

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ПЯТИЯДЕРНОГО ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА
Pd(II) С La(III)**

**И.А. Якушев¹, М.А. Дюжева², Н.В. Черкашина¹, А.Б. Корнев³,
Н.С. Смирнова¹, М.Н. Варгафтик¹**

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

E-mail: cs68@mail.ru, ilya.yakushev@igic.ras.ru

²Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Статья поступила
05.04.2021

С доработки
14.05.2021

Принята к публикации
17.05.2021

Методом РСА изучена структура нового пятиядерного гетерометаллического комплекса $[\text{Pd}_3\text{La}_2(\text{OOCMe})_{12}(\text{MeCOOH})_4]$ с необычным соотношением металлов $3\text{Pd}:2\text{La}$, полученного по реакции взаимодействия ацетата палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ с ацетатом лантана $[\text{La}(\text{OOCMe})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$. Установлено, что в составе молекулы присутствуют два гетерометаллических пятиядерных фрагмента $[\text{PdLa}(\text{OOCMe})_5(\text{MeCOOH})_2]$, связанных со структурообразующим фрагментом $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]$ через ацетатные мостиковые группы, а также водородными связями координированной уксусной кислоты.

DOI: 10.26902/JSC_id80820

Ключевые слова: палладий, лантан, редкоземельные элементы, гетерометаллические комплексы, полиядерные соединения, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы благородных металлов привлекают внимание как каталитически активные вещества [1–3], материалы с особыми магнитными свойствами [4, 5], а также являются удобными молекулярными предшественниками нанесенных катализаторов селективного гидрирования ненасыщенных соединений [6–9], смешанно-металлических наночастиц [10, 11], катализаторов восстановления кислорода в ячейках топливных элементов [12] и металлоксидных материалов [13] в условиях термолиза в инертных или восстановительных средах. Цель данной работы — синтез и определение структурных особенностей первого гетероядерного карбоксилатного комплекса палладия(II) с лантаном(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $[\text{Pd}_3\text{La}_2(\text{OOCMe})_{12}(\text{MeCOOH})_4]$ (**I**) получено по разработанной ранее методике синтеза гетерометаллических комплексов палладия [14]. Ацетат палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (250 мг, 0.371 ммоль) и ацетат лантана $[\text{La}(\text{OOCMe})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ (372 мг, 1.084 ммоль) растворяли в 15 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивали на магнитной мешалке при нагревании с обратным холодильником на масляной бане. Первый час нагревание проводили при температуре 112 °С, затем температуру бани повысили до 120 °С, и реакционную смесь нагревали еще

30 мин. Полученный раствор отделяли фильтрацией от непрореагировавшего ацетата лантана и небольшого количества палладиевой черни и упаривали при пониженном давлении на ротонном испарителе. Выход комплекса **I**: 0.535 г (93 % по Pd). Найдено (%): С 24.42, Н 3.25. Вычислено (%): С 24.86, Н 3.39. ИК спектр (НПВО, ν , см^{-1}): 3348 сл.ш., 1621 ср., 1542 с.ш., 1392 с.ш., 1336 с., 1016 ср., 941 ср., 687 с., 616 ср., 466 сл.ш.

Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы получали диффузией диэтилового эфира в концентрированный раствор комплекса в безводной уксусной кислоте.

Сбор дифракционных данных для кристаллов соединения **I** проводили на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ - и ω -сканирования в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН при температуре 100 К ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates I μ S 3.0). Первичное индентирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений выполняли с использованием пакета программ Bruker APEX3 [15], учитывая двойникование кристалла. Поправку на поглощение интенсивности отражений производили по программе TWINABS [16]. Структуру расшифровывали прямыми методами [17] и уточняли полноматричным МНК по F^2 [18] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Для создания адекватной модели разупорядоченности в уточнении применены инструкции DFIX, DANG, SIMU, SADI и ISOR. 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 $1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ для атомов водорода гидроксильных групп координированной уксусной кислоты. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [17, 18] в среде визуализации и обработки структурных данных Olex2 [19]. Основные параметры эксперимента, решения и уточнения структуры: $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{La}_2\text{O}_{32}\text{Pd}_3$, размер кристалла $0.070 \times 0.045 \times 0.015 \text{ мм}$, $M = 1545.7 \text{ г/моль}$, кристаллы триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 8.6523(11) \text{ \AA}$, $b = 8.6917(11) \text{ \AA}$, $c = 17.285(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.692(4)^\circ$, $\beta = 79.617(4)^\circ$, $\gamma = 89.257(4)^\circ$, $V = 1261.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 2.035 \text{ г/см}^3$, $\mu = 2.800 \text{ мм}^{-1}$, 29277 собранных отражений ($\theta_{\text{max}} = 25.679^\circ$), из них 13655 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0785$), 8981 с $I > 2\sigma(I)$, 365 уточняемых параметров, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0.0737$ и $wR_2 = 0.1431$, $\Delta\rho(\text{макс/мин}) = 1.576/-1.442 \text{ е/}\text{\AA}^3$.

Кристаллографические данные и полные сведения о уточнении структуры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2074807, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Элементный анализ выполняли на автоматизированном С,Н,Н-анализаторе EuroVector EA3000 (Italy, 2008). Инфракрасные спектры НПВО получали на ИК спектрометре Bruker Alpha FTIR в области $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что структура комплекса **I** имеет пятиядерное строение, не характерное для ацетатных гетерометаллических комплексов палладия [14] или платины [20], и выделяется из ряда гетерометаллических комплексов как с редкоземельными элементами, так и с другими металлами, как правило содержащими один или два гетероядерных ацетатно-мостиковых фрагмента. Но при этом лежащий в основе структуры металлоостов Pd_3La_2 аналогичен таковому в структуре известного пиридинового комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Co}]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$ [21], в котором структурообразующим элементом является нейтральный комплекс $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2]$, и в пятиядерных комплексах платины с редкоземельными металлами и тиацетатными мостиковыми лигандами [22]. Схема нумерации атомов в симметрично-независимой части молекулы и молекулярная структура комплекса представлены на рис. 1 и 2.

Согласно данным РСА, комплекс **I** $[\text{Pd}_3\text{La}_2(\text{OOCMe})_{12}(\text{MeCOOH})_4]$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, в нем два «китайских фонарика» $[\text{PdLa}(\text{OOCMe})_5(\text{MeCOOH})_2]$ соединяются посредством мостиковых ацетатных групп с центральным фрагментом $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]$. Атомы палладия(II) находятся в типичном плоскоквадратном окружении атомов кислорода ($\text{Pd1—O11 } 2.012(9) \text{ \AA}$, $\text{Pd1—O21 } 2.002(10) \text{ \AA}$, Pd1—O31

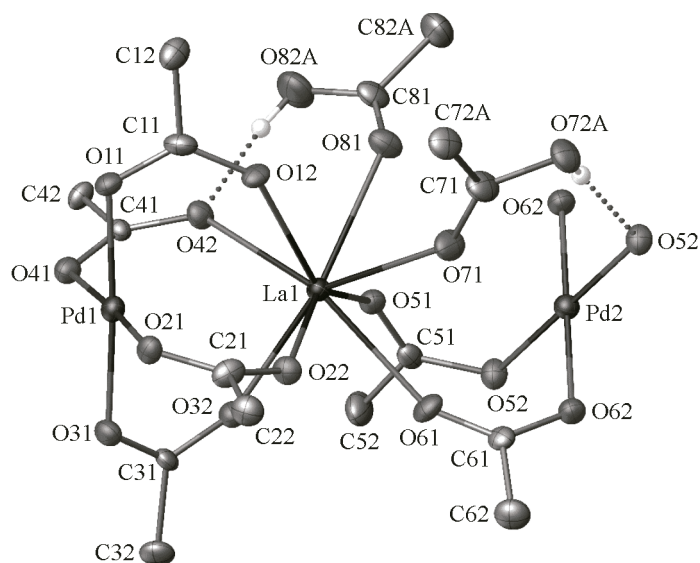


Рис. 1. Схема нумерации атомов в асимметричном фрагменте молекулы соединения I. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %, координационное окружение атома Pd2 дополнено до плоскостного. Не показаны атомы водорода метильных групп и минорная часть разупорядочения молекулы

1.991(10) Å, Pd1—O41 2.005(11) Å) с некоторым смещением палладия Pd1 от плоскости, образованной ближайшими атомами кислорода на 0.070(5) Å; атом Pd2 находится на центре инверсии молекулы (Pd2—O52 2.012(10) Å, Pd2—O62 2.021(10) Å). В случае атома лантана в окружении атомов кислорода ацетатных групп и координированной уксусной кислоты (КЧ = 8) наблюдается

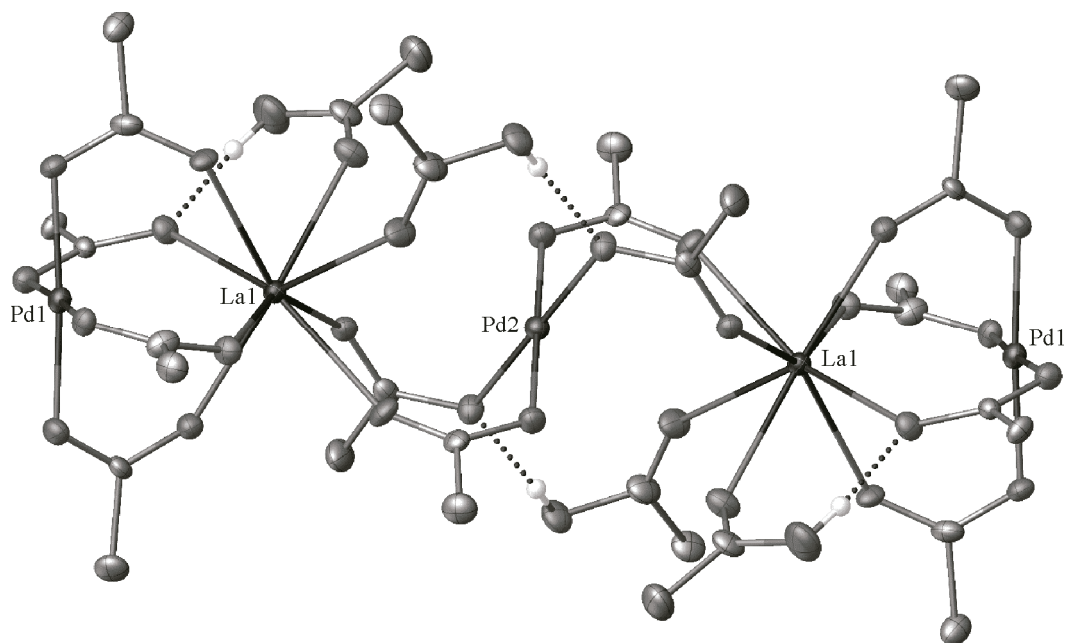


Рис. 2. Структура комплекса I. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 30 %, атомы водорода метильных групп и часть разупорядочения координированной уксусной кислоты не показаны

Водородные связи в кристаллической структуре комплекса I

$D-H\cdots A$	$d, \text{\AA}$			Угол, град.	Преобразования симметрии для акцепторного атома
	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$		
O72A—H72A...O52	0.84	1.85	2.654(18)	161.2	$-x+1, -y+1, -z$
O72B—H72B...O12	0.79	1.95	2.69(5)	156.6	—
O82A—H82A...O42	0.84	1.76	2.60(3)	172.5	—
O82B—H82B...O62	0.84	1.87	2.63(3)	149.7	$-x+1, -y+1, -z$

разброс межъядерных расстояний La—O из-за трех различных типов координированных лигандов: двух видов мостиковых ацетатных групп (La1—O12 2.507(9) Å, La1—O22 2.466(10) Å, La1—O32 2.465(11) Å, La1—O42 2.533(11) Å, La1—O51 2.492(11) Å, La1—O61 2.449(10) Å) и сольватной уксусной кислоты, где это расстояние в среднем несколько увеличено (La1—O71 2.536(11) Å, La1—O81 2.567(11) Å), а координационный полиэдр лантана является несколько искаженной квадратной антипризмой. Межатомные расстояния между гетерометаллами Pd—La составляют 3.2705(16) Å и 4.1142(10) Å для Pd1—La1 и Pd2—La1 соответственно, причем первое расстояние существенно меньше суммы ковалентных радиусов металлов (3.46 Å) [23], однако, несмотря на укороченное межъядерное расстояние, возникновение связи металл—металл в подобных ацетатно-мостиковых гетерометаллических комплексах не выявлено [24]. Дополнительно структура стабилизируется с помощью водородных связей нейтральной уксусной кислоты, координированной на атомы лантана. Следует отметить, что в структуре присутствует разупорядочение из-за возможности образования двух типов водородных связей, и часть уксусной кислоты принимает участие в образовании водородных связей с атомами кислорода «китайского фонарика» — биядерного фрагмента $[\text{PdLa}(\text{OOCMe})_5(\text{MeCOOH})_2]$, а часть — с атомами кислорода мостикового ацетатного лиганда центрального атома палладия из фрагмента структуры $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]$. Соотношение компонентов разупорядоченной части двух координированных молекул уксусных кислот также не эквивалентно и составляет 0.77:0.23 для O72A и O72B и 0.47:0.53 для O82B и O82A соответственно. Подробная информация о системе водородных связей в молекуле представлена в таблице.

ВЫВОДЫ

Впервые получено координационное соединение палладия и лантана с ацетатными мостиковыми лигандами, структура которого характеризуется наличием короткого контакта между атомами металлов Pd и La с расстоянием менее суммы ковалентных радиусов элементов и состоит из гетерометаллических биядерных фрагментов, связанных с мооядерным ацетат-палладиевым связующим звеном. Синтез подобного соединения, не содержащего трудноудаляемых серо-, фосфор- и азотсодержащих лигандов, открывает возможности для получения молекулярных предшественников гетерогенных нанесенных катализаторов с варьируемым содержанием палладия в исходном веществе, а также с заданным соотношением палладия и дополнительного металла в создаваемых в дальнейшем из таких комплексов функциональных материалах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G.-H. Huang, J.-M. Li, J.-J. Huang, J.-D. Lin, G.J. Chuang. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20(18), 5240. <https://doi.org/10.1002/chem.201304633>
2. I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, A.V. Churakov, N.V. Cherkashina, N.S. Smirnova, E.V. Khramov, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, A.A. Markov, A.P. Klyagina, A.B. Kornev, V.M. Martynenko, A.E. Gekhman, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 11482. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01313>
3. I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, M.N. Vargaftik. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 200. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.031>

4. D.C. Izuogu, T. Yoshida, H. Zhang, G. Cosquer, K. Katoh, S. Ogata, M. Hasegawa, H. Nojiri, M. Damjanović, W. Wernsdorfer, T. Uruga, T. Ina, B.K. Breedlove, M. Yamashita. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 9285. <https://doi.org/10.1002/chem.201800699>
5. D.C. Izuogu, T. Yoshida, G. Cosquer, J.N. Asegbeloyin, H. Zhang, A.J.W. Thom, M. Yamashita. *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 6036. <https://doi.org/10.1002/chem.202000161>
6. I.S. Mashkovsky, P.V. Markov, G.O. Bragina, G.N. Baeva, A.V. Rassolov, I.A. Yakushev, M.N. Vargaftik, A.Y. Stakheev. *Nanomaterials*, **2018**, *8*, 769. <https://doi.org/10.3390/nano8100769>
7. I.S. Mashkovsky, G.N. Baeva, A.Y. Stakheev, M.N. Vargaftik, N.Y. Kozitsyna, I.I. Moiseev. *Mendeleev Commun.*, **2014**, *24*, 355. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.015>
8. P.V. Markov, G.O. Bragina, A.V. Rassolov, I.S. Mashkovsky, G.N. Baeva, O.P. Tkachenko, I.A. Yakushev, M.N. Vargaftik, A.Y. Stakheev. *Mendeleev Commun.*, **2016**, *26*, 494. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.011>
9. A.Y. Stakheev, N.S. Smirnova, D.S. Krivoruchenko, G.N. Baeva, I.S. Mashkovsky, I.A. Yakushev, M.N. Vargaftik. *Mendeleev Commun.*, **2017**, *27*, 515. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.09.029>
10. N.V. Cherkashina, A.V. Churakov, I.A. Yakushev, I.P. Stolyarov, V.N. Khrustalev, E.V. Khramov, A.A. Markov, N.S. Smirnova, Y.V. Zubavichus, P.V. Dorovatovskii, Z.V. Dobrokhotoва, A.B. Ilyukhin, M.N. Vargaftik. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2019**, *45*(4), 253. <https://doi.org/10.1134/S107032841904002X>
11. N.S. Smirnova, E.V. Khramov, I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, G.N. Baeva, G.O. Bragina, E.V. Belova, A.V. Ishchenko, A.S. Popova, Y.V. Zubavichus, M.N. Vargaftik, A.Y. Stakheev. *Intermetallics*, **2021**, *132*, 107160. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107160>
12. V.A. Grinberg, N.A. Mayorova, A.A. Pasynsky, A.A. Shiryaev, V.V. Vysotskii, I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, Y.V. Zubavichus, A.L. Trigub. *Electrochim. Acta*, **2019**, *299*, 886. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.059>
13. N.Y. Kozitsyna, S.E. Nefedov, I.A. Yakushev, Z.V. Dobrokhotoва, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Mendeleev Commun.*, **2007**, *17*(5), 261. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.09.004>
14. S.E. Nefedov, N.Y. Kozitsyna, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Polyhedron*, **2009**, *28*(1), 172. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.10.006>
15. APEX3, SAINT and SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, **2016**.
16. G.M. Sheldrick. TWINABS, Ver. 2012/1. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, **2012**.
17. G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2015**, *71*, 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
18. G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, *71*, 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
19. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. I.A. Yakushev, I.P. Stolarov, N.V. Cherkashina, A.V. Churakov, Y.V. Zubavichus, A.A. Markov, A.E. Gekhman, M.N. Vargaftik. *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, *508*, 119631. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119631>
21. S.E. Nefedov, I.A. Yakushev, N.Y. Kozitsyna, Z.V. Dobrokhotoва, V.N. Ikorsky, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*(8), 948. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.05.004>
22. T. Yoshida, G. Cosquer, D.C. Izuogu, H. Ohtsu, M. Kawano, Y. Lan, W. Wernsdorfer, H. Nojiri, B.K. Breedlove, M. Yamashita. *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 4551. <https://doi.org/10.1002/chem.201700886>
23. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. *Dalton Trans.*, **2008**, *21*, 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
24. A.A. Markov, A.P. Klyagina, S.P. Dolin, N.S. Akhmadullina, N.Yu. Kozitsyna, N.V. Cherkashina, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *54*(6), 885. <https://doi.org/10.1134/S0036023609060114>