

УДК 546.98

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С МОСТИКОВЫМИ КАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2023 г. Ю. Е. Макаревич^а, Н. К. Огаркова^а, Е. А. Сосунов^а, О. В. Сулимова^а,
И. В. Скабицкий^а, А. С. Попова^а, М. В. Панина^а, М. Ю. Нестеренко^а,
М. Н. Варгафтик^а, И. А. Якушев^{а, *, **}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: cs68@mail.ru

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

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Исходя из $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$, синтезирован новый биметаллический пивалатный комплекс Pd(II) $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I) и использован в качестве исходного реагента в реакции комплексообразования. Циклометаллированные биядерные карбоксилатные комплексы палладия $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (II) и $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (III) получены взаимодействием гетерометаллических соединений $[\text{Pd}(\text{OOCR})_4\text{Ni}]$ (R = Me, ^tBu) с 2-фенилпиридином (2-phpy). Реакция протекает при комнатной температуре в мягких условиях. Все полученные вещества выделены в кристаллическом виде из среды неполярных растворителей, структурно охарактеризованы методом РСА и депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2256606 для I, 2247942 и 2247943 для соединений II и III соответственно).

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы, палладий, циклометаллирование, карбоксилаты, биядерные соединения, синтез, 2-фенилпиридин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X2360127X, EDN: WKRLKU

ВВЕДЕНИЕ

Циклометаллированные [1, 2] соединения благородных металлов широко исследуются и применяются в качестве фотоактивных веществ [3–7] и препаратов с цитостатическими свойствами [8–11], вследствие их особых окислительно-восстановительных [12, 13] и каталитических свойств [14], в связи с этим постоянно совершенствуются методы и разрабатываются новые подходы к синтезу циклометаллированных комплексов [15–18].

Большинство синтетических методик получения циклометаллированных карбоксилатных комплексов палладия с внутримолекулярно (С,N)-металлирующими лигандами ограничивается использованием реакций трехъядерного ацетата палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ [19, 20] в различных условиях, приводящих к образованию биядерных комплексов, которые дальше могут быть использованы как исходные соединения в реакциях замещения мостиковых анионов [21]. С другой стороны, ранее была показана более высокая, чем у ацетата палладия, реакционная способность биядерных биметалличе-

ских комплексов палладия(II) $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4]$ (M = Mn, Ni, Co и т.д.) [22] со структурой “китайского фонарика” по отношению к циклометаллирующим лигандам, например к азобензолу *транс*- Ph_2N_2 [23]. При этом азобензол легко вступает в реакцию с высоким выходом, образуя в мягких условиях в качестве единственного палладийсодержащего продукта $[(\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_2]$, а соответствующий ацетат дополнительного металла легко отделяется из реакционных смесей. Возможна замена мостиковых ацетат-анионов в исходных комплексах $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4]$ на другие карбоксилатные анионы, например пивалаты [24], с образованием высокорастворимых в неполярных органических растворителях биметаллических комплексов, что также может быть использовано как удобный подход к синтезу циклометаллированных комплексов с лигандами, отличными от ацетатного.

В настоящей работе осуществлен синтез циклометаллированных соединений палладия с 2-фенилпиридином из биядерного биметаллического комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$, получено промежуточное

соединение $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$, определена его кристаллическая структура и показана возможность введения пивалатных биметаллических соединений в реакции циклометаллирования аналогично ацетатным комплексам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Фенилпиридин (2-phpy, 98%, Sigma-Aldrich), пивалиновую кислоту (HPiv, 99%, Sigma-Aldrich) и ацетат никеля $\text{Ni}(\text{OOCMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Ацетат палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (ч., Реахим) для синтеза комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ очищали кипячением в ледяной уксусной кислоте со свежеприготовленной палладиевой чернью с последующей перекристаллизацией из уксусной кислоты. Бензол и хлороформ очищали по стандартным методикам [25].

Элементный анализ выполняли на автоматизированном С,Н,Н-анализаторе EuroVector EA3000. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Alpha FTIR методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области 4000–400 cm^{-1} .

Исходный гетерометаллический комплекс $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ получен по известной методике [22] (без стадии выделения в виде кристаллосольвата с ацетонитрилом) и использован в свежеполученном виде непосредственно после удаления излишков уксусной кислоты и воды из реакционной системы.

Синтез $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I). К сухому порошку исходного ацетатного комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ (200 мг, 0.498 ммоль) добавляли 15 мл бензола и 254 мг (2.490 ммоль) кристаллической пивалиновой кислоты при перемешивании. Полученную смесь нагревали при 60°C с обратным холодильником в течение 1 ч, затем трижды упаривали с дополнительными порциями бензола до минимального объема для удаления остатков уксусной кислоты. Остаток растворяли в теплом гексане, отфильтровывали и оставляли на кристаллизацию при пониженной температуре. Комплекс I выделен в виде желтых кристаллов массой 298 мг (выход 89% в пересчете на Pd).

	C	H
Найдено, %:	44.96;	7.22.
Для $\text{PdNiC}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$		
вычислено, %:	44.70;	6.90.

ИК-спектр (НПВО, ν , cm^{-1}): 2963 ср., 2934 ср., 2871 сл., 2585 сл., 1675 сл., 1598 с., 1484 ср., 1458 сл., 1409 с., 1369 с., 1300 сл., 1220 с., 1027 сл., 940 сл., 892 сл., 801 сл., 787 сл., 705 сл., 646 ср., 604 сл., 542 сл., 452 ср.

Синтез $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (II). Соединение $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ (100 мг, 0.249 ммоль) помещали в круглодонную колбу и растворяли в 20 мл бензола. К полученному раствору добавляли 2-phpy (36 мкл, 0.252 ммоль), перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч и оставляли на ночь, затем упаривали досуха при пониженном давлении. Желтый мелкокристаллический осадок II отделяли от побочного продукта реакции – ацетата никеля – растворением в хлороформе с последующим отделением осадка. Комплекс II выделен при упаривании раствора в виде желтых кристаллов массой 74 мг (выход 93% по Pd).

	C	H	N
Найдено, %:	48.99;	3.68;	4.23.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$			
вычислено, %:	48.85;	3.47;	4.38.

ИК-спектр (НПВО, ν , cm^{-1}): 3076 сл., 3034 сл., 2926 сл., 1564 с., 1465 сл., 1402 с., 1338 сл., 1294 сл., 1211 сл., 1143 с., 1093 сл., 1060 с., 1039 сл., 1015 с., 960 сл., 899 сл., 829 сл., 800 с., 766 с., 736 сл., 696 с., 620 сл., 556 сл., 444 с.

Синтез $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (III). $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (200 мг, 0.298 ммоль) помещали в круглодонную колбу и растворяли в 20 мл бензола. К полученному раствору добавляли 2-phpy (43 мкл, 0.300 ммоль) и оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение 6 ч, затем упаривали на роторном испарителе досуха и перерастворяли в хлороформе с последующей фильтрацией от выделившегося в ходе реакции зеленого пивалата никеля. Комплекс получен в виде крупных желтых кристаллов при медленном испарении хлороформа при комнатной температуре в количестве 87 мг (выход 81% по Pd).

	C	H	N
Найдено, %:	53.55;	4.86;	3.69.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$			
вычислено, %:	53.13;	4.74;	3.87.

ИК-спектр (НПВО, ν , cm^{-1}): 2952 сл., 1606 сл., 1557 с., 1480 сл., 1439 сл., 1408 с., 1370 с., 1314 сл., 1276 сл., 1223 с., 1155 с., 1104 сл., 936 сл., 893 сл., 785 сл., 729 с., 686 сл., 622 с., 590 сл., 557 сл., 466 сл., 438 с., 408 с.

Рентгеноструктурный анализ. Данные рентгеновской дифракции для монокристаллов I и III получены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker SMART APEX-II в режиме ϕ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 и 150 К соответственно с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Набор дифракционных

данных для комплекса II получен на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon (микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec $\text{CuK}\alpha$ 3.0, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 100 К. Индексирование параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей отражений проводили с помощью пакета программ Bruker APEX3 [26], учет поглощения экспериментальных интенсивностей отражений – по программе SADABS [27].

Структуры I–III расшифрованы прямыми методами [28] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [29] для всех неводородных атомов. Рассчитанное для нецентросимметричного кристалла III значение параметра абсолютной структуры (параметра Флака [30, 31]) составляет $-0.002(9)$.

Для моделирования разупорядочения третбутильных групп и нейтральной координированной пивалиновой кислоты в структуре I в уточнении использовали геометрические ограничения (инструкции DFIX, SADI) и ряд ограничений на тепловые смещения атомов (инструкции SIMU, RIGU, ISOR). В уточнении всех структур атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H})$, равным $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных и гидроксильных групп, и $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода 2-фенилпиридина. Положение атомов водорода, принимающих участие в образовании внутримолекулярной водородной связи в структуре I, установлено из карты электронной плотности и уточнено в модели “наездника”.

Расчеты выполнены с помощью комплекса программ SHELXTL [29] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [32]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CSD) под номерами CCDC 2256606 для I, 2247942 и 2247943 для соединений II и III 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).

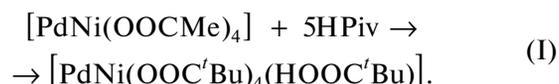
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным методом синтеза карбоксилатных комплексов, в том числе циклометаллированных соединений двухвалентного палладия, является использование доступного ацетата палладия [33]. Соединение хорошо растворяется в координирующих растворителях, таких как ацетонитрил и ацетон, и в этой среде может образовывать моноядерные комплексы с N-донорными лигандами [34–36]. Также ацетат палладия в неполярных средах (бензол, толуол) может вступать в реакции с самими ароматическими растворителями с об-

разованием полиядерных [37] и металлизированных соединений [38].

Альтернативным методом высокоэффективного синтеза циклометаллированных соединений палладия с широким кругом карбоксилат-анионов может быть использование гетерометаллических биядерных карбоксилатных комплексов $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_n]$, предложенных ранее в качестве катализаторов селективного гидрирования [39], предшественников нанесенных гетерометаллических катализаторов [40] и химически более активных, чем сам ацетат палладия [23].

В подобных структурах достаточно легко происходит вытеснение мостиковых ацетатных групп менее летучими, чем уксусная, карбоновыми кислотами [24]. Исходя из этого были получены два вещества: известный $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ и биядерный гетерометаллический пивалат $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I; рис. 1) по реакции:



Комплекс I в дальнейшем использовали в качестве исходного реагента.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс I кристаллизуется в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ и содержит две кристаллографически независимые молекулы $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$, строение одной из которых и нумерация атомов в ней приведены на рис. 1. В целом структура соединения I воспроизводит строение других гетерометаллических карбоксилатов со структурой “китайского фонарика” [41, 42] с коротким межатомным расстоянием $\text{Pd}\cdots\text{Ni}$ (2.4580(7) и 2.4660(7) \AA) для двух кристаллографически независимых молекул комплекса в структуре I), близким к межатомным расстояниям в ацетатном комплексе (2.483(2) \AA) [41]), однако подобное укороченное расстояние не свидетельствует, согласно данным квантово-химических расчетов, о наличии эффективного взаимодействия между металлоцентрами [43]. В отличие от ацетатных предшественников, с атомом дополнительного металла Ni(1) координируется не вода или ацетонитрил, а дополнительная молекула пивалиновой кислоты через атом O(9) карбоксилатной группы. В этом случае образуется сильная [44] внутримолекулярная водородная связь O(10)–H(32)...O(4) (расстояние между донорным и акцепторным атомами кислорода 2.609(4) \AA) с атомом кислорода мостиковой ацетатной группы, как в комплексах Pd с щелочноземельными металлами [45]. В кристаллической упаковке комплекса I наблюдаются димерные пары молекул (рис. 2), образующие короткие межатомные контакты друг с другом: два коротких контакта O(5)...O(7)^{#1} (^{#1} 2 – x, –y, –z – код операции симметрии для построе-

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

Параметр	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{25}H_{46}NiO_{10}Pd$	$C_{26}H_{22}N_2O_4Pd_2$	$C_{32}H_{34}N_2O_4Pd_2$
M , г/моль	671.73	639.25	723.41
Цвет, габитус	Желтый обломок	Желтые призмы	Желтые призмы
Размеры кристалла, мм	$0.25 \times 0.20 \times 0.12$	$0.23 \times 0.09 \times 0.08$	$0.45 \times 0.38 \times 0.29$
T , К	100(2)	100(2)	150(2)
Длина волны, λ	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	Cc
a , Å	11.2771(6)	9.8728(5)	24.6111(12)
b , Å	14.8239(7)	12.9584(6)	8.7202(5)
c , Å	20.3307(10)	17.6677(8)	16.9268(8)
α , град	72.4560(10)	90	90
β , град	76.8770(10)	93.9620(10)	126.2769(13)
γ , град	84.9430(10)	90	90
V , Å^3	3155.3(3)	2254.93(19)	2928.6(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.414	1.883	1.641
μ , мм ⁻¹	1.213	1.632	1.267
$F(000)$	1400	1264	1456
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$, град	1.075–26.022	2.068–30.509	2.424–30.542
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$	$-14 \leq h \leq 14$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$	$-35 \leq h \leq 35$ $-12 \leq k \leq 12$ $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	31065	36967	27325
Независимых отражений (R_{int})	12410 ($R_{\text{int}} = 0.0482$)	6877 ($R_{\text{int}} = 0.0351$)	8881 ($R_{\text{int}} = 0.0304$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6882	6379	8686
Отражения/ограничения/ параметры	12410/263/813	6877/0/309	8881/2/367
GOOF	0.960	1.020	1.060
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0398$ $wR_2 = 0.0788$	$R_1 = 0.0202$ $wR_2 = 0.0459$	$R_1 = 0.0185$ $wR_2 = 0.0402$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0930$ $wR_2 = 0.0966$	$R_1 = 0.0230$ $wR_2 = 0.0471$	$R_1 = 0.0194$ $wR_2 = 0.0408$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{ Å}^{-3}$	-0.422/0.522	-0.659/0.540	-0.487/0.368

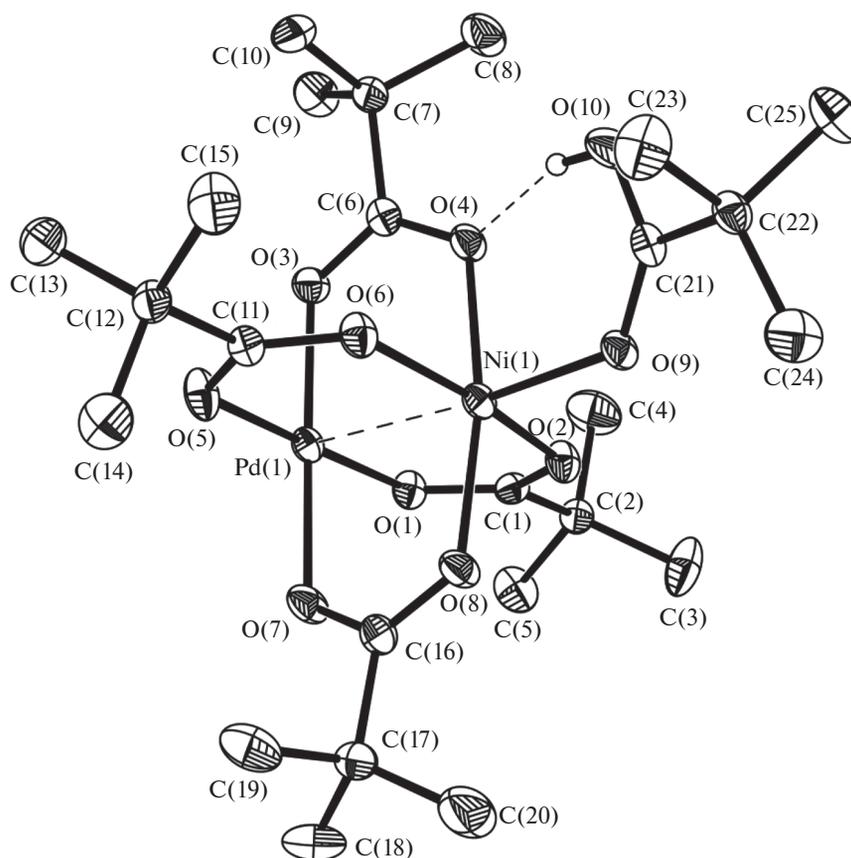


Рис. 1. Молекулярная структура и нумерация основных атомов комплекса I. Тепловые смещения атомов показаны с вероятностью 30%. Разупорядоченные атомы и атомы водорода метильных групп не показаны для ясности.

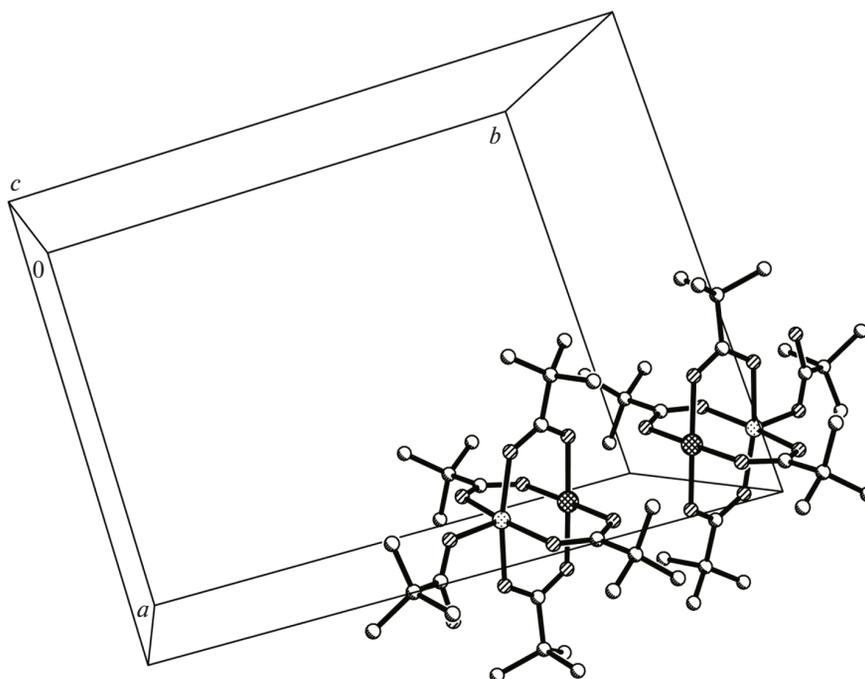


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Приведен фрагмент, показывающий сближение двух соседних молекул I в кристаллической структуре.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и углы в комплексе I

Расстояния, Å		Расстояния, Å	
Pd(1)–Ni(1)	2.4660(7)	Pd(2)–Ni(2)	2.4580(7)
Pd(1)–O(1)	1.992(3)	Pd(2)–O(11)	1.993(3)
Pd(1)–O(3)	2.015(3)	Pd(2)–O(13)	1.991(3)
Pd(1)–O(5)	1.991(3)	Pd(2)–O(15)	2.002(3)
Pd(1)–O(7)	1.981(3)	Pd(2)–O(17)	1.994(3)
Ni(1)–O(2)	2.023(3)	Ni(2)–O(12)	2.021(3)
Ni(1)–O(4)	2.056(3)	Ni(2)–O(14)	2.025(3)
Ni(1)–O(6)	2.030(3)	Ni(2)–O(16)	2.025(3)
Ni(1)–O(8)	2.017(3)	Ni(2)–O(18)	2.012(3)
Ni(1)–O(9)	2.027(3)	Ni(2)–O(19)	2.015(3)
Углы, град		Углы, град	
O(1)Pd(1)Ni(1)	88.71(9)	O(2)Ni(1)O(9)	101.09(12)
O(1)Pd(1)O(3)	90.50(12)	O(4)Ni(1)Pd(1)	83.96(9)
O(3)Pd(1)Ni(1)	89.35(9)	O(6)Ni(1)Pd(1)	83.89(9)
O(5)Pd(1)Ni(1)	89.44(9)	O(6)Ni(1)O(4)	86.92(12)
O(5)Pd(1)O(1)	178.15(12)	O(8)Ni(1)Pd(1)	85.46(9)
O(5)Pd(1)O(3)	89.49(13)	O(8)Ni(1)O(2)	91.82(13)
O(7)Pd(1)Ni(1)	87.83(9)	O(8)Ni(1)O(4)	169.20(13)
O(7)Pd(1)O(1)	91.41(13)	O(8)Ni(1)O(6)	89.81(13)
O(7)Pd(1)O(3)	176.56(13)	O(8)Ni(1)O(9)	96.35(12)
O(7)Pd(1)O(5)	88.51(14)	O(9)Ni(1)Pd(1)	173.74(9)
O(2)Ni(1)Pd(1)	84.81(9)	O(9)Ni(1)O(4)	93.95(12)
O(2)Ni(1)O(4)	89.38(12)	O(9)Ni(1)O(6)	90.12(12)
O(2)Ni(1)O(6)	168.42(12)		

Таблица 3. Параметры водородных связей в комплексе I

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(10)–H(10)...O(4)	0.848(19)	1.79(3)	2.609(4)	161(5)
O(20)–H(20)...O(16)	0.84	1.90	2.724(6)	167.6
O(20)–H(20)...O(12)	0.84	1.90	2.808(8)	165.3

ния симметрично зависимой ближайшей молекулы I) с межатомным расстоянием 2.947(4) Å. Расстояние между параллельными плоскостями O(1)–O(3)–O(5)–O(7) и O(1)^{#1}–O(3)^{#1}–O(5)^{#1}–O(7)^{#1} еще меньше и составляет 2.926(4) Å. Основные параметры молекулярной геометрии и водородных связей для структуры I приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Оба гетерометаллических комплекса легко вступают в реакцию с 2-фенилпиридином, не требуя, в отличие от ранее приведенных методик с использованием [Pd₃(OOCMe)₆], длительного взаимодействия исходных реагентов в жестких условиях (например, при 100°C, EtOH/CH₂Cl₂) [9] и с вы-

соким выходом приводя к биядерным монOMETаллическим циклометаллированным комплексам палладия по схеме 1:

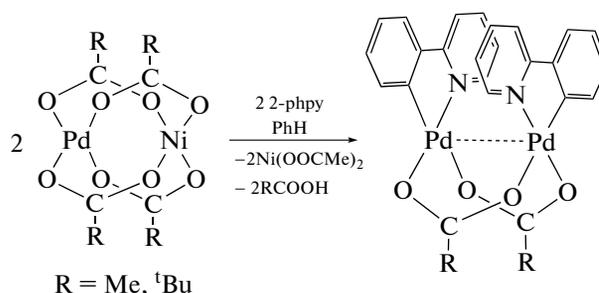


Схема 1. Общая схема синтеза биядерных гомометаллических комплексов II и III.

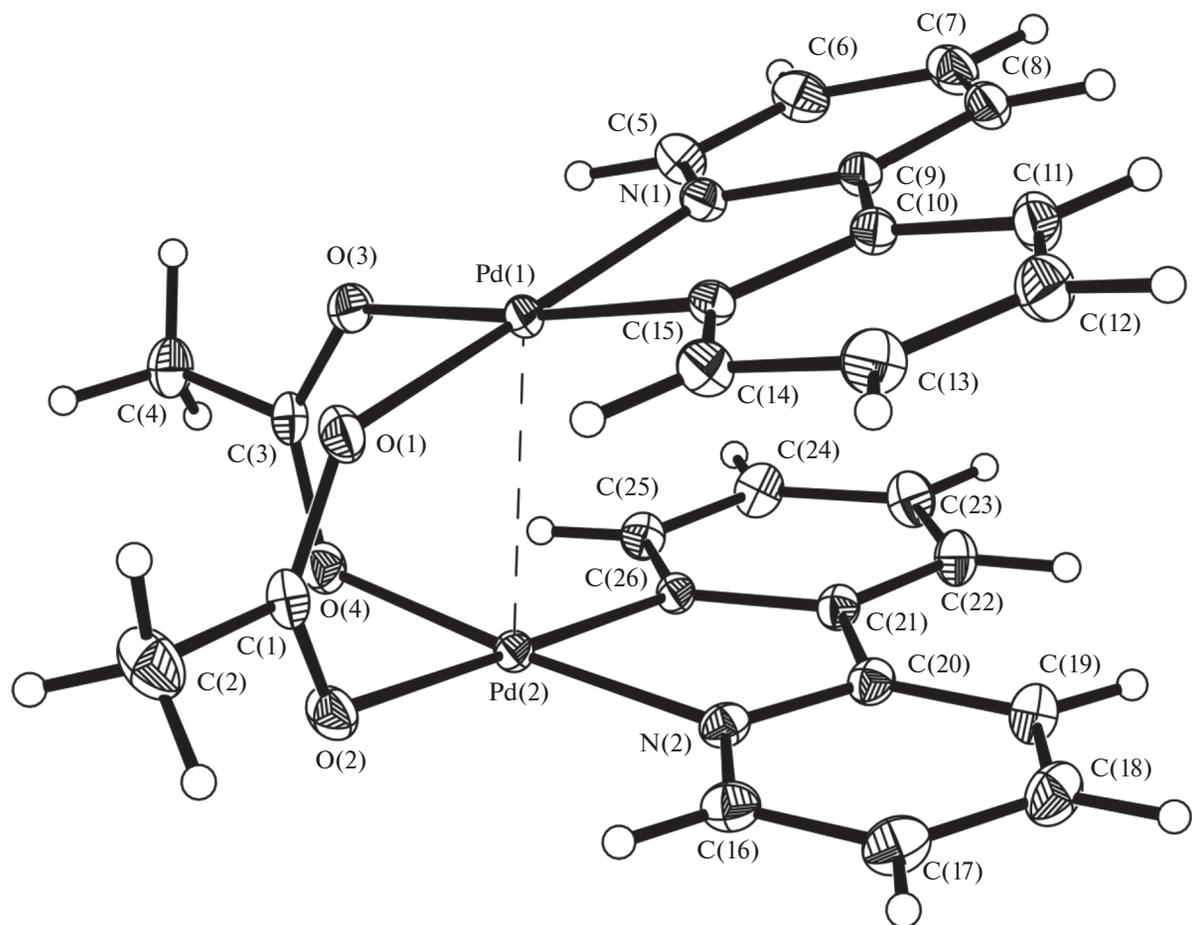


Рис. 3. Молекулярная структура и нумерация основных атомов комплекса II. Тепловые смещения атомов показаны с вероятностью 50%.

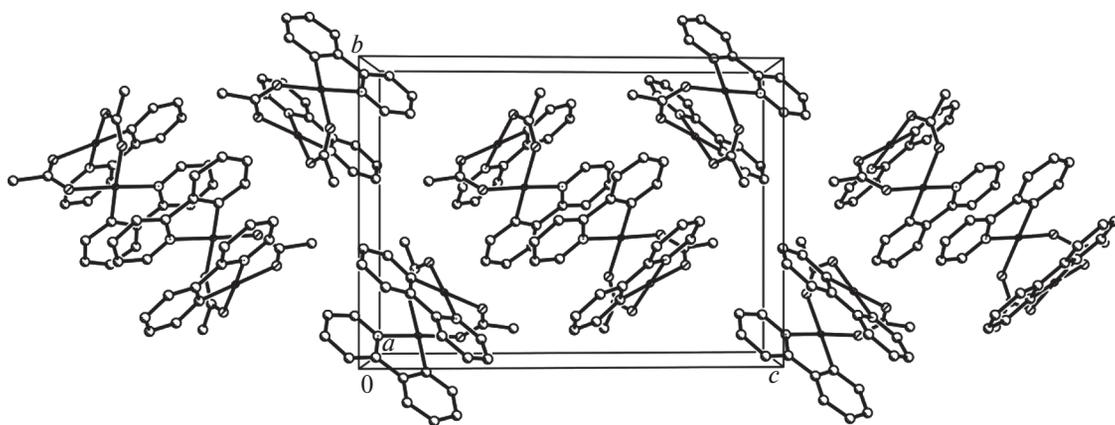


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II, вид вдоль кристаллографической оси *a*.

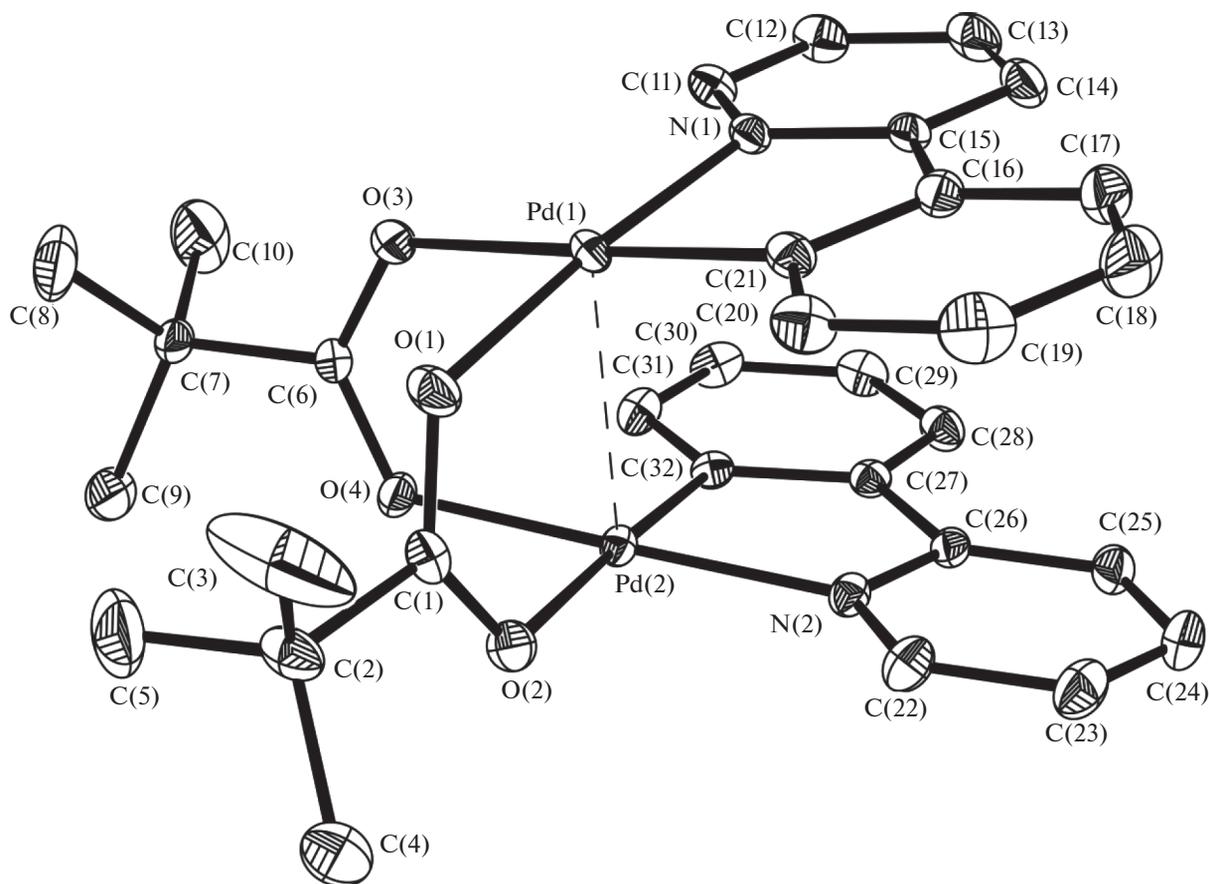


Рис. 5. Молекулярная структура и нумерация основных атомов комплекса III. Тепловые смещения атомов показаны с вероятностью 35%. Атомы водорода не показаны для ясности.

Оба циклометаллированных продукта выделены в кристаллическом состоянии, причем структура II (рис. 3, 4) описана ранее в работах [9, 21, 46–49] и приводится для сравнения, в том числе со структурой нового комплекса III.

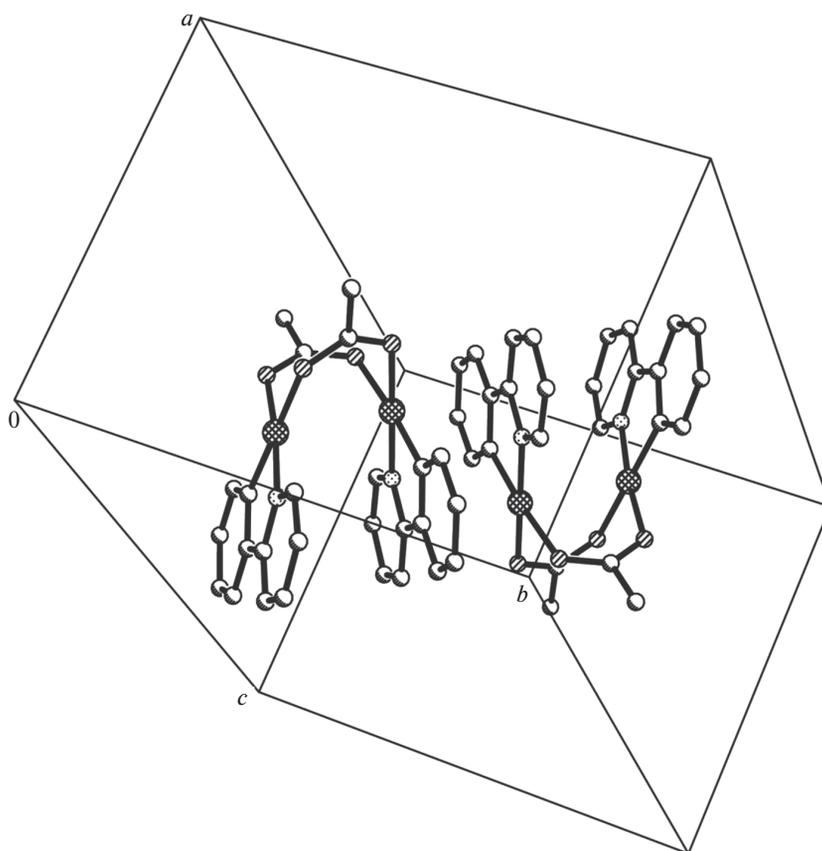
Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплекс III (рис. 5) кристаллизуется в моноклинной пр. гр. *Cc* без включения возможного сольватного растворителя в состав кристаллической упаковки с одной кристаллографически независимой молекулой $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phru})]_2$.

Атомы палладия Pd(1) и Pd(2) находятся в плоскоквадратном координационном окружении с близкими межатомными расстояниями до ближайших атомов (основные межатомные расстояния и углы приведены в табл. 4), а отклонение атомов Pd(1) и Pd(2) от плоскости, образованной атомами O(1)O(3)N(1)C(21) и O(2)O(4)N(2)C(32), составляет 0.0190(11) и 0.0156(11) Å соответственно; диэдральный угол между этими базовыми плоскостями сильно отклоняется от 0° и составляет 22.77(9)°, т.е. они сильно не параллельны друг другу. С другой стороны, угол между плоскостями N(1)–C(21) и N(2)–C(32) (для построения

плоскости использованы все неводородные атомы 2-phru) координированного 2-phru близок 0° и имеет значение 11.76(6)° с расстояниями между центроидами плоскостей $\sim 3.5713(15)$ Å, что свидетельствует о вероятном наличии внутримолекулярных π – π -стекинг-взаимодействий. Межатомное расстояние Pd(1)–Pd(2) (2.8299(3) Å) близко к расстояниям в комплексе II (2.87336(18) Å) и существенно меньше, чем в ацетате палладия (3.1–3.2 Å) [50, 51], но больше, чем в биядерном катионе $[\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_4]^+$ (2.471 Å по данным квантово-химического расчета) [52]. Такое укорочение межатомного расстояния связано, в первую очередь, с геометрическими особенностями 2-фенилпиридина, поскольку в случае более объемных лигандов межатомное расстояние Pd–Pd в пивалатно-мостиковых биядерных комплексах несколько больше – от 2.9042(4) Å в случае стягивающего эффекта лигандов [53] и 2.9214(9) [54] до 3.1203(5) Å при наличии в структуре лиганда объемных заместителей [55]. В совокупности с данными о взаимодействии между атомами металлов в подобных димерах Pd₂ [21], несмотря на короткие межатомные расстояния, близкие к сумме ко-

Таблица 4. Основные межатомные расстояния и углы в структурах комплексов II, III

II		III	
Расстояния, Å		Расстояния, Å	
Pd(1)–Pd(2)	2.87336(18)	Pd(1)–Pd(2)	2.8299(3)
Pd(1)–C(15)	1.9614(16)	Pd(1)–C(21)	1.961(3)
Pd(1)–N(1)	2.0118(14)	Pd(1)–N(1)	2.008(2)
Pd(1)–O(1)	2.1490(12)	Pd(1)–O(1)	2.0422(19)
Pd(1)–O(3)	2.0647(12)	Pd(1)–O(3)	2.1649(19)
Pd(2)–C(26)	1.9653(15)	Pd(2)–C(32)	1.961(2)
Pd(2)–N(2)	2.0055(14)	Pd(2)–N(2)	2.008(2)
Pd(2)–O(2)	2.0587(12)	Pd(2)–O(2)	2.1575(19)
Pd(2)–O(4)	2.1488(12)	Pd(2)–O(4)	2.0387(17)
Углы, град		Углы, град	
C(15)Pd(1)N(1)	81.61(6)	C(21)Pd(1)N(1)	81.36(10)
C(15)Pd(1)O(3)	91.39(6)	C(21)Pd(1)O(1)	93.72(10)
N(1)Pd(1)O(1)	92.92(5)	N(1)Pd(1)O(3)	96.63(8)
O(3)Pd(1)O(1)	93.95(5)	O(1)Pd(1)O(3)	88.28(8)
C(15)Pd(1)Pd(2)	109.53(4)	C(21)Pd(1)Pd(2)	102.98(8)
N(1)Pd(1)Pd(2)	104.30(4)	N(1)Pd(1)Pd(2)	94.65(6)
O(1)Pd(1)Pd(2)	74.10(3)	O(1)Pd(1)Pd(2)	84.25(6)
O(3)Pd(1)Pd(2)	80.53(3)	O(3)Pd(1)Pd(2)	77.23(5)

**Рис. 6.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II.

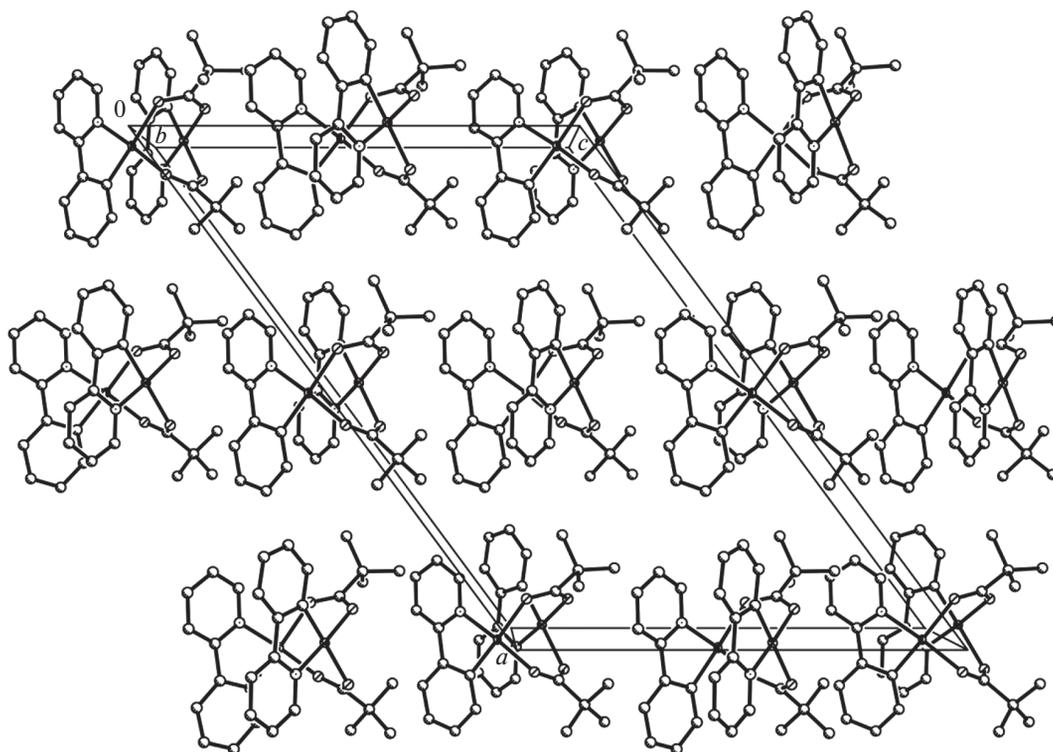


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III, вид вдоль кристаллографической оси *b*. Атомы водорода не показаны для ясности.

валентных радиусов ($2r_{\text{cov(Pd)}} = 2.78 \text{ \AA}$) [56], можно сделать вывод лишь о слабом взаимодействии, но не об образовании связи металл–металл в случае пивалатного мостикового лиганда. В отличие от комплекса II, образующего в кристаллической упаковке димерные пары, связанные π – π -стекинг-взаимодействием с межплоскостным расстоянием $3.306(2) \text{ \AA}$ между базовыми плоскостями, образованными плоскоквадратным окружением атомов палладия ближайших молекул (рис. 3, 6), комплекс III в кристаллической упаковке (рис. 7) не образует пар молекул, связанных стекинг-взаимодействиями, а формирует слоистую структуру без какого-либо близкого контакта между атомами Pd соседних молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что взаимодействие биметаллического комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ с пивалиновой кислотой приводит к новому карбоксилатно-мостиковому комплексу $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I), установлена его кристаллическая структура, в формировании которой принимает участие координированная нейтральная пивалиновая кислота. На примере реакции с 2-фенилпиридином показано, что оба гетероядерных биметаллических соединения – ацетатно-мостиковый $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ и пивалатно-мостико-

вый $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ – легко вступают в реакции *ortho*-металлирования, в обоих случаях исходный биметаллический комплекс разрушается и образуются биядерные *ortho*-металлированные соединения палладия $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (II) и $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (III).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruce M.I. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. V. 16. № 2. P. 73.
2. Albrecht M. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 2. P. 576.
3. Tamayo A.B., Garon S., Sajoto T. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 24. P. 8723.

4. Mayo E.I., Kilså K., Tirrell T. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2006. V. 5. № 10. P. 871.
5. Jin C., Liang F., Wang J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 37. P. 15987.
6. Lavrova M.A., Lunev A.M., Goncharenko V.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 6. P. 353.
7. Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Taniya O.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 7. P. 430.
8. Higgins J. // J. Inorg. Biochem. 1993. V. 49. № 2. P. 149.
9. Qin Q.-P., Zou B.-Q., Tan M.-X. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 96. P. 106.
10. Cao J.-J., Zheng Y., Wu X.-W. et al. // J. Med. Chem. 2019. V. 62. № 7. P. 3311.
11. Yuan H., Han Z., Chen Y. et al. // Angew. Chem. 2021. V. 60. P. 8174.
12. Dudkina Y.B., Kholin K.V., Gryaznova T.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 1. P. 165.
13. Zakharov A.Yu., Kovalenko I.V., Meshcheriakova E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 846.
14. Powers D.C., Ritter T. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 6. P. 840.
15. Sprouse S., King K.A., Spellane P.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6647.
16. Orwat B., Oh M.J., Zaranek M. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 13. P. 9163.
17. Fecková M., Kahlal S., Roisnel T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 16. P. 1592.
18. Albert J., Janabi B.A., Granell J. et al. // J. Organomet. Chem. 2023. V. 983. P. 122555.
19. Aiello I., Crispini A., Ghedini M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 308. № 1. P. 121.
20. Davies D.L., Donald S.M.A., Macgregor S.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 40. P. 13754.
21. Bercaw J.E., Durrell A.C., Gray H.B. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 4. P. 1801.
22. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 7. P. 2072.
23. Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. № 6. P. 454.
24. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 1. P. 172.
25. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals, 6th ed. Amsterdam, Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009.
26. APEX II and SAINT. Madison (Wisconsin, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
27. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
30. Flack H.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1983. V. 39. № 6. P. 876.
31. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2013. V. 69. № 3. P. 249.
32. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
33. Carole W.A., Colacot T.J. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 23. P. 7686.
34. Milani B., Alessio E., Mestroni G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. № 13. P. 1903.
35. Kravtsova S.V., Romm I.P., Stash A.I. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1996. V. 52. № 9. P. 2201.
36. Yakushev I.A., Stebletsova I.A., Cherkashina N.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1411.
37. Ukhin L.Yu., Dolgoplova N.A., Kuz'mina L.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 210. № 2. P. 263.
38. Yakushev I.A., Ogarkova N.K., Sosunov E.A. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 3. P. 377.
39. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 18. P. 11482.
40. Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N. et al. // Kinet Catal. 2016. V. 57. № 5. P. 617.
41. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 7. P. 2072.
42. Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 6. P. 1943.
43. Markov A.A., Klyagina A.P., Dolin S.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 6. P. 885.
44. Lord R.C., Merrifield R.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 1. P. 166.
45. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 261.
46. Thu H.-Y., Yu W.-Y., Che C.-M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 28. P. 9048.
47. Dinçer M., Özdemir N., Günay M.E. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. 64. № 2. P. M381.
48. Kim M., Taylor T.J., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 20. P. 6332.
49. Atla S.B., Kelkar A.A., Puranik V.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 5. P. 683.
50. Fairlamb I.J.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 36. P. 10415.
51. Cherkashina N.V., Churakov A.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 253.
52. Yakushev I.Ya., Gekhman A.E., Klyagina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 9. P. 604.
53. Shishilov O.N., Kumanyaev I.M., Akhmadullina N.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 58. P. 16.
54. Elumalai P., Thirupathi N., Nethaji M. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 741–742. P. 141.
55. Wakioka M., Nakamura Y., Wang Q. et al. // Organomet. 2012. V. 31. № 13. P. 4810.
56. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832.