

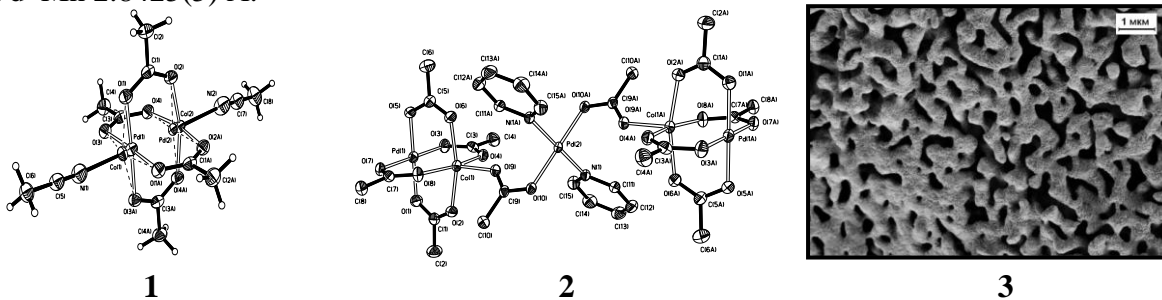
СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С 3d-МЕТАЛЛАМИ

Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Неведов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук 119991, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, cs68@mail.ru.

Изучены реакции комплексов-«фонариков» $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}$) (**1**) с N- и O-лигандами различной донорной способности и дентатности – пиридином (Py), 1,10-фенантролином (Phen), 2,2'-бипиридином (Bipy) и пивалат-анионом. При действии Phen и Bipy получены изоструктурные биядерные комплексы $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{M}(\text{Phen}) \times 2\text{MeCN}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$), в которых три из четырех ацетатных мостиков удерживают на коротком расстоянии атомы Pd и M ($\text{Pd}\cdots\text{Zn}$ 2.7004(9); $\text{Pd}\cdots\text{Ni}$ 2.6021(7); $\text{Pd}\cdots\text{Co}$ 2.6952(9) Å); аналогичный комплекс получен в результате реакции биядерного комплекса Pd-Co с Bipy ($\text{Pd}\cdots\text{Co}$ 2.6748(9) Å).

При взаимодействии комплекса марганца(II) $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$ (**2**) с Phen получен комплекс $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})$, в котором полностью сохраняется четырехмостиковая карбоксилатная структура «фонарика» с коротким расстоянием Pd–Mn 2.8425(5) Å.



Монодентатный N-донор пиридин координируется с атомом Pd и образует трехмостиковые фрагменты, дальнейшие превращения которых идут через полное разрушение исходной биядерной структуры и приводят к пятиядерным комплексам $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ (**2**) [2]. Восстановительный термолиз этих комплексов приводит к каталитически активным наносплавам (**3**). Масс-спектрометрический анализ показал, что при термическом разложении пятиядерных комплексов образуется пиридина и также заметные количества 2,2'-дипиридина, выход которого зависит от природы гетерометалла в исходном комплексе. В отличие от этого, при термолизе моноядерного комплекса $\text{Pd}(\text{Py})_2(\eta\text{-CH}_3\text{COO})_2$ в аналогичных условиях образуется значительно меньше 2,2'-дипиридина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00408, № 12-03-31325), Фонда Президента РФ (НШ-5232.2012.3) и программ Президиума РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов»).

[1] Natalia Yu. Kozitsyna, Sergei E. Nefedov, Fedor M. Dolgushin, Natalia V. Cherkashina, Michael N. Vargaftik, Ilya I. Moiseev // *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, Vol. 359, Issue 7, P. 2072-2076.

[2] Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, № 10, P. 948-951.