 0.190	0.340 × 0.190 × 0.110
Температура, К	100(2)	150(2)	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	8.0770(3)	11.6473(5)	12.0320(5)	19.9184(7)
<i>b</i> , Å	19.3059(7)	16.6133(7)	20.0594(9)	11.7690(4)
<i>c</i> , Å	15.8478(5)	20.5497(8)	16.2027(7)	30.0041(10)
α , Å	90	90	90	90
β , Å	94.1833(12)	104.7591(15)	108.1340(10)	90
γ , Å	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2464.62(15)	3845.2(3)	3716.4(3)	7033.6(4)
<i>Z</i>	4	4	4	8
ρ (выч.), г/см ³	1.668	1.424	1.376	1.494
μ , мм ⁻¹	1.293	1.424	0.877	0.928
<i>F</i> (000)	1244	1708	1612	3256
θ_{\min} – θ_{\max} , град	2.472–30.555	1.837–26.515	2.423–26.733	1.357–27.878
Интервалы индексов отражений	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Измерено отражений	41865	47983	24468	94953
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	7554 (0.0378)	7992 (0.0675)	3948 (0.0583)	8399 (0.0934)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6542	5653	3282	5723
Отражения/ограничения/параметры	7554/50/350	7992/219/534	3948/0/213	8399/228/498
GOOF	1.091	1.036	1.063	1.019
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0376 <i>wR</i> ₂ = 0.0818	<i>R</i> ₁ = 0.0451 <i>wR</i> ₂ = 0.0973	<i>R</i> ₁ = 0.0375 <i>wR</i> ₂ = 0.0669	<i>R</i> ₁ = 0.0420 <i>wR</i> ₂ = 0.0963
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0468 <i>wR</i> ₂ = 0.0852	<i>R</i> ₁ = 0.0753 <i>wR</i> ₂ = 0.1091	<i>R</i> ₁ = 0.0519 <i>wR</i> ₂ = 0.0740	<i>R</i> ₁ = 0.0744 <i>wR</i> ₂ = 0.1096
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	–1.881/1.444	–0.790/0.545	–0.826/1.138	–0.803/0.638

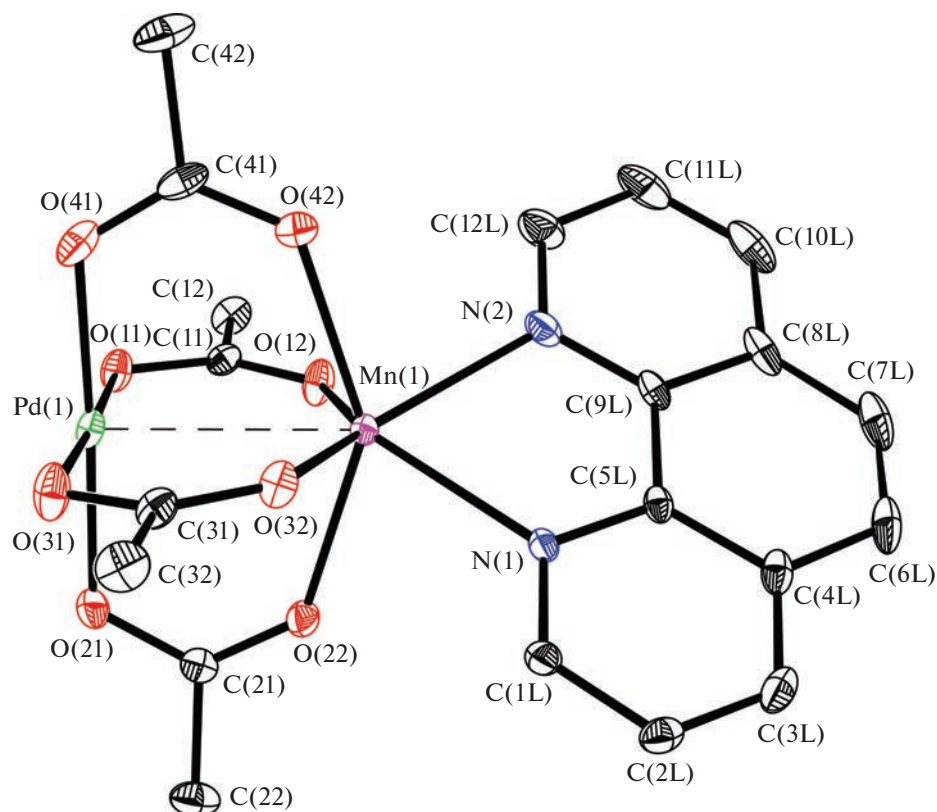


Рис. 1. Структура комплекса I. Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 35%, разупорядоченные молекулы ацетонитрила, атомы водорода метильных групп и 1,10-фенантролина не показаны.

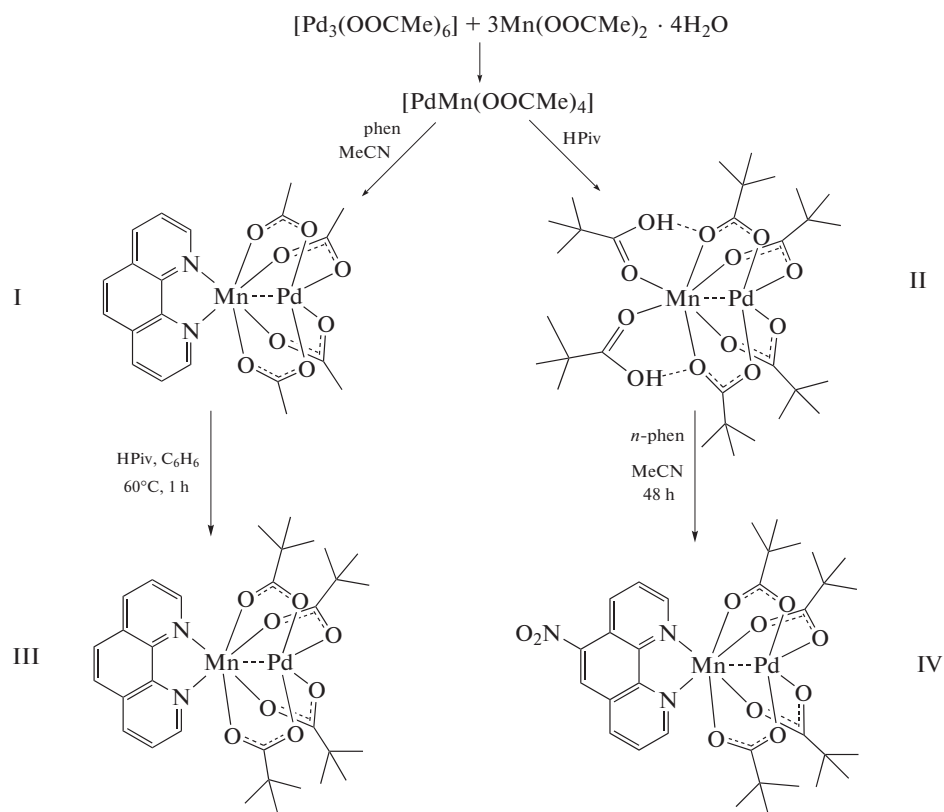


Схема 1.

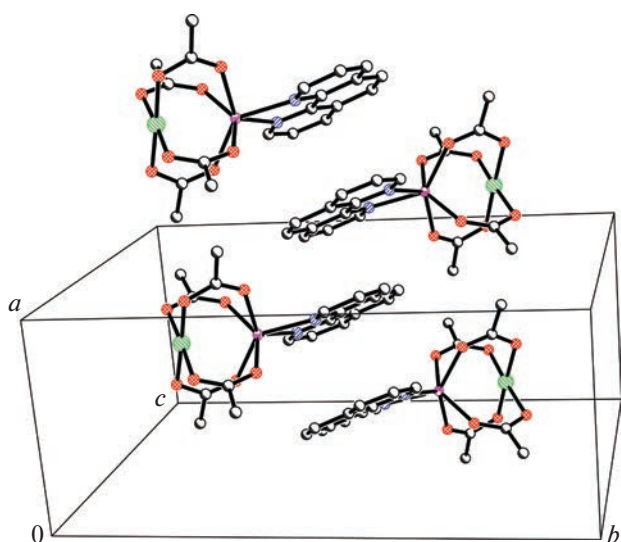
Таблица 2. Основные межатомные расстояния в структурах комплексов I–IV

Расстояния, Å	I	II	III	IV
Pd(1)–O(11)	2.0009(18)	1.980(3)	2.0146(18)	2.001(2)
Pd(1)–O(21)	1.9970(19)	2.005(3)	1.9956(18)	2.002(2)
Pd(1)–O(31)	1.9985(19)	1.978(3)		2.006(2)
Pd(1)–O(41)	1.985(2)	2.011(3)		2.003(2)
Mn(1)–O(12)	2.1977(18)	2.243(3)	2.1094(19)	2.162(2)
Mn(1)–O(22)	2.1938(18)	2.144(3)	2.3371(19)	2.163(2)
Mn(1)–O(32)	2.1908(18)	2.227(3)	2.218(2)	2.175(2)
Mn(1)–O(42)	2.2157(19)	2.150(3)		2.190(2)
Mn(1)–N(1)	2.296(2)	2.296(3)		2.306(3)
Mn(1)–N(2)	2.293(2)	2.300(3)		2.315(3)
Pd(1)–Mn(1)	2.8599(4)	2.8557(6)	2.8601(7)	2.8227(5)

Как показано на примере взаимодействия [Pd(OOCMe)₄Mn] с 1,10-фенантролином, равновесие реакции смещено в сторону образования предполагаемого продукта, [Pd(OOCMe)₄Mn(Phen)] · MeCN (I), выделенного в кристаллическом состоянии. Согласно данным РСА (рис. 1), соединение I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P*2₁/*c* в виде сольвата с молекулой ацетонитрила. Независимая часть элементарной ячейки содержит одну молекулу комплекса I в виде кристаллосольвата с одной молекулой ацетонитрила, и в целом биядерная четырехмостиковая структура фрагмента {Pd(OOCMe)₄Mn} сохраняется, лишь незначительно отличаясь от структуры исходного соединения. Атом палладия Pd(1) находится в плоско-квадратном окружении атомов кислорода (подробные сведения о ближайшем

координационном окружении центральных атомов приведены в табл. 2), практически не выходя из плоскости O(11)O(21)O(31)O(41) – не более чем на 0.0465(9) Å, и с достаточно коротким межатомным расстоянием Pd(1)–Mn(1) (2.8599(4) Å), но существенно большим, чем в исходном [Pd(OOCMe)₄Mn(OH₂)] – 2.6570(12) Å [32]. В свою очередь, атом марганца выходит из плоскости кислородного окружения O(12)O(22)O(32)O(42) на 1.1675(12) Å от атома палладия в сторону азотов N(1) и N(2) молекулы фенантролина, находящихся от Mn(1) на практически равных расстояниях, 2.293(2) и 2.296(2) Å, соответственно, а само координационное окружение атома марганца является тригонально-призматическим согласно анализу координационного полиэдра по алгоритму SHAPE [33, 34]. Следует отметить, что молекула 1,10-фенантролина в соединении I не является плоской, поскольку диэдральный угол между плоскостями N(1)C(1L)C(2L)C(3L)C(4L)C(5L) и N(2)C(12L)C(11L)C(10L)C(8L)C(9L) составляет 3.720(14)°. В структуре кристалла молекулы комплекса I образуют стопки (рис. 2), ориентированные вдоль кристаллографической оси *a* и образованные частично перекрывающимися фрагментами 1,10-фенантролина, со средним межплоскостным расстоянием 3.521(3)–3.581(4) Å, характерным для π–π-стекингового взаимодействия в системах, содержащих [35].

Обработка малорастворимого комплекса I небольшим, относительно стехиометрического соотношения, избытком пивалиновой кислоты в среде бензола приводит к полному замещению ацетатных мостиковых лигандов на пивалиновые в мягких условиях и с высоким выходом, приводя к комплексу [Pd(Piv)₄Mn(Phen)] · C₆H₆ (II), выделенному в виде сольвата с бензолом (рис. 3) и кристаллизующегося в пространственной группе *P*2₁/*n*. Молекулярная геометрия соединения II и координационное окружение палладия и марганца


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I.

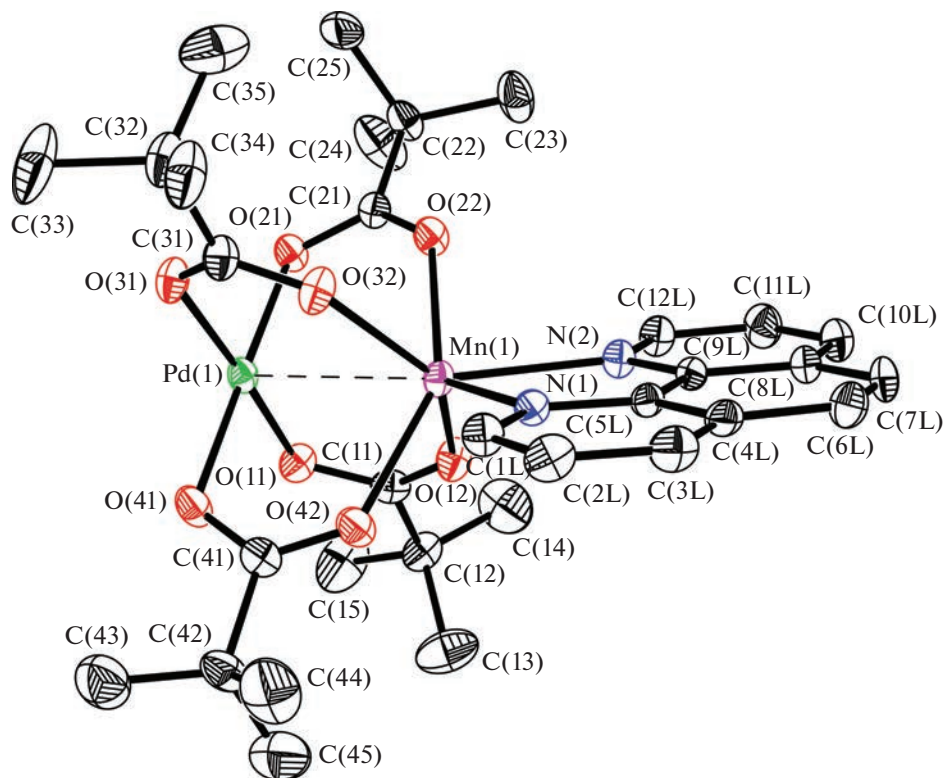


Рис. 3. Структура комплекса II. Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 30%. Разупорядочение *tert*-бутильных групп, молекулы сольватного бензола и атомы водорода не показаны.

ца в целом аналогичны структуре I (табл. 2), однако введение объемных *tert*-бутильных групп в структуру комплекса изменяет характер межмолекулярного взаимодействия между фенантролиновыми лигандами, и в кристаллической упаковке образуются пары молекул (рис. 4), связанные π – π -стекинговым взаимодействием между ароматическими системами координированных молекул 1,10-фенантролина с межплоскостным расстоянием 3.412(4) Å, свидетельствующим о достаточно сильном взаимодействии. При этом подобная попарная организация структуры встречается также в моноядерных комплексах палладия [36]; каждую подобную пару молекул соединения II окружают также молекулы кристаллизационного бензола (рис. 4).

С другой стороны, биядерный комплекс [Pd(OOCMe)₄Mn] при воздействии избытка пивалиновой кислоты достаточно легко может быть подвергнут замене мостиковых лигандов с образованием [Pd(Piv)₄Mn · 2HPiv] (III) (рис. 5), выделенному также в кристаллическом виде. Как и при присоединении 1,10-фенантролина, координационный полиэдр палладия не изменяется (табл. 2), а координационный полиэдр марганца (без учета атома палладия в качестве дополнительного лиганда), согласно анализу его ближайшего координационного окружения, наиболее близок к искаженной

тригональной призме. Расстояния Mn(1)–O не эквивалентны и существенно отличаются для мостиковой пивалиновой кислоты и для координированной нейтральной HPiv (Mn(1)–O(12) 2.1094(19) и Mn(1)–O(31) 2.218(2) Å соответственно), а нейтральная пивалиновая кислота не только дополняет координационное окружение марганца карбонильным атомом кислорода карбоксильной группы, но и образует достаточно сильную [37] водородную связь (1.69(4) Å) через гидроксигруппу с мостиковым атомом кислорода бидентатно связанной пивалиновой кислоты O(32)–H(32)...O(22) с расстоянием между донорным и акцепторным атомами кислорода 2.564(3) Å.

Установлено, что соединение III также способно вступать в реакции с N-донорными лигандами, несмотря на большую пространственную затрудненность для взаимодействия с атомом дополнительного металла (марганца). На примере производного 1,10-фенантролина, 5-нитро-1,10-фенантролина, показано, что реакция вытеснения двух молекул координированной пивалиновой кислоты приводит к бессольватному комплексу [Pd(Piv)₄Mn(NPhen)] (IV) (рис. 6), образующего орторомбические кристаллы в пространственной группе *Pbca*. Как и в ранее описанных случаях, координация лиганда с атомом Mn(1) по-прежнему является предпочтительной и происходит без

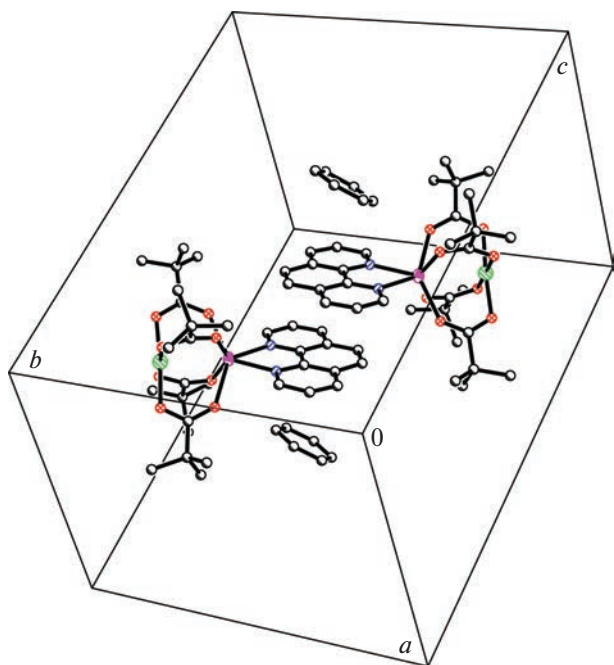


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения II.

значимого искажения молекулярной геометрии четырехмостиковой структуры или самого NPhen. При этом атомы азота 5-нитро-1,10-фенантролина, как и атомы азота незамещенного фенантролина в структурах I и II, дополняют координационное окружение атома марганца до тригональной призмы. В отличие от вышеупомянутых соединений с 1,10-фенантролином, 5-нитро-1,10-фенантролин, согласно анализу кристаллической упаковки, не участвует в организации π–π-стекинга с соседними молекулами (рис. 7), вероятнее всего, из-за наличия объемных *трет*-бутильных групп в комплексе, а также из-за электроноакцепторного заместителя NO₂ при ароматической системе лиганда.

Таким образом, на примере гетерометаллической системы Pd–Mn показана возможность бидентатной координации ароматических N-донорных лигандов 1,10-фенантролина и 5-нитро-1,10-фенантролина с атомом дополнительного металла и сохранением мостиковой координации как ацетатных, так и пивалатных групп и образованием соединений [Pd(OOCMe)₄Mn(Phen)] · MeCN (I)

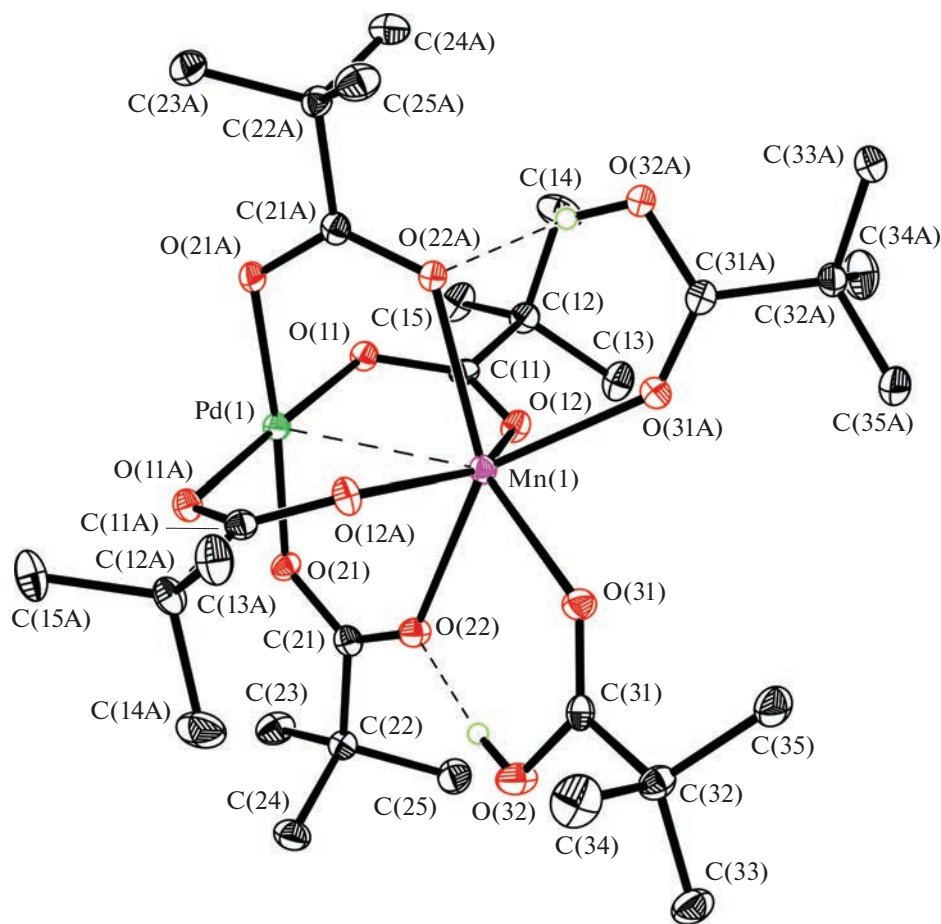


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса III. Не показаны атомы водорода метильных групп. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 35%.

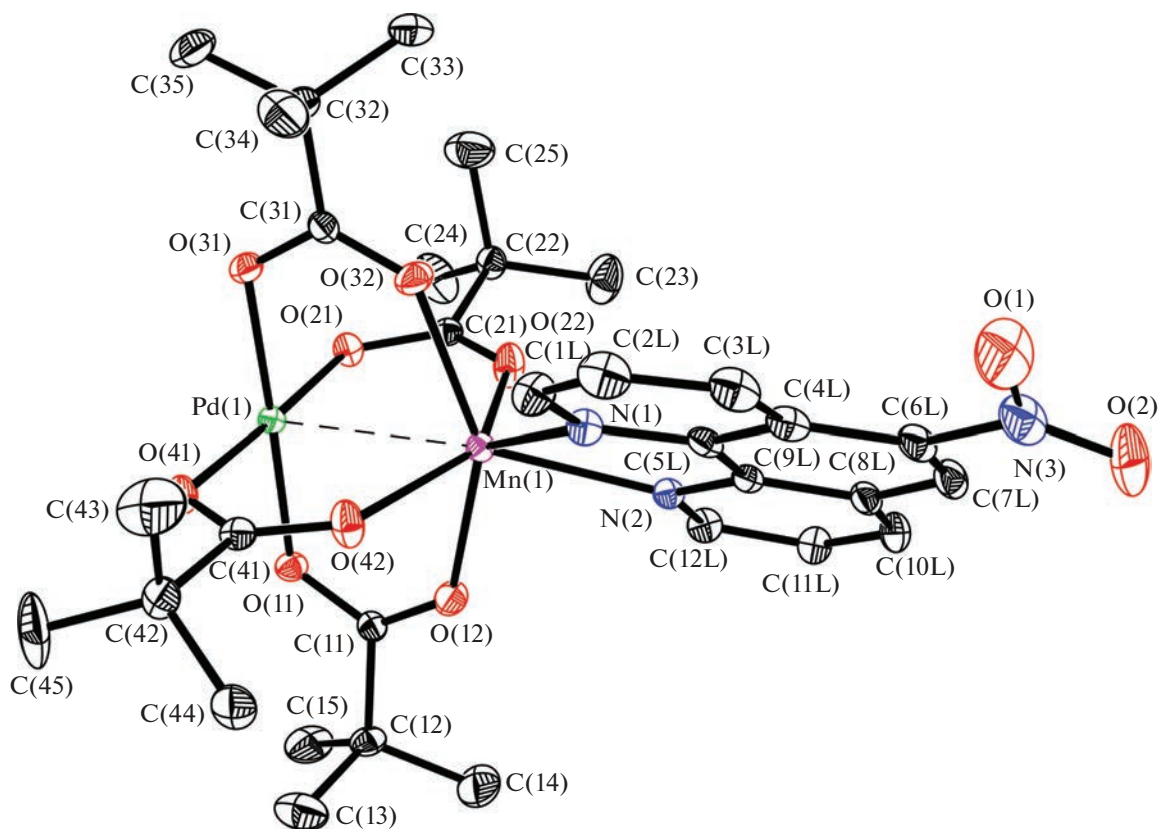


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса IV. Не показаны разупорядочение *tert*-бутильных групп и атомы водорода. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

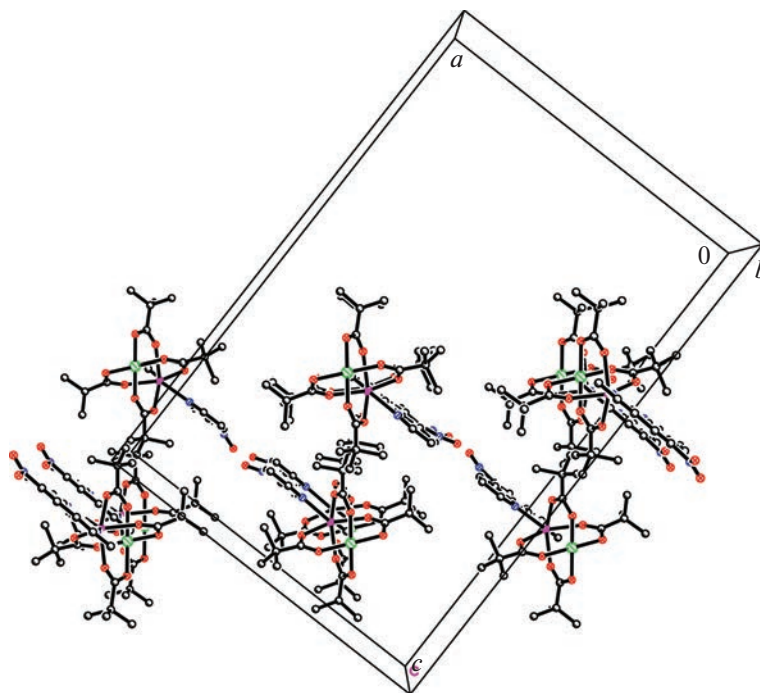


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки соединения IV.

и [Pd(Piv)₄Mn(NPhen)] (IV) соответственно. Замена мостиковых ацетатных лигандов в комплексах с координированными N-донорными лигандами приводит к существенному увеличению их растворимости в сравнении с исходными ацетатными гетеробиметаллическими системами, которые показывают низкую растворимость за счет особенностей своей кристаллической упаковки, в основном за счет π-π-стекинг-взаимодействий, проявляющихся в пивалатно-мостиковом комплексе [Pd(Piv)₄Mn(Phen)] · C₆H₆ (II) лишь как взаимодействие между парами молекул, а в случае [Pd(Piv)₄Mn(NPhen)] не обнаруживающихся.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 1. P. 28.
- Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 261.
- Khramov E., Belyakova O., Murzin V. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 12–13. P. 2577.
- Ershov B.G., Anan'ev A.V., Abkhalimov E.V. et al.* // Nanotechnologies Russ. 2011. V. 6. № 5–6. P. 323.
- Cherkashina N.V., Churakov A.V., Yakushev I.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S107032841904002X>
- Garkul I.A., Zadesenets A.V., Korolkov I.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 719.
- Garkul' I.A., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1571. <https://doi.org/10.1134/S003602362010006X>
- Smirnova N.S., Khramov E.V., Stolarov I.P. et al.* // Intermetallics. 2021. V. 132. P. 107160.
- Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. № 7. P. 755.
- Yakushev I.A., Sosunov E.A., Makarevich Yu.E. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 12. P. 103431.
- Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Skabitskii I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 9. P. 608. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22030069>
- Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. № 8. P. 948.
- Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. № 4. P. 554.
- Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N. et al.* // Polyhedron. 2009. V. 28. № 1. P. 172.
- Ho P.-H., Hung C.-C., Wang Y.-H. et al.* // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 2. P. 275.
- Pasynskii A.A., Shapovalov S.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 9. P. 574. <https://doi.org/10.1134/S1070328416090050>
- Shapovalov S.S., Gordienko A.V., Pasynskii A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 6. P. 447. <https://doi.org/10.1134/S1070328411050125>
- Yakushev I.A., Dyuzheva M.A., Stebletsova I.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 3. P. 153. <https://doi.org/10.1134/S107032842203006X>
- Popova A.S., Ogarkova N.K., Shapovalov S.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 5. P. 576.
- Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Makarov D.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S1070328420010078>
- Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. № 6. P. 454.
- Nefedov S.E., Kushan E.V., Uvarova M.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 395. P. 104.
- Nefedov S.E., Uvarova M.A., Golubnichaya M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 733. <https://doi.org/10.1134/S0036023614070171>
- Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al.* // Inorg. Chim. Acta 2006. V. 359. № 7. P. 2072.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon, 1988.
- APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
- Huang G.-H., Li J.-M., Huang J.-J. et al.* // Chem.-Eur. J. 2014. V. 20. № 18. P. 5240.
- Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 6. P. 1943.
- Pinsky M., Avnir D.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 21. P. 5575.
- Cirera J., Ruiz E., Alvarez S.* // Chem. - Eur. J. 2006. V. 12. № 11. P. 3162.
- Janjić G.V., Petrović P.V., Ninković D.B. et al.* // J. Mol. Model. 2011. V. 17. № 8. P. 2083.
- Yakushev I.A., Stebletsova I.A., Cherkashina N.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1411.
- Lord R.C., Merrifield R.E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 1. P. 166.