

ЛИГАНДНЫЙ ОБМЕН И ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛА В РЕАКЦИИ ТРЕХЪЯДЕРНОГО АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ(II) С БИЯДЕРНЫМ ПИВАЛАТ-ПИРАЗОЛ-ПИРАЗОЛАТОМ ЦИНКА

© 2021 г. М. Н. Варгафтик¹, С. Е. Нефедов^{1, *}

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

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

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 13.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Обнаружено, что реакция $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ с $\text{Zn}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_2$ (HDmpz-3,5-диметилпиразол) в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к лигандному обмену, сопровождающемуся депротонированием координированного атомами цинка пиразола с образованием гетерокарбоксилатного 1D-координационного полимера $[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCMe})(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_3]_n$ (I) и трехъядерного комплекса, сольватированного 1,4-диоксаном $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (II). Соединения I, II исследованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА (CIF files CCDC № 2076508 (I), 2076509 (II) соответственно).

Ключевые слова: трехъядерный пиразолат палладия(II), пиразолат, палладий(II), цинк, пивалат-ацетатный координационный полимер, обмен лигандов, депротонирование пиразола, 3,5-диметилпиразол, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X2110008X

Реакции обмена лигандов достаточно традиционны для координационной химии и направление таких реакций, а также состав конечных продуктов в первом приближении определяются теорией жесткости–мягкости Пирсона [1, 2].

В то же время одним из направлений реакций лигандного обмена является перенос протона с образованием новых типов анионов и выделением в реакционный раствор более устойчивого основания с протоном. В частности, пиразол и его аналоги способны связываться с атомом металла пиридиновым атомом азота гетероцикла и давать анион в результате депротонирования пиррольного NH-фрагмента. Образование аниона приводит к тому, что такой двуатомный трехэлектроннодонорный пиразолат-анион становится мостиковым, формируя би-, полиядерные комплексы и кластеры. Такие соединения были получены практически для всех 3d-металлов: биядерные: $\text{M}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOCR})_2$ (M = Zn, Cu, Co) [3], полиядерные металлоциклы: $[\text{Zn}_4(\mu\text{-Dmpz})_6(\mu\text{-OH})_2]_2$ и $[\text{Zn}_4(\mu\text{-Dmpz})_6(\mu\text{-OH})_2]_4$ [4]; $\text{Cu}_8(\mu\text{-Dmpz})_8(\mu\text{-OH})_8$ [5], $\{\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Pz})\}_n$ (n = 6, 8, 9, 12, 14 [6, 7], $\{\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Pz})\}_n$ (n = 28, 31) [8]; $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-OH})_6(\mu\text{-Pz})_{12}](\text{CH}_8\text{CN})_4$ [9]; $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})-$

$(\mu\text{-4-NO}_2\text{-Pz})_6(\text{NO}_2)_3]$ [10], $\text{Co}_4^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Dmpz})_6$ [11], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-4-NO}_2\text{-Pz})(\mu\text{-Dmpz})_{10}(\text{NO}_2)_2]$ [10]; $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-4-NO}_2\text{-Pz})(\mu\text{-Dmpz})_{12}(\text{NO}_2)_2]$ [10]; комплексы железа(III) на основе кубана $\text{Fe}_4\text{O}_4 - \text{Fe}_8(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-Pz})_{12}\text{Cl}_4$ [12], $\text{Fe}_8(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-Pz})_{12}\text{X}_4$ (Pz = 4-Cl-Pz, 4-Me-Pz; X = Br) [13]; комплексы марганца(III) на основе кубанового мотива – $\text{Mn}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-Pz})_8(\mu\text{-OMe})_4(\text{OMe})_4$ [14]. Отметим также, что есть несколько примеров, когда пиразолат-анион формирует гетерометаллические кластеры на основе Pt(II): $\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_6$, $\text{Pt}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_4(\text{Ph}_2\text{PzH})_2$, $\text{Pt}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_4(\text{Ph}_2\text{PzH})_2$, $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Dmpz})(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_6$, $\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Dmpz})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_6$ [15], $\text{Pt}_2\text{M}_4(\mu\text{-Dmpz})_8$ (M = Ag, Cu) [16].

В настоящей работе сообщается о строении продуктов реакции ацетата палладия и биядерного пиразолат-пиразол-пивалата цинка, сопровождающейся лигандным обменом и депротонированием пиразола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексы получали согласно методикам, опубликованным в [17, 18].

Синтез $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_3](\mu\text{-OOCMe})\}_n$ (I) и $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-диоксан}$) (II). К оранжевому раствору 0.2 г (0.089 мм) ацетата палладия в 5 мл хлористого метилена медленно по каплям добавляли бесцветный раствор 0.64 г (0.089 мм) $\text{Zn}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC}'\text{Bu})_2$ в 5 мл хлористого метилена. Полученную смесь перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 1 ч. Цвет раствора постепенно менялся с оранжевого на желтый. К полученному раствору добавляли 3 мл гексана и по одной капле бензола и 1,4-диоксана. Раствор концентрировали при нагревании в вакууме водоструйного насоса до 5 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 суток. Выпавшие при этом бесцветные и палевые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным бензолом (2 × 5 мл), гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона.

Крупные бесцветные (I) и палевые (II) кристаллы отделяли из смеси механически под микроскопом. Выход 0.12 г (28%).

Найдено, %: C 40.75; H 6.21.

Для $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Zn}_2$ (I)

вычислено, %: C 41.40; H 6.13.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3434 сл, 2964 ср, 2920 ср, 1629 ср, 1582 с, 1562 оч.с, 1557 оч.с, 1485 с, 1428 с, 1301 сл, 1228 ср, 1049 сл, 897 сл, 789 сл, 764 сл, 726 сл, 648 сл, 606 сл, 574 сл, 518 сл, 476 сл. Выход 0.09 г (32%).

Найдено, %: C 42.24; H 4.55; N 17.44.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{OPd}_3$ (II)

вычислено, %: C 42.41; H 4.64; N 17.58.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2996 ср, 2820 ср, 1992 сл.ш, 1682 ср, 1570 с, 1552 с, 1483 ср, 1444 ср, 1308 сл, 1228 ср, 860 ср.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

РСА I, II выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Уточнение структур выполнено с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [19–22]. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структурные данные для комплексов депонируются в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2076508 (I), 2076509 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что реакция ацетата палладия(II) с $\text{Zn}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC}'\text{Bu})_2$ в хлористом метилена при комнатной температуре приводит к образованию комплексов: бесцветного 1D-координационного полимера (КП) $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_3](\mu\text{-OOCMe})\}_n$ (I, выход 28%) и трехядерного пирозолат мостикового комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (II, выход 32%). Полученные результаты вполне соответствуют теории жесткости–мягкости Пирсона, когда мягкий катион Pd^{2+} связывается с мягким анионом Dmpz^- , а промежуточный Zn^{2+} – с жестким OOCR^- [2]. Отметим, однако, что реакция сопровождается депротонированием пирозола, причем атом водорода связывается с анионом карбоновой кислоты, что приводит в растворе к равновесию в связи с близкими значениями показателей кислотности ($R = \text{Me}, 'Bu$; $pK_a = 4.76, 5.05$ при 25°C в H_2O соответственно [23]) образующихся кислот.

По данным РСА, в КП комплекса I (табл. 1, 2) биядерные фрагменты $\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_3$ ($\text{Zn}\dots\text{Zn}$ 3.211(1) Å), имеющие три пивалатных мостика ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.913(9)–1.952(9) Å), связаны в полимер через ацетатный мостик ($\text{Z}-\text{O}$ 1.941(8)–1.942(8) Å), при этом атом металла находится в искаженном тетраэдрическом окружении. Заметим, что близлежащие димеры в полимере находятся под углом 85.9° и через один они параллельны (рис. 1, 2) с расстояниями между атомами металлов близлежащих димеров в 1D-линии 4.455 Å, а расстояние между близлежащими атомами металлов соседних слоев составляет 8.774 Å.

Необходимо отметить, что 1D-КП, имеющие в своем составе фрагменты $\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCR})_3$, связанные мостиком OOCR^- , известны. Однако, в отличие от I, все они формируются за счет одинаковых карбоксилат-анионов. Так, например, были получены КП с $R = \text{Ph}$ [24], *изо*-Pr [25], Mes [26], $\text{CH}_2'\text{Bu}$ [25], CF_3 [27], 2-Cl-Ph [28].

Вторым продуктом реакции оказался трехядерный пирозолат-мостиковый комплекс $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6$ (II). По данным РСА, в II (табл. 1, 2) три атома металла находятся на расстояниях длиной $\text{Pd}(1)\dots\text{Pd}(2)$ 2.9766(6) и $\text{Pd}(2)\dots\text{Pd}(2)$ 3.0059(10) Å и соединены попарно двумя Dmpz-мостиками ($\text{Pd}(1)-\text{N}(1)$ 2.026(4), $\text{Pd}(1)-\text{N}(3)$ 2.010(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(2)$ 1.970(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(4)$ 1.962(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(5)$ 1.957(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(6)$ 1.960(4) Å). В итоге каждый атом металла оказывается в плоско-квадратном окружении четырех атомов азота, принадлежащих мостиковым анионам (рис. 3). Геометрия полученного пирозолата II мало отличается от известных трехядерных комплексов Pd_3 с пирозолатными мостиками, имеющими разные заместители R в анионах. Так, исходя из $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, HPz и 4-MePz или $\text{Pd}(\text{HPz})_4\text{Cl}_2$, триэтиламина в ацетонитриле были получены и структурно охарактеризованы

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₁₇ H ₃₀ O ₈ Zn ₂	C ₃₄ H ₄₄ N ₁₂ OPd ₃
<i>M</i>	493.15	956.01
Цвет	Бесцветный	Палевый
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>I</i> bat
<i>a</i> , Å	9.644(6)	24.7898(15)
<i>b</i> , Å	12.911(7)	15.6505(10)
<i>c</i> , Å	19.776(11)	19.320(2)
α , град	90	90
β , град	98.511(9)	90
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	2435(2)	7495.7(11)
<i>Z</i>	4	8
ρ (выч.), мг/м ³	1.345	1.694
μ , мм ⁻¹	2.003	1.469
<i>F</i> (000)	1024	3824
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.18 × 0.16	0.26 × 0.24 × 0.22
θ -Область сканирования, град	2.08–26.00	2.61–28.00
Интервалы индексов отражений	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число отражений	18069	33616
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4758 (0.1590)	4634 (0.0366)
GOOF	1.233	1.095
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0997, <i>wR</i> ₂ = 0.2230	<i>R</i> ₁ = 0.0494, <i>wR</i> ₂ = 0.1520
<i>R</i> (по всем рефлексам)	<i>R</i> ₁ = 0.2233, <i>wR</i> ₂ = 0.2697	<i>R</i> ₁ = 0.0590, <i>wR</i> ₂ = 0.1688
Электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1.521/–1.086	1.614/–2.054

комплексы Pd₃(μ-Pz)₆ (Pd...Pd 3.0270(4), 3.0607(4), 3.0460(3) Å, Pd–N 1.985(3)–2.020(3) Å); Pd₃(μ-Pz)₆ · 2MeCN (Pd...Pd 3.0293(4), 3.0559(3), 3.0560(3) Å, Pd–N 2.011(3)–2.024(3); Pd₃(μ-4-MePz)₆ · 2MeCN (в двух независимых молекулах) (Pd...Pd 3.0486(4)–3.0727(4), Pd–N 1.999(3)–2.029(3) Å) [29]. Показано, что реакция *cis*-PdCl₂(3-Ph-PzH)₂ со стехиометрическим количеством Et₃N на первой стадии дает трехъядерный комплекс Pd₃(μ-3-Ph-Pz)₄(3-Ph-Pz–H)₂Cl₂ (Pd...Pd 3.95 Å), дальнейшее добавление основания приводит к треугольнику Pd₃(μ-3-Ph-Pz)₆ (Pd...Pd 2.997(1), 3.079(1), 3.087(1) Å, Pd–N 1.963(9)–2.027(8) Å) [30]. Заметим, что в комплексе II из-за наличия двух донорных метильных групп, т.е. наиболее сильного из рассмотренных соединений основания Dmpz[–], расстояния Pd...Pd и Pd–N заметно укорочены.

Согласно предложению Р.Ж. Раптиса [30], сравнивая химическое поведение и особенности геометрии трехэлектронодонорных двухатомных пиразолат-анионов и трехатомных карбоксилат-анионов в однотипных полиядерных комплексах и кластерах для Pd₃(μ-OOCR)₆, обнаружено: R = Me (Pd...Pd 3.105(1)–3.203(1) Å, Pd–O 1.973(9)–2.014(9) Å [31]; R = Et (Pd...Pd 3.135(1)–3.191(1) Å, Pd–O_{средн} 1.993(9) Å) [32]; R = ^tBu (Pd...Pd 3.131(1)–3.132(1) Å, Pd–O_{средн} 1.980(8) Å) [32–34]; R = CF₃ (Pd...Pd 3.244(1)–3.266(1) Å, Pd–O 1.980(8) Å) и R = 2,4,6-C₆H₂(CH₃)₃ (Pd...Pd 3.131(1)–3.132(1) Å, Pd–O_{средн} 1.980(8) Å) [32]; R = CH₂Cl (Pd...Pd 3.2036(9), 3.1588(9), 3.2311(9) Å, Pd–O 1.987(6)–2.015(6) Å) [34]; R = *цикло*-C₆H₁₁ (Pd...Pd 3.1350(3), 3.2166(4), 3.2166(4) Å, Pd–O 1.9809(19)–1.987(2) Å) [34].

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексе I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Zn(2)–O(1)	1.930(9)	Zn(2)–O(3)	1.930(8)
Zn(2)–O(7)	1.941(8)	Zn(2)–O(5)	1.952(9)
Zn(1)–O(6)	1.913(9)	Zn(1)–O(2)	1.920(8)
Zn(1)–O(4)	1.927(8)	Zn(1)–O(8) ^{#1}	1.942(8)
O(8)–Zn(1) ^{#2}	1.942(8)		
II			
Pd(1)–N(3)	2.010(4)	Pd(1)–N(3) ^{#1}	2.010(4)
Pd(1)–N(1) ^{#1}	2.026(4)	Pd(1)–N(1)	2.026(4)
Pd(1)–Pd(2) ^{#1}	2.9766(6)	Pd(1)–Pd(2)	2.9766(6)
Pd(2)–N(5)	1.957(4)	Pd(2)–N(6)	1.960(4)
Pd(2)–N(4)	1.962(4)	Pd(2)–N(2)	1.970(4)
Pd(2)–Pd(2) ^{#1}	3.0059(10)	N(1)–N(2)	1.348(5)
N(3)–N(4)	1.373(5)	N(5)–N(5) ^{#1}	1.342(10)
N(6)–N(6) ^{#1}	1.369(10)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
I			
O(1)Zn(2)O(3)	121.4(4)	O(1)Zn(2)O(7)	109.9(4)
O(3)Zn(2)O(7)	106.1(4)	O(1)Zn(2)O(5)	106.4(4)
O(3)Zn(2)O(5)	107.0(4)	O(7)Zn(2)O(5)	104.9(4)
O(6)Zn(1)O(2)	114.3(4)	O(6)Zn(1)O(4)	115.6(4)
O(2)Zn(1)O(4)	113.5(4)	O(6)Zn(1)O(8) ^{#1}	102.6(3)
O(2)Zn(1)O(8) ^{#1}	105.5(4)	O(4)Zn(1)O(8) ^{#1}	103.3(4)
C(1)O(1)Zn(2)	137.5(9)	C(1)O(2)Zn(1)	129.3(9)
C(6)O(3)Zn(2)	136.7(9)	C(6)O(4)Zn(1)	126.6(8)
C(11)O(5)Zn(2)	132.3(11)	C(11)O(6)Zn(1)	136.6(11)
C(16)O(7)Zn(2)	109.8(7)	C(16)O(8)Zn(1) ^{#2}	132.0(8)
II			
N(3)Pd(1)N(3) ^{#1}	93.0(2)	N(3)Pd(1)N(1) ^{#1}	172.99(15)
N(3) ^{#1} Pd(1)N(1) ^{#1}	83.97(15)	N(3)Pd(1)N(1)	83.97(15)
N(3) ^{#1} Pd(1)N(1)	172.98(15)	N(1) ^{#1} Pd(1)N(1)	98.3(2)
N(3)Pd(1)Pd(2) ^{#1}	107.57(11)	N(3) ^{#1} Pd(1)Pd(2) ^{#1}	64.49(11)
N(1) ^{#1} Pd(1)Pd(2) ^{#1}	65.41(11)	N(1)Pd(1)Pd(2) ^{#1}	110.36(11)
N(3)Pd(1)Pd(2)	64.49(11)	N(3) ^{#1} Pd(1)Pd(2)	107.57(11)
N(1) ^{#1} Pd(1)Pd(2)	110.36(11)	N(1)Pd(1)Pd(2)	65.41(11)
Pd(2) ^{#1} Pd(1)Pd(2)	60.65(2)	N(5)Pd(2)N(6)	84.66(18)
N(5)–Pd(2)N(4)	96.32(17)	N(6)Pd(2)N(4)	170.53(18)
N(5)Pd(2)N(2)	178.22(18)	N(6)Pd(2)N(2)	94.37(17)
N(4)Pd(2)N(2)	84.39(16)	N(5)Pd(2)Pd(1)	112.60(14)
N(6)Pd(2)Pd(1)	103.20(13)	N(4)Pd(2)Pd(1)	67.70(11)
N(2)Pd(2)Pd(1)	66.14(11)	N(5)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	64.84(14)
N(6)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	65.33(14)	N(4)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	106.54(11)
N(2)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	113.39(12)	Pd(1)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	59.673(10)

* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ^{#1} $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; ^{#2} $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ (I); ^{#1} $x, y, -z + 1$ (II).

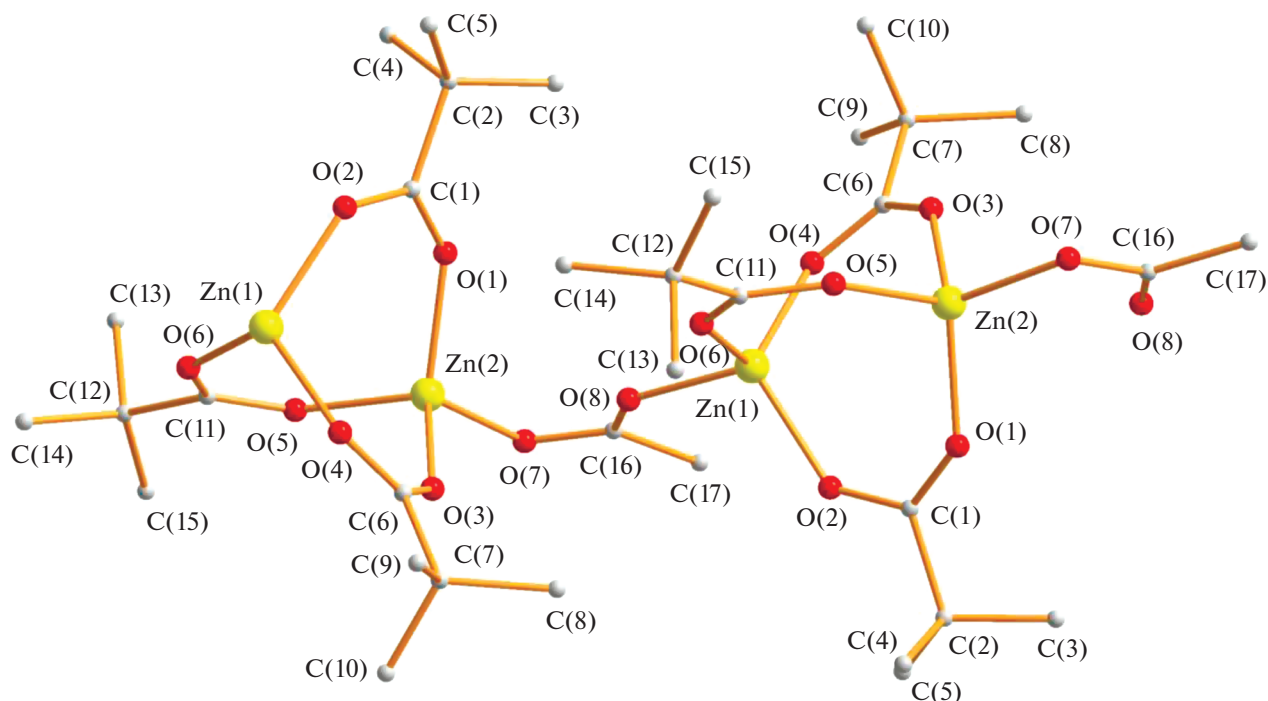


Рис. 1. Строение комплекса I.

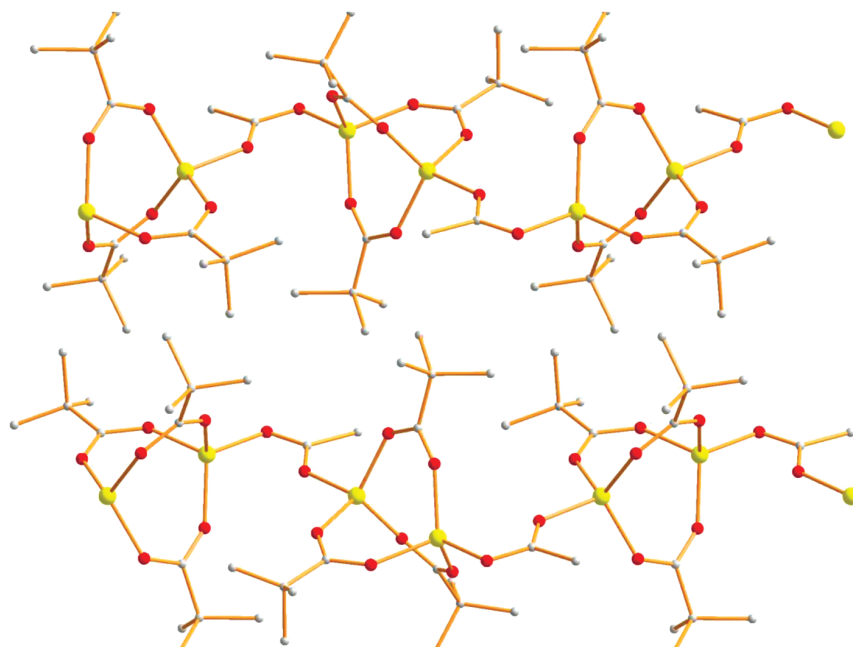


Рис. 2. Фрагмент упаковки 1D-полимера I в кристалле.

Таким образом, так же как и в пиразолах, в карбоксилатах палладия(II) сохраняется тенденция зависимости длин связей Pd...Pd и Pd—O от электронной природы заместителя R в карбоксилат-анионе, значения длин связей в карбоксилатах, образованных трехатомными мостиками, в среднем для Pd...Pd несколько больше, чем в пиразолах, а длины связей Pd—O или совпадают или укорочены.

Необходимо отметить, что ранее в лаборатории академика И.И. Моисеева были подробно изучены реакции трехъядерного ацетата палладия(II) с карбоксилатами переходных и редкоземельных металлов и на этой основе синтезирован широкий ряд гетеробиметаллических ацетатных и пивалатных комплексов палладия(II) со структурой типа “китайского фонарика” (схема 1) [35–43].

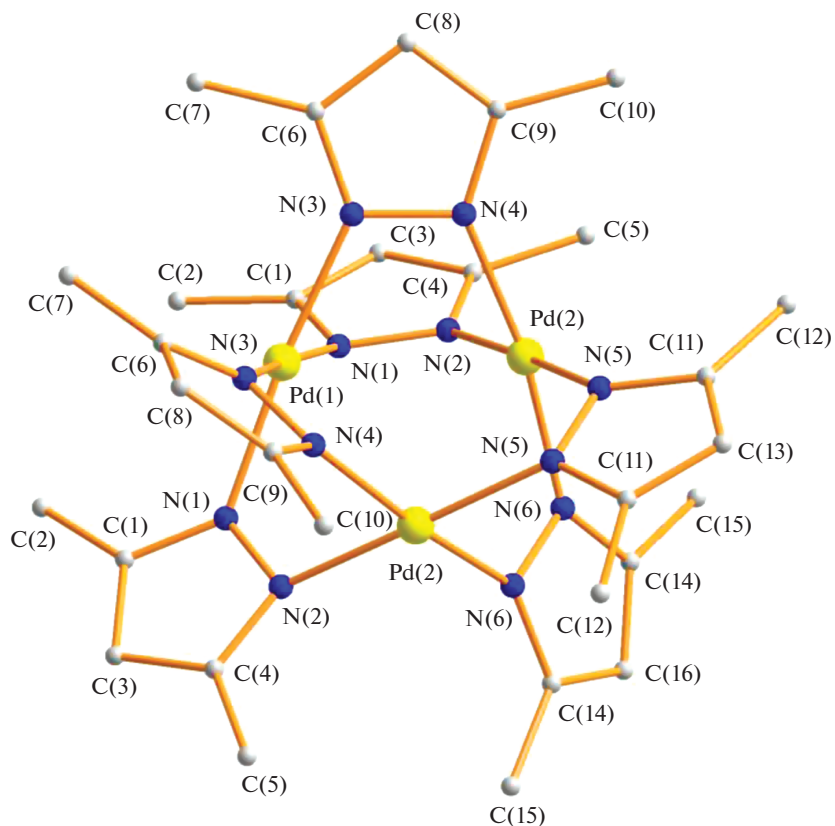


Рис. 3. Строение комплекса II.

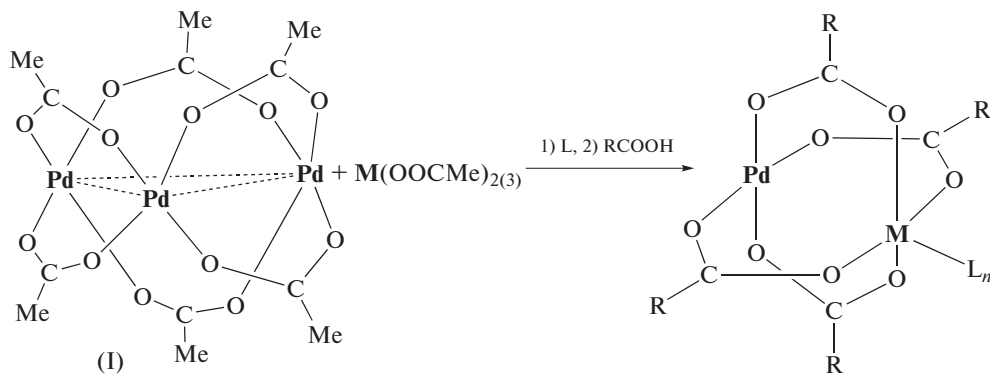


Схема 1.

Заметим, однако, что подобные реакции с использованием трехъядерного пиразолатмостикового комплекса Pd(II) пока не изучались.

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что реакция ацетата палладия(II) с биядерным пиразол-пиразолатпивалатом цинка приводит не только к лигандному обмену, но и сопровождается депротонированием координированного пиразола с образованием трехъядерного пиразолатного комплекса палладия(II) и необычного гетерокарбоксилатного линейного 1D-КП цинка.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Wilkincon G., Murillo C.A. Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 1999. P. 493.

2. *Purson P.D.J.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 7. С. 1259. <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n07ABEH003854>
3. *Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S49. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130031>
4. *Li H-X, Wu H.-Z., Zhang W.-H. et al.* // Chem. Commun. 2007. P. 5052. <https://doi.org/10.1039/b710787k>
5. *Ardizzoia G.A., Angaroni M.A., La Monica G.* // Chem. Commun. 1990. P. 1021. <https://doi.org/10.1039/c39900001021>
6. *Mezei G., Baran P., Raptis R.G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 574. <https://doi.org/10.1002/anie.200352636>
7. *Fernando R., Surmann S.A., Urech A.A. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 6860. <https://doi.org/10.1039/C2CC32074F>
8. *Mezei G.* // Chem. Commun. 2015. P. 51. <https://doi.org/1034110.1039/C5CC03005F>
9. *Al Isawi W.A., Ahmed B.M., Hartman C.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 475. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.013>
10. *Miras H.N., Chakraborty I., Raptis R.G.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2569. <https://doi.org/10.1039/b920486e>
11. *Ehlert M.K., Rettig S.J., Storr A. et al.* // Acta Crystallogr. C. Cryst. Struct. Commun. 1994. V. 50. P. 1023. <https://doi.org/10.1107/S010827019301337X>
12. *Raptis R.G., Georgakaki I.P., Hockless D.C.R.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1999. V. 38. P. 1632. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990601\)38:11<1632::AID-ANIE1632>3.3.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990601)38:11<1632::AID-ANIE1632>3.3.CO;2-F)
13. *Baran P., Boca R., Chakraborty I. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 645. <https://doi.org/10.1021/ic7020337>
14. *Babic-Samardzija K., Baran P., Boca R. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 149. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.033>
15. *Akatsu S., Kanematsu Y., Kurihara T. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7977. <https://doi.org/10.1021/ic202663q>
16. *Umakoshi K., Kojima T., Saito K. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 5033. <https://doi.org/10.1021/ic702310t>
17. *Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R. et al.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 3632. <https://doi.org/10.1039/JR9650003632>
18. *Амельченкова Э.В., Денисова Т.О., Неведов С.Е.* // Журн. неорган. химии. 2006. V. 51. С. 1303 (*Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1218). <https://doi.org/10.1134/S0036023606080110>
19. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
20. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
21. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 1098.
24. *Clark G.L., Kao H.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2151. <https://doi.org/10.1021/ja01186a046>
25. *Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8050. <https://doi.org/10.1039/c002492a>
26. *Yamamura M., Nabeshima T.* // Acta Crystallogr. E. 2015. V. 71. P. m14. <https://doi.org/10.1107/S2056989014027418>
27. *Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю. и др.* // Коорд. химия. 2016. Т. 42. С. 609 (*Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 647). <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
28. *Clegg W., Harbron D.R., Hunt P.A. et al.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 750. <https://doi.org/10.1107/S0108270189010152>
29. *Umakoshi K., Yamauchi Y., Nakamiya K. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 3907. <https://doi.org/10.1021/ic026196g>
30. *Baran P., Marrero C.M., Perez S., Raptis R.G.* // Chem. Commun. 2002. P. 1012. <https://doi.org/10.1039/b201301k>
31. *Skapski A.C., Smart M.L.* // J. Chem. Soc. D. 1970. P. 658. <https://doi.org/10.1039/c2970000658b>
32. *Bancroft D.P., Cotton F.A., Falvello L.R., Schwotzer W.* // Polyhedron. 1988. V. 7. P. 615. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80368-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80368-X)
33. *Batsanov A.S., Timko G.A., Struchkov Yu.T. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 1989. 15. P. 688.
34. *Ефименко И.А., Подобедов Р.Е., Чураков А.В. и др.* // Коорд. химия. 2011. Т. 37. С. 625 (*Efimenko I.A., Podobedov R.E., Churakov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. 37. P. 625). <https://doi.org/10.1134/S1070328411080021>
35. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2072. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.05.002>
36. *Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. P. 948. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.05.004>
37. *Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. P. 755. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.04.024>
38. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2072. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.05.002>
39. *Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Y. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 1943. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.09.042>
40. *Марков А.А., Клягина А.П., Долин С.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 950 (*Markov A.A., Klyagina A.P., Dolin S.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 885). <https://doi.org/10.1134/S0036023609060114>
41. *Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Polyhedron 2009. V. 28. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.10.006>
42. *Нефедов С.Е., Козицына Н.Ю., Ахмадуллина Н.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 399 (*Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 357). <https://doi.org/10.1134/S0036023611030156>
43. *Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 554. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.01.023>