

УДК 546.98+547.462

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПАЛЛАДИЯ(I) С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ СО СТАБИЛЬНЫМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ

© 2021 г. И. А. Ефименко^{1, *}, Н. Н. Ефимов¹, О. С. Ерофеева¹, Л. И. Демина²,
Н. П. Симоненко¹, А. В. Чураков¹, В. В. Минин¹

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: ines@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Впервые осуществлен синтез координационных полимеров Pd(I) с ненасыщенными дикарбонowymi кислотами — малеиновой $\{[cis-Pd(C_4H_2O_4)(H_2O)] \cdot (H_2O)\}_n$ (I), цитраконовой $\{[cis-Pd(C_5H_4O_4)-(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ (II) и фумаровой $\{[trans-Pd(C_4H_2O_4)(H_2O)] \cdot (H_2O)\}_n$ (III) со стабильными парамагнитными центрами в их полимерной матрице. На основании данных ИК- и ЭПР-спектроскопии (с подсчетом количества парамагнитных центров), а также результатов термогравиметрического анализа установлено, что в I–III строительными блоками являются, как минимум, четырехъядерные кластеры Pd(I), в которых атомы палладия связаны мостиковыми карбоксилатными группами. Каждая карбоксилатная группа координирована только одним атомом O, второй ее атом кислорода связан с ближайшим атомом палладия соседнего кластера, в результате образуется многомерный координационный полимер. Координационная сфера каждого атома Pd(I) в кластере дополняется молекулой воды и связью Pd–Pd. При нагревании I–III на первом этапе происходит потеря сольватных молекул воды, а при повышении температуры выше 100°C начавшаяся потеря координированных молекул воды сопровождается полным разложением комплексов. При взаимодействии I с CH_3CN в метаноле протекает окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся диспропорционированием I на комплекс Pd(II) и Pd(0) и образованием $[Pd(HOOC-CH-CH(CH_3O))-(CH_3CN)_2]$ (IV) (CIF file CCDC № 2039147).

Ключевые слова: Pd(I) дикарбоксилатные полимеры, стабильные неспаренные электроны, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21090036

Координационные полимеры — термин, введенный в координационную химию Д.С. Бейларом в 1964 г. [1]. В последнее десятилетие появилось большое количество публикаций, касающихся координационных полимеров, которые стали в настоящее время основой нового направления в материаловедении — создании металлоорганических каркасных материалов, привлекающих внимание исследователей широким потенциалом их практического применения. Активность изучения в последние десятилетия химии координационных полимеров обуславливается как их структурным разнообразием [2], так и уникальными функциональными характеристиками [3], такими как магнетизм [4–9], проводимость [10, 11] и различные области оптоэлектроники [12], а также использование в качестве основы каталитических и био-

метрических систем [13]. Такие материалы представляют собой комбинации различных металлических центров и органических связей. В качестве связей в настоящее время широко используются алифатические и ароматические карбоксилаты. Ненасыщенные дикарбоксилаты в этом качестве изучены совсем мало. Вместе с тем в ненасыщенных макромолекулярных карбоксилатах органические связи, в дополнение к связи металл–карбоксилатная группа, содержат потенциально способные к раскрытию кратные связи, обеспечивающие возможность формирования новых структур с интересными физическими свойствами [14, 15]. Основные результаты использования в качестве связей непредельных кислот на примере комплексов щелочных, щелочноземельных и ряда переходных

металлов изложены в монографиях и обзорах [16–20].

Малеиновая, цитраконовая и фумаровая кислоты с сопряженной двойной связью, будучи полидентатными лигандами, могут рассматриваться в ка-

честве органических связок, формирующих при координации с металлом каркасные системы различной топологии, как следствие различного расположения функциональных групп в них. Строение дикарбоновых кислот представлено на схеме 1.

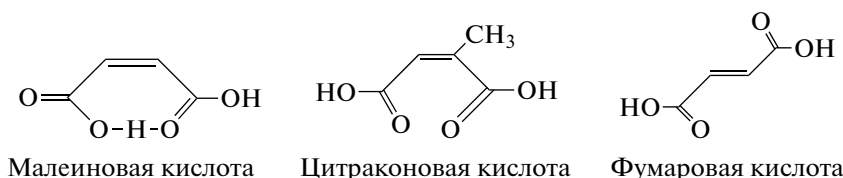


Схема 1.

Так, 2D- и 3D-полимерные малеинаты и фумараты Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ag показали широкое разнообразие образующихся каркасов [2, 7, 13, 21–26]. Исследование дикарбоксилатов Cu(II), Mo(II), Ru(II, III), Rh(II) показали возможность создания пористых материалов, в которых величина пор и их окклюдирующая способность определяется, как природой металла, так и дикарбоновой кислоты [22, 23].

Что касается карбоксилатов палладия, то ранее в наших исследованиях показано, что при взаимодействии ацетата Pd(II) с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами в ацетоне образуются трехядерные кластеры Pd(II) с мостиковыми карбоксилатными группами [PdL₂]₃ [27]. В реакциях с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами (малеиновой и цитраконовой) в ацетоне при избытке кислоты образуются полимерные комплексы Pd(II) [PdL₂H₂O]_n, в которых одна молекула кислоты связана с Pd(II) обеими мостиковыми карбоксилатными группами, а вторая – только одной. Вторая депротонированная группа этой кислоты образует водородную связь с координированной молекулой H₂O ближайшего атома Pd [28].

Информации о комплексах Pd(I) с дикарбоновыми кислотами в литературе найдено не было. Первые координационные полимеры Pd(I) были получены нами при взаимодействии ацетата Pd(II) с монокарбоновыми кислотами – сорбиновой и 4-пентеновой – в метаноле, в полимерной матрице которых методом ЭПР было зафиксировано существование стабильных парамагнитных центров [29]. Авторами [30, 31] показана возможность появления неспаренных электронов только при облучении обменных цеолитов (NaX, CaX), допированных монокристаллами K₂PdCl₄ при температуре не выше 77 К. В [32] была показана высокая каталитическая активность NaPdX- и CaPdX-цеолитов при димеризации этилена в *n*-бутен. На первом этапе в процессе димеризации в системе появляются полученные *in situ* парамагнитные частицы Pd⁺C₂H₄ и Pd⁺(C₂H₄)₂, которые

по окончании процесса превращаются в парамагнитные частицы Pd⁺C₄H₈ с последующим восстановлением палладия до Pd(0).

Настоящая работа – продолжение начатых нами исследований полимерных ненасыщенных карбоксилатных комплексов Pd(I) со стабильными парамагнитными центрами Pd⁺ в их матрице, которое включало в себя разработку методов синтеза полимерных комплексов Pd(I) с дикарбоновыми кислотами (малеиновой, цитраконовой, фумаровой), изучение условий образования и стабильность парамагнитных центров и превращений в полимерной матрице Pd(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов палладия с *цис*-малеиновой (C₄H₄O₄), *цис*-цитраконовой (C₅H₆O₄) и *транс*-фумаровой (C₄H₄O₄) кислотами в качестве исходного соединения использовали ацетат палладия Pd₃(μ-MeCO₂)₆, полученный по разработанной нами методике [27]. В работе использовали реактивы без дополнительной очистки: малеиновая, цитраконовая, фумаровая кислоты (Sigma-Aldrich), метиловый спирт CH₃OH, ацетон, ацетонитрил CH₃CN (Химмед).

Синтез {[*цис*-Pd(C₄H₂O₄)(H₂O)] · (H₂O)}_n (I). В круглодонную колбу помещали раствор Pd₃(CH₃CO₂)₆ 0.224 г (1 ммоль) в CH₃OH и 0.116 г (1 ммоль) малеиновой кислоты. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ~2.5 ч до образования светло-коричневого осадка, который отфильтровали через фильтр Шотта № 16, промывали метанолом (3 × 10 мл) и высушивали в вакууме. Выход 56%.

Найдено, %:	C 18.09;	H 2.86.
Для C ₄ H ₇ O ₆ Pd		
вычислено, %:	C 18.65;	H 2.74.

Синтез $\{[\text{цис-Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) выполняли по методике, аналогичной для I, с эквимолярным соотношением $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 0.224 г (1 ммоль) и 0.130 мл (1 ммоль) цитраконовой кислоты в CH_3OH . Синтез вели не более ~1.5 ч до образования осадка светло-коричневого цвета. При увеличении времени проведения синтеза начинается восстановление реакционного раствора до $\text{Pd}_{\text{мет}}$. Выход 68%.

Найдено, %:	C 20.56;	H 3.39.
Для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Pd}$		
вычислено, %:	C 20.81;	H 3.49.

Синтез $\{[\text{транс-Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (III). Синтез выполняли по методике, аналогичной для I, с эквимолярным соотношением $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 0.224 г (1 ммоль) и 0.116 г (1 ммоль) фумаровой кислоты в CH_3OH до образования осадка светло-коричневого цвета. Выход 45%.

Найдено, %:	C 19.04;	H 2.88.
Для $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Pd}$		
вычислено, %:	C 18.65;	H 2.74.

Синтез $[\text{Pd}(\text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_2)]$ (IV). В маточный раствор синтеза I после отделения осадка добавляли 0.116 г (1 ммоль) малеиновой кислоты и 5 мл CH_3CN . При этом цвет реакционной смеси из светло-коричневого становился светло-зеленым. Из полученного раствора через 5 сут сформировывался кристаллический осадок светло-зеленого цвета (с микровкраплениями металлического Pd), из которого был отобран монокристалл.

Элементный анализ проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba Instruments CHNSOEA 1108.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале $4000-550 \text{ см}^{-1}$ методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы NICOLET (однолучевой, сканирующий, светоделитель CsI, детектор TGS-CsI, фотометрическая точность 0.1%, разрешение 2 см^{-1}) с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом. Образцы наносили непосредственно на алмазный кристалл без дополнительной пробоподготовки.

КР-спектры регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния in Via "Renishaw" с длиной волны лазерного излучения $\lambda = 633 \text{ нм}$ и мощностью менее 1 мВт.

Спектры ЭПР комплексов регистрировали с использованием спектрометра ЭПР Elexsys E680X фирмы BRUKER в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре. Исследуемые вещества после синтеза помещали в кварцевые ампулы и хранили в ампулах в течение

всего срока эксперимента. Нагревание до 40°C проводили непосредственно в ампулах. Спектры исследуемых соединений корректировали с учетом спектра пустого резонатора. Концентрацию неспаренных электронов определяли двойным интегрированием спектров ЭПР и последующим анализом результатов с помощью функции Spin-Count ЭПР-спектрометра, калиброванного эталоном Alanine Spin Concentration Sample фирмы BRUKER с концентрацией неспаренных электронов $1.75 \times 10^{17} (\pm 10\%)$.

Дифференциально-термический анализ проводили на приборе синхронный термоанализатор SDT Q600 (TA Instruments) в изотермических условиях при 40°C и постоянно повышающейся температуре в интервале $25-250^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РСА IV выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при 240 К (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [33, 34]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL) [33]. Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы "наездник". Исследованный кристалл представлял собой рацемический двойник с соотношением компонент 0.56(5) : 0.44(5).

Параметры кристаллической структуры IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2039147; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные в работе полимерные комплексы Pd(I) $\{[\text{цис-Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (I), $\{[\text{цис-Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) $\{[\text{транс-Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (III) – результат реакции ацетата Pd(II) в метаноле с малеиновой, цитраконовой и фумаровой кислотами при соотношении реагентов 1 : 1, сопровождающийся восстановлением Pd(II) и образованием координационных полимеров Pd(I). В соответствии с аналитическими данными полученные соединения, характеризующиеся соотношением Pd : дикарбоксилат-ион : H_2O , равным 1 : 1 : $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 2$ (I, III) и 3 (II), практически нерастворимы в стандартных органических растворителях.

Строение I–III определяется прежде всего строением исходных кислот (схема 1), а именно расположением карбоксилатных групп относительно двойной связи: *цис*-расположением в малеиновой и цитраконовой кислотах и *транс*-расположением в фумаровой кислоте. Анализ данных о строении малеиновой и фумаровой кислот методом квантовой

химии позволил авторам [35] выявить наиболее стабильные конформеры малеиновой и фумаровой кислот. Наиболее стабильный почти плоский конформер малеиновой кислоты содержит семичлен-

ное кольцо $\text{O}=\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_3(\text{H})-\text{CH}_2-\text{OH}$, образуемое формирующейся внутримолекулярной водородной связью $-\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}-$ между карбоксилатными группами одной молекулы малеиновой кислоты [35]. Полученные данные подтверждены расчетными и экспериментальными данными ИК-спектроскопии, а именно положением как несопряженных, так и сопряженных OH - и CO -групп. Рассматривая результаты исследования фумаровой кислоты, авторы [35] выделили три наиболее стабильных конформера с мало отличающимися ИК-спектроскопическими данными, представляющими собой широкие полосы в области $1760-1765\text{ см}^{-1}$, что является следствием сильного сопряжения в фумаровой кислоте *транс*-расположенных карбоксилатных групп по отношению к двойной связи.

Следует отметить, что представленные в [35] исследования методом ИК-спектроскопии получены на образцах мономеров кислот высокой чистоты, приготовленных по специальной методике и выполнены при температуре жидкого азота. Используемые в нашей работе кислоты не подвергались специальной очистке. Некоторое расхождение в положении полос в ИК-спектрах используемых кислот с их положением в [35] обусловлены различием методов регистрации спектров и их пробоподготовки. Тем не менее ИК-спектроскопические характеристики используемых нами кислот принципиально не отличались от данных [35]. Так, подтверждением существования семичленного цикла в используемой в настоящей работе малеиновой кислоте являются полосы внешних и входящих в семичленный цикл групп $\text{C}=\text{O}$ при 1812 и 1703 см^{-1} , аналогичные полосам этих групп при 1808 и 1722 см^{-1} в [35], а также появление полос при 2164 , 1887 см^{-1} , связанных с образованием водородной связи, формирующей семичленный цикл в малеиновой кислоте. Сложная система сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ линейной молекулы фумаровой кислоты описывается в ИК-спектре широкой полосой при 1691 см^{-1} , в которой невозможно выделить отдельные колебания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. В спектре цитраконовой кислоты (CH_3 -группы у двойной связи вместо протона) наблюдаются полосы при 1691 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$, так и при 1640 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$. Спектры малеиновой, цитраконовой и фумаровой кислот содержат широкую область поглощения с рядом полос в интервале $3100-2100\text{ см}^{-1}$, характеризующих образование внутри- и межмолекулярных водородных связей. На фоне широкой полосы обозначаются пики полос при 3057 (I), 3060 (II) и 3082 (III), отвечающих валентным ко-

лебаниям $\nu(\text{CH})$ и 2994 , 2961 см^{-1} (II), соответствующих колебаниям $\nu(\text{CH}_3)$. Типичные для карбоновых кислот $\delta(\text{COH})$ и $\nu(\text{COH})$ проявляются в характерных для данного класса соединений диапазонах $1450-1420$ и $1300-1200\text{ см}^{-1}$ соответственно. Такой подробный анализ спектров, используемых нами кислот, с учетом данных [35], был необходим для определения изменений в ИК-спектрах, происходящих в карбоксилатных группах при их координации палладием.

В спектрах I–III исчезают полосы сопряженных и несопряженных OH - и $\text{C}=\text{O}$ -групп кислот и появляются полосы при 1555 (I), 1539 (II) и 1516 (III) см^{-1} , характеризующие $\nu_{as}(\text{COO})$, и при 1382 (I), 1374 (II) и 1383 см^{-1} (III), обусловленные $\nu_s(\text{COO})$. Этот набор полос свидетельствует о мостиковой координации карбоксилатных групп обеих кислот. При этом в I–III при сохранении соотношения $\text{Pd} : \text{дикарбоксилат-ион} = 1 : 1$ каждый атом палладия координирует только один атом кислорода одной карбоксилатной группы дикарбоновой кислоты, а второй атом кислорода каждой мостиковой карбоксилатной группы координируется ближайшим атомом палладия соседнего кластера. Таким образом, одна молекула дикарбоновой кислоты, связывая четыре атома палладия, формирует полимерную сетку с объемными полостями (порами), что проявляется в уширении полос, соответствующих колебаниям ν_{as} , и наблюдается только в ИК-спектрах I–III.

Присутствие молекул воды в I–III проявляется в их ИК-спектрах в виде широкой полосы, отвечающей колебаниям $\nu(\text{OH})$, в области $3300-3200\text{ см}^{-1}$ [21]. Полосы $\delta(\text{HOH})$ в I–III перекрываются полосами, отвечающими колебаниям $\nu_{as}(\text{COO})$ этих комплексов. Координационная сфера каждого атома Pd(I) дополняется одной координированной молекулой воды и связью $\text{Pd}-\text{Pd}$, наличие которой подтверждается полосой при 306 см^{-1} $\nu(\text{Pd}-\text{Pd})$ в КР-спектре. С учетом изложенного выше и рентгеноструктурных данных полимерных матриц малеината и фумарата Ag(I) , основой которых является биядерный малеинат Ag(I) и четырехъядерный фумарат Ag(I) [23], было сделано заключение о четырехъядерном кластере, как строительном блоке образующихся координационных полимеров I–III. Каждая молекула дикарбоновой кислоты связывает четыре атома палладия, что и обуславливает формирование полимерной сетки I–III. Как видно из схемы 2, каркасы кластеров I и III имеют принципиально схожее строение, но за счет разного направления карбоксилатных групп в малеиновой (*цис*-расположения в I) и фумаровой кислотах (*транс*-расположения в III) координационные полимеры должны формироваться кластерными единицами с разной величиной пор в них.

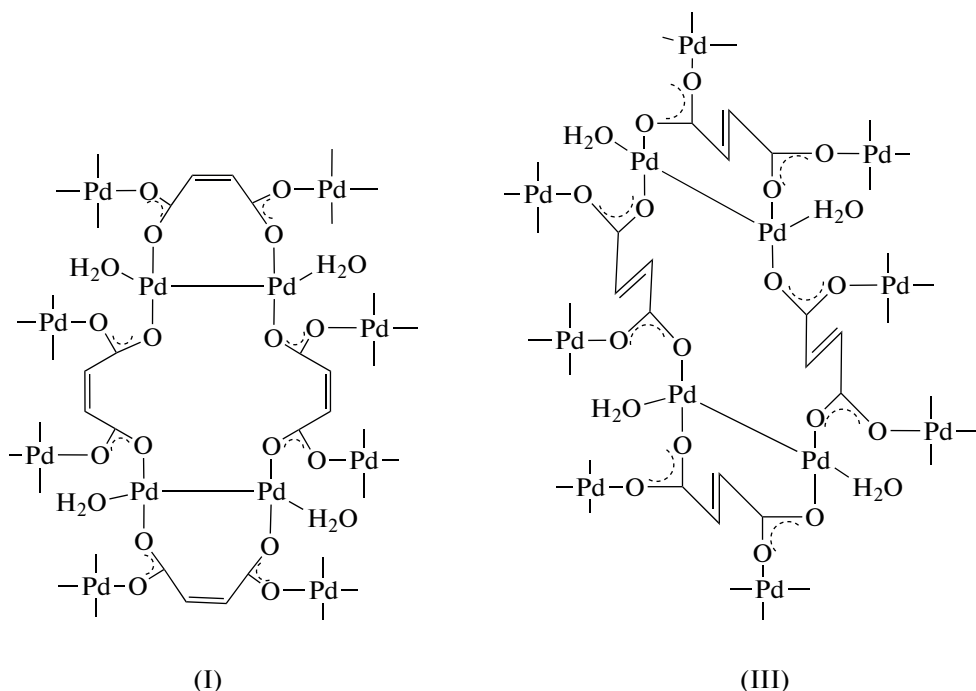


Схема 2.

Известно, что спектроскопия ЭПР является чрезвычайно чувствительным методом определения наличия неспаренных электронов в веществах и материалах различной природы, в частности в координационных соединениях [36]. На рис. 1 представлены спектры ЭПР соединений I–III при комнатной температуре, аналогичные спектрам комплексов Pd(I) с сорбиновой и 4-пентеновой кислотами [29]. Наличие неспаренных электронов в соединениях I–III, по данным ЭПР, свидетельствует о том, что на момент выделения комплекса процесс формирования связи Pd–Pd в их полимерной матрице полностью не завершается, но замедляется в твердофазной матрице при выделении комплексов I–III.

Измерение концентрации неспаренных электронов позволяет выявить влияние природы карбоксилатного лиганда на процессы формирования парамагнитных центров в их полимерной матрице. Из табл. 1 видно, что концентрация практически одинаковая в I и II с *цис*-расположенными карбоксилатными группами и почти на порядок выше в соединении III с их *транс*-расположением.

Следует заметить, что на количество парамагнитных центров в полимерных матрицах I–III может влиять изменение условий их синтеза. Так, замена метилового спирта на ацетон в синтезе цитратоната Pd(I) II приводит к увеличению количества неспаренных электронов до 2.45×10^{18} спин/г про-

тив 2.46×10^{17} спин/г при синтезе II в метаноле. Уменьшение температуры синтеза I сопровождается увеличением количества неспаренных электронов в образце до 1.05×10^{19} спин/г по сравнению с их содержанием в I, полученном при комнатной температуре (2.52×10^{17} спин/г). Изложенные выше результаты об увеличении числа неспаренных электронов при замене метанола ацетоном или

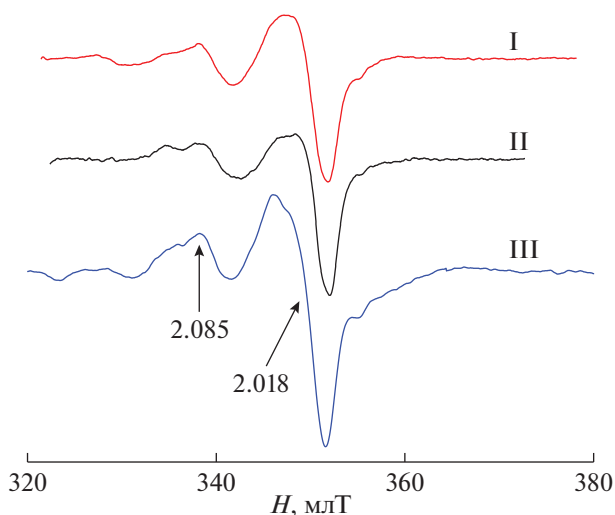


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов I–III при комнатной температуре.

Таблица 1. Концентрация неспаренных электронов в полимерной матрице I–III по данным ЭПР

Соединение	Концентрация неспаренных электронов, спин/г		
	после синтеза	после нагревания при 40°C, 2 ч	после хранения 4 мес.
I	2.52×10^{17}	1.57×10^{17}	1.08×10^{17}
II	2.46×10^{17}	1.18×10^{17}	5.02×10^{16}
III	1.75×10^{18}	1.16×10^{18}	8.74×10^{17}

при снижении температуры реакции свидетельствуют о замедлении процессов формирования связей Pd–Pd в полимерной матрице I и в описанных выше условиях синтеза II при сохранении брутто-формулы. В связи с изложенным выше представляет несомненный интерес изучение влияния повышения температуры на процессы, происходящие в полимерных матрицах соединений I–III.

Данные о процессах, идущих в I–III при их нагревании, были получены методом ТГ и ДТА. На первом этапе было проведено исследование весовых изменений в соединениях I–III в изотермических условиях при 40°C (2 ч) и соответствующих изменений концентрации неспаренных электронов в них при тех же условиях. Комплексы I и III теряют в массе до 6%, что несколько ниже значения потери одной сольватной молекулы воды в расчете на один атом Pd (7%) как следствия прерывания процесса при 40°C через 2 ч. Термогравимграмма II, записанная в тех же условиях, демонстрирует убыль массы в 12%, что соответствует процессу потери двух сольватных молекулы воды.

По данным спектроскопии ЭПР, после изотермической выдержки I–III (40°C, 2 ч) и последующем хранении их при комнатной температуре в течение 4 мес. наблюдается некоторое уменьшение концентрации неспаренных электронов в их полимерных матрицах (табл. 1), что, хотя и свидетельствует о продолжающемся медленном процессе формирования связей Pd–Pd, позволяет оценивать полученные дикарбоксилатные полимеры Pd(I) как координационные полимеры со стабильными парамагнитными центрами.

Термогравимграммы I–III, полученные при их нагревании в интервале 30–250°C со скоростью 5°C/мин, демонстрируют плавный ход дифференциальных кривых в интервале 35–50°C, который отвечает весовой потере по одной сольватной молекуле воды. При 90°C наблюдается эндотермический процесс, сопровождающийся увеличением потери массы по сравнению с потерей только соль-

ватных молекул (7%) и отвечающий началу процесса потери координированной молекулы воды. Однако выше 100°C эндотермический процесс непрерывно переходит в экзотермический процесс полного распада комплекса, завершающийся при 135–150°C. Масса твердого остатка соответствует содержанию Pd в исходных комплексах I и III (41%). На термогравимграмме II наблюдается потеря веса ~12%, отвечающая потере двух сольватных молекул воды. Далее, в интервале 150–175°C происходит резкая общая потеря веса ~63%, свидетельствующая о полном разложении комплекса.

Как было показано в [29], потеря координационной сферой мокарбоксилата Pd(I) – сорбата Pd(I) – координированной молекулы воды сопровождается его превращением в диамагнитный комплекс. Однако, как показало исследование дикарбоксилатов Pd(I), удаление координированной молекулы воды в I–III сопровождается полным разложением комплексов, что не позволяет получить их безводные диамагнитные аналоги, подобно сорбату Pd(I) [29].

Влияние природы образующих I–III карбоновых кислот на их реакционную способность показано при изучении взаимодействия I–III с CH₃CN. Комплекс III при взаимодействии с CH₃CN быстро восстанавливается до Pd(0) как в метаноле, так и в ацетоне. Комплекс II при реакции с CH₃CN восстанавливается в метаноле. Комплекс I в реакции с CH₃CN в ацетоне восстанавливается до Pd(0), а в метаноле образуется моноядерный комплекс Pd(II) – [Pd(НООС–СН–СН(СН₃О))(СН₃СN)₂] (IV), строение которого подтверждено данными РСА (рис. 2). Образование комплекса IV – результат проходящих в реакции двух процессов. В первом – в результате окислительно-восстановительной реакции Pd(I) в исходном комплексе диспропорционирует на образующийся комплекс Pd(II) и Pd(0), микровкрапления которого наблюдаются в кристаллической массе IV. Вторая реакция – восстановление двойной связи до оди-

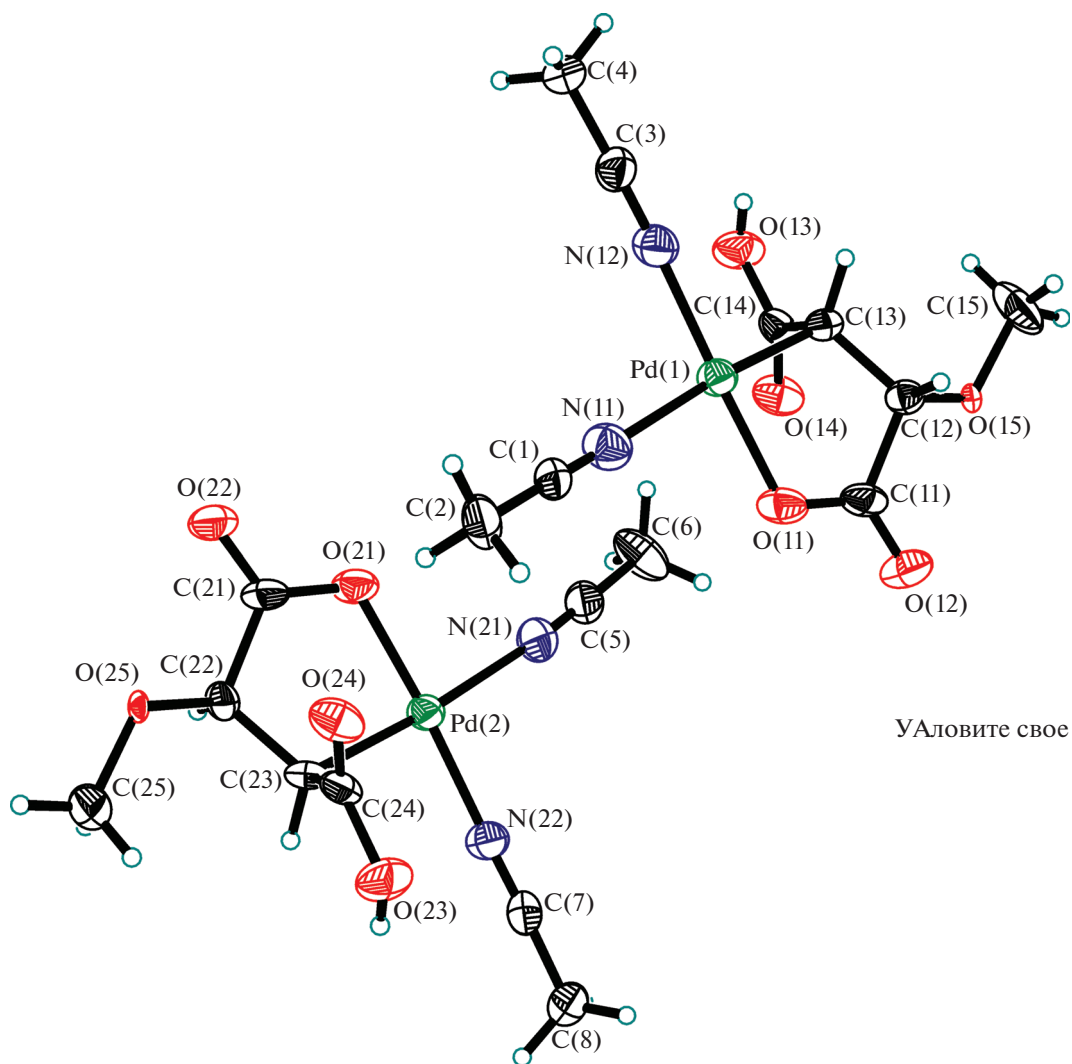


Рис. 2. Обе кристаллографически независимые молекулы в структуре IV. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

нарной – сопровождается образованием пятичленного цикла, координируемого Pd(I) связью β -углерода восстановленной двойной связи и кислородом одной карбоксилатной группы малеиновой кислоты. Вторая протонированная карбоксилатная группа остается свободной. Координационная сфера Pd(II) дополняется двумя молекулами ацетонитрила. В табл. 2 и 3 представлены кристаллографические данные IV.

В псевдосимметричной структуре IV присутствуют две кристаллографически независимые молекулы комплекса с очень близкими геометрическими параметрами, о чем свидетельствует результат взаимного наложения молекул с использованием метода наименьших квадратов (рис. 3).

Центральные атомы палладия находятся в плоско-квадратном окружении с *цис*-углами между лигандами, лежащими в пределах $83.44(17)^\circ$ – $93.6(2)^\circ$. Как и исследовало ожидать, наименьшие значения этих углов относятся к эндоциклическим OPdC. Отклонения атомов Pd от плоскостей четырех базовых атомов не превышают 0.02 \AA . Координационное окружение атомов металла состоит из хелатирующего O,C-лиганда и двух молекул ацетонитрила в *цис*-положениях относительно друг друга. Интересно отметить, что расстояния Pd–N в обеих молекулах различаются более чем на 0.1 \AA , что, очевидно, вызвано сильно различным *транс*-влиянием противоположащих лигандов. Длины связей Pd–O близки к средней величине, найденной для немостиковых карбоксилатных комплексов пал-

Таблица 2. Кристаллографические данные и детали уточнения структуры IV

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_9H_{12}N_2O_5Pd$
M	334.61
Размер кристалла, мм	$0.40 \times 0.20 \times 0.20$
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$Pna2_1$
$a, \text{Å}$	13.3046(4)
$b, \text{Å}$	14.3496(4)
$c, \text{Å}$	12.7197(3)
$V, \text{Å}^3$	2428.39(11)
Z	8
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1.830
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	1.539
$F(000)$	1328
Область θ , град	2.09–30.00
Интервалы индексов	$-18 \leq h \leq 18,$ $-19 \leq k \leq 20,$ $-17 \leq l \leq 16$
Всего отражений	27856
Независимых отражений (R_{int})	6400(0.0321)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5670
Число уточняемых параметров	314
R_1 по $I > 2\sigma(I)$	0.0588
wR_2 (все данные)	0.1452
GOOF по F^2	1.125
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, e/\text{Å}^3$	-0.584/3.394

Таблица 3. Длины связей (d) в структуре IV

Связь	Длина связи, Å
Pd(1)–N(12)	1.974(5)
Pd(2)–N(22)	1.981(4)
Pd(1)–O(11)	1.995(4)
Pd(2)–O(21)	2.000(4)
Pd(1)–C(13)	2.043(5)
Pd(2)–C(23)	2.030(5)
Pd(1)–N(11)	2.115(5)
Pd(2)–N(21)	2.122(5)

ладия по КБСД [37] – 2.043 Å (876 структур, вер. 5.40, август 2019). То же самое наблюдается и для связи Pd–C_{Алк}, средняя величина которой для плоско-квадратных комплексов палладия составляет 2.057 Å исходя из данных КБСД (по 1487 структурам). В обеих молекулах пятичленный металлоцикл принимает конформацию конверта, где в качестве клапана выступают атомы углерода C(13) и C(23), связанные с металлом. В кристалле соседние молекулы связаны в цепочки вдоль оси a за счет сильных водородных связей (O...O 2.649(7),

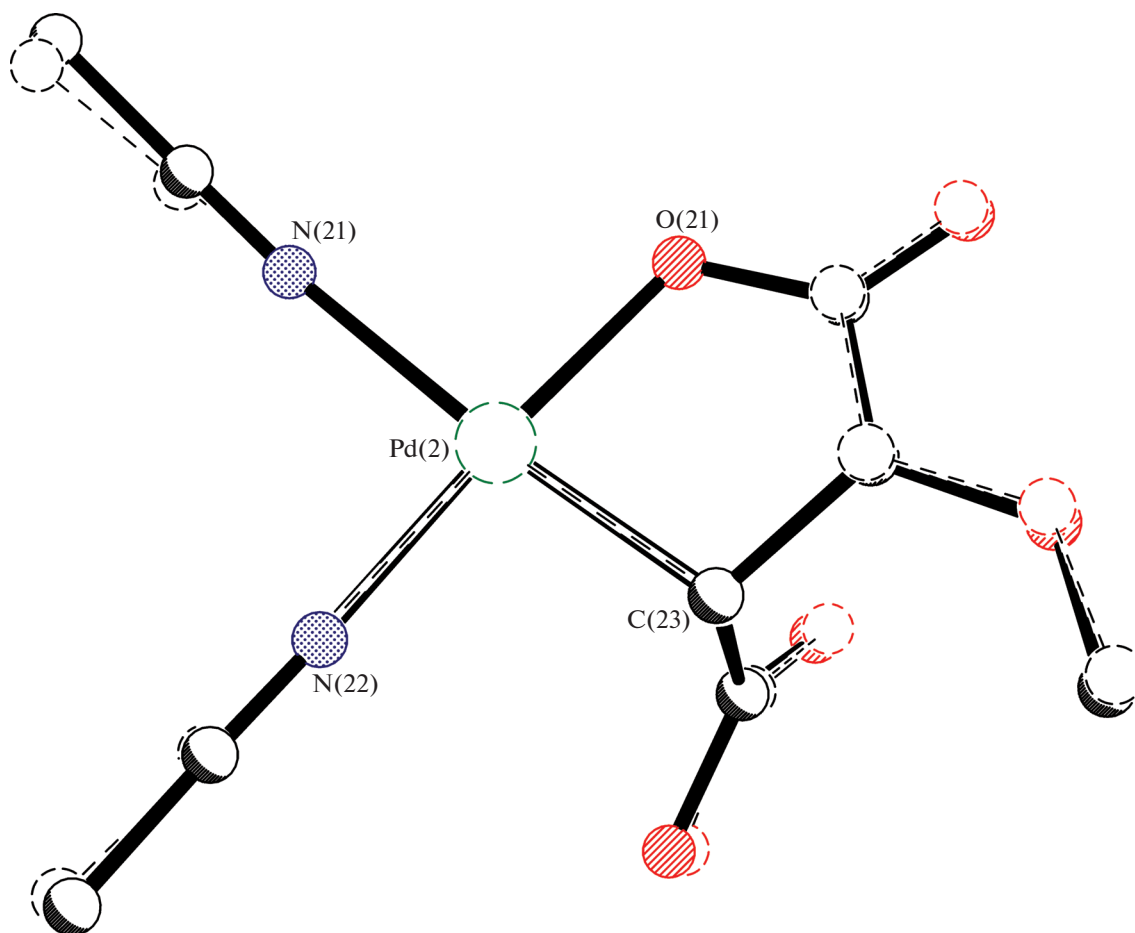


Рис. 3. Взаимное наложение независимых молекул в структуре IV с использованием МНК.

2.652(7) Å) между карбоксильными группами (рис. 4).

Таким образом, впервые осуществлен синтез координационных полимеров Pd(I) с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами – малеиновой, цитраконовой и fumarовой – со стабильными парамагнитными центрами в их полимерной матрице. Методами ИК-, ЭПР-спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено, что строительными блоками комплексов I–III могут являться кластеры, каркас которых состоит из четырех атомов палладия, координирующих четыре молекулы кислоты, координационная сфера, каждого атома Pd(I) в которых дополняется одной молекулой воды и связью Pd–Pd. При нагревании I–III при 40°C происходит потеря только сольватных молекул воды. В условиях записи термограмм I–III при 30–250°C после потери сольватных молекул воды начинается процесс

потери координационных молекул воды, который сопровождается полным их до Pd_{мет.}

При взаимодействии I с CH₃CN в метаноле протекающая окислительно-восстановительная реакция сопровождается диспропорционированием I на комплекс Pd(II) и Pd(0). В образовавшемся комплексе [Pd(HOOC–CH–CH(CH₃O))(CH₃CN)₂] (IV), координационная сфера Pd(II) формируется за счет координации двух молекул CH₃CN и пятичленного цикла, образовавшегося после восстановления двойной связи и связанного с Pd(II) связью Pd–β-C и атомом кислорода одной карбоксилатной группы малеиновой кислоты.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Частично исследования проведены на

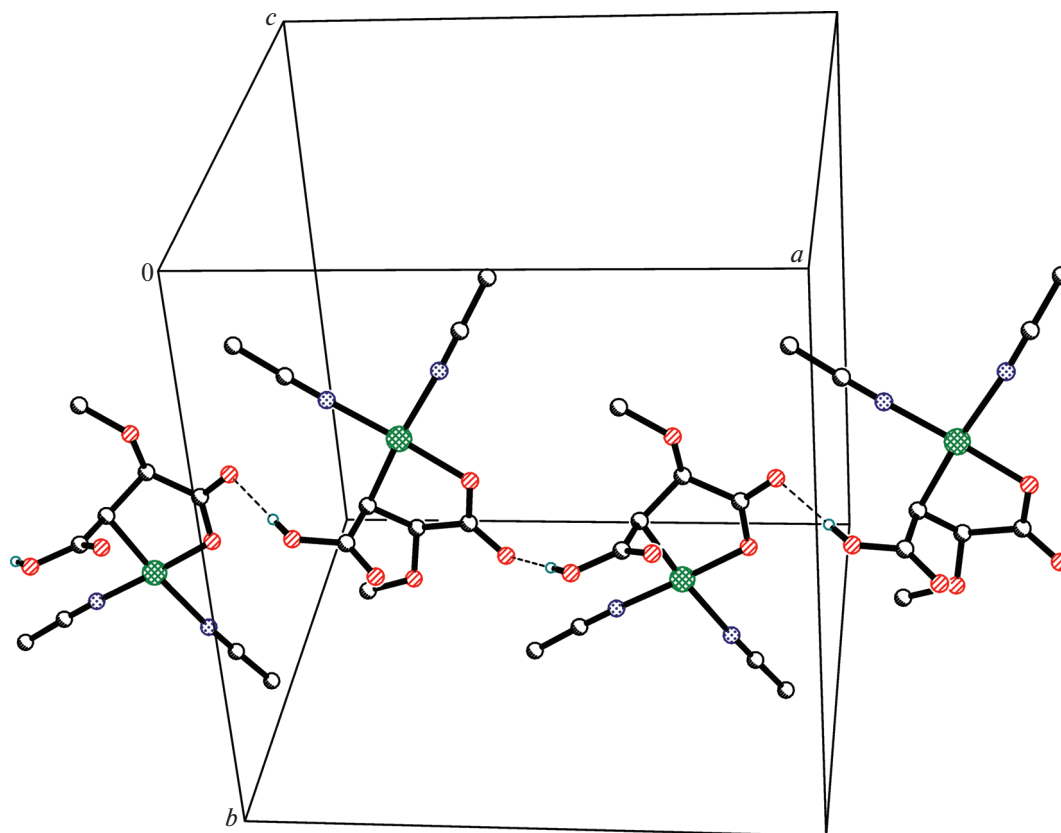


Рис. 4. Водородно-связанные цепочки молекул в структуре IV.

оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, спектры КР получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН, рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках государственного задания лаборатории кристаллохимии в ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bailar J.C.* // *J.R.J. Inorg. React.* 1964. V. 1. P. 1.
2. *Robin A.Y., Fromm K.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 2127.
3. *Noro S.-I., Miyasaka H., Kitagawa S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 133.
4. *Zaworotko M.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 1994. P. 283.
5. *Robson R.J.* // *Dalton Trans.* 2000. P. 3735.
6. *Moulton B., Zaworotko M.J.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1629.
7. *Kim K.* // *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. P. 96.
8. *Miyasaka H., Matsumoto N., Okawa H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 981.
9. *Coronado E., Gaslan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J. et al.* // *Nature.* 2000. V. 408. P. 447.
10. *Hunig S., Kemmer M., Meixner H. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. P. 899.
11. *Kitagawa H., Onodera N., Sonoyama T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 10068.
12. *Hou H., Meng X., Song Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 4068.
13. *Barthelet K., Marrot J., Riou D. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 281.
14. *Kim J., Chen B., Reinke T. M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. T. 123. 8239.
15. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 270.
16. *Kickelbick G.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 1. P. 83.
17. *Pomogailo A.D., Savostyanov V.S.* *Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers.* BocaRaton (FL): CRCPress, 1994.
18. *Порай-Кошиц М.А.* // *Итоги науки и техники. Кристаллохимия.* Т. 1 / Под ред. Гилинской Э.Ф. Москва: Изд-во ВИНТИ, 1981. С. 3.
19. *Писаревский А.П., Мартыненко Л.И.* // *Коорд. химия.* 1994. Т. 20. С. 324.
20. *Кискин М.А., Еременко И.Л.* // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. С. 627.
21. *Porollo N.P., Aliev Z.G., Dzhardimalieva G.I. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. № 2. P. 362.
22. *Mori W., Takamizawa S.* // *J. Solid. State Chem.* 2000. V. 152. P. 120.
23. *Mori W., Sato T., Ohmura T. et al.* // *J. Solid. State Chem.* 2005. V. 178. P. 2552.

24. *Bar A.K., Chakrabarty R., Mukherjee P.T.* // *Organometallics*. 2008. V. 27. P. 3806.
25. *Neo Y.C., Yeo J.S.L., Low P.M.N. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 658. P. 159.
26. *Fernandes R.L., Takashi P.M., Frem R.C.G. et al.* // *J. Term. Analit. Calorim.* 2009. V. 97. P. 153.
27. *Ефименко И.А., Анкудинова П.В., Кузьмина Л.Г. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 7. С. 935 (*Efimenko I.A., Ankudinova P.V., Kuz'mina L.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 6. № 7. P. 848). <https://doi.org/10.1134/S0036023615070050>
28. *Ефименко И.А., Демина Л.И., Анкудинова П.В. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 10. С. 1309 (*Efimenko I.A., Demina L.I., Ankudinova P.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 10. P. 1252). <https://doi.org/10.1134/S0036023616100090>
29. *Efimenko I.A., Erofeeva O.S., Ugolkova E.A. et al.* // *Mend. Commun.* 2018. V. 28. P. 632.
30. *Prakash A.M., Wasowicz T., Kevan L.* // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 1985.
31. *Stokes L.S., Murphy D.M., Farley R.D. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 621.
32. *Ghosh A.K., Kevan L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 8044.
33. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
34. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A*. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
35. *Macoas E.M.S., Fausto R., Lundell J. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 3922.
36. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993.
37. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al.* // *Acta Crystallogr. B*. 2016. V. 72. P. 171.