

На правах рукописи

Попова Анна Сергеевна

«Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства»

1.4.1 Неорганическая химия

«Химические науки»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2024

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российский университет дружбы народов" и в лаборатории металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Култышкина Екатерина Константиновна**
кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»

Научный консультант **Якушев Илья Аркадьевич**
кандидат химических наук, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Кинжалов Михаил Андреевич**
доктор химических наук, доцент кафедры физической органической химии Института химии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Долженко Владимир Дмитриевич
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Защита состоится «18» июня 2024 г. в 16 час. 00 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций на базе Российского Университета Дружбы Народов по адресу: 117923, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2 (ауд. 708)

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте <https://www.rudn.ru/science/dissovet/dissertacionnye-sovety/pds-0200002> и в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского Университета Дружбы Народов по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук



Маркова Е. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Неисчерпаемый потенциал возможностей применения координационных соединений платиновых металлов, связанный в первую очередь с их высокой каталитической активностью, еще долгие годы будет привлекать внимание исследователей и способствовать развитию этой области химии. В настоящее время одним из актуальных направлений является исследование гетерометаллических соединений. Изменяя координационное окружение каталитически активного металлоцентра – платинового металла, в том числе путем введения дополнительного металла и N-донорных лигандов, можно управлять свойствами функциональных материалов и каталитических систем. Как правило, в сравнении с монометаллическими предшественниками, би- и полиметаллические соединения обладают лучшими характеристиками как гомогенные и нанесенные гетерогенные катализаторы.

Тривиальным способом получения гетерометаллических катализаторов является нанесение нескольких монометаллических прекурсоров с последующим их совместным восстановлением. Альтернативный метод, основным преимуществом которого является получение однородной фазы без примесей монометаллических или оксидных частиц, – применение в качестве соединений-предшественников гетерометаллических комплексов. Наилучшим образом для этого подходят комплексы с такими органическими лигандами, как карбоксилаты или ацетилацетонаты, легко удаляемыми и не содержащими потенциальных каталитических ядов (сера, фосфор и др.).

Роль N-донорных лигандов, таких как пиридин и его производные, сложно переоценить: координируясь, они легко разрушают мостиковую структуру карбоксилатов, тем самым позволяя корректировать содержание платинового металла; в составе комплексов повышают стабильность и термическую устойчивость, а иногда и растворимость, что перспективно для гомогенного катализа.

Введение металлоорганических лигандов, например, ферроцен- или цимантренкарбоновой кислот, в состав координационного соединения платинового металла – один из способов синтеза гетерометаллических соединений – предшественников каталитически активных гетерометаллических материалов и наночастиц, позволяющий обеспечить контроль соотношения металла платиновой группы и дополнительного металла, а также высокий выход соединений.

Степень разработанности темы. Химия гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия и платины получила активное развитие в последние 20 лет. До этого было известно лишь несколько примеров таких соединений. На данный момент синтезирован и структурно охарактеризован широкий ряд биметаллических карбоксилатных (ацетатных, пивалатных, трифторацетатных и т.д.) соединений палладия и платины со щелочноземельными, переходными и редкоземельными металлами. Показана возможность использования их в качестве гомогенных или предшественников нанесенных гетерогенных катализаторов. Комплексы оказались эффективными катализаторами восстановления кислорода для топливных элементов, также показали высокую каталитическую активность и селективность в реакциях гомогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов, азиридирования и аминирования C–N связей.

Получены карбоксилатные комплексы платины с железом(III) и ферроценкарбоновой кислотой, содержащие в составе мостиковые связи. Однако попытки получить подобные соединения палладия не были успешными. В данной работе показана возможность синтеза координационных соединений палладия и платины с ферроценкарбоновой кислотой путем замещения аниона в соответствующих ацетатных комплексах.

Цель и задачи работы. Целью работы является исследование процессов образования ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными, изучение их кристаллической структуры, термических и каталитических свойств.

Задачи:

- определение оптимальных условий образования и выделение в индивидуальном состоянии ферроценкарбоксилатных координационных соединений Pt(II) и Pd(II);
- установление структуры соединений и получение их спектральных характеристик;
- исследование термических свойств ферроценкарбоксилатов платины и палладия;
- изучение каталитических свойств полученных соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

Научная новизна. Предложены модифицированные методики синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов платины и палладия с N-донорными лигандами на основе соответствующих ацетатных комплексов. Выделены в кристаллическом состоянии 18 новых карбоксилатных комплексов палладия (13 соединений) и платины (5 соединений), структура которых установлена методом рентгеноструктурного анализа. Синтезированные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов.

Исследование каталитических свойств полученных соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена показало, что комплексы палладия с ферроценкарбоновой кислотой направляют реакцию по пути селективного образования 5,10-дифенилдибензо[*a,e*]пенталена. Выявлено определяющее влияние карбоксилатного заместителя на направление протекания реакции. Установлена последовательность структурных превращений при контролируемом термическом разложении *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] в режиме *in situ* в восстановительной атмосфере до металлических фаз Pt-Fe.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены данные о методах синтеза ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов платины и палладия, об их строении и кристаллической структуре, термических и каталитических свойствах. Показана возможность введения гетерометалла в соединения палладия и платины путем замещения ацетат-аниона на ферроценкарбоксилат. На примере комплексов палладия показано, что введение железа в состав комплексов изменяет их каталитические свойства в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

Методология и методы исследования. Работа выполнена в области химии координационных соединений палладия и платины с карбоксилатными анионами и N-донорными лигандами. Методология исследования включает в себя разработку оптимальных условий синтеза соединений и получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, установление их структуры. Полученные соединения

охарактеризованы широким набором физико-химических методов: элементный (СНН) анализ, ЯМР и ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ. Изучены каталитические свойства соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена. Совместно с Курчатовским институтом методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (ХАS) изучены термические превращения комплекса *транс*-[Pt(Py)₂(ООСFc)₂] в восстановительной среде в режиме *in situ*.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Установленные закономерности образования гетерометаллических комплексов Pt(II) и Pd(II) с применением металлоорганических карбоксилатов на примере ферроценкарбоксилатных комплексов.

– Рентгеноструктурные данные и спектральные характеристики ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными.

– Исследования термических превращений синтезированных комплексов, восстановительный термолиз комплекса *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] в режиме *in situ*.

– Результаты исследования каталитической активности синтезированных комплексов в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью методик синтеза и использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Полученные данные согласуются друг с другом и ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований опубликованы в научных журналах и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении информации по теме исследования; разработке методик и осуществлении синтезов; получении монокристаллов, пригодных для РСА; получении спектральных характеристик синтезированных соединений; проведении каталитических исследований; анализе, интерпретации и обобщении результатов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в российских и международных научных журналах из списка ВАК и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, а также 6 тезисов докладов международных и российских конференций.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня: XII и XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022 и 2023), The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Москва, 2022), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 129 страницах, включая 76 рисунков, 4 схемы и 6 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (125 источников) и приложения. Работа выполнена при поддержке грантов РНФ (№ 18-73-10206, № 18-73-10206-П).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре представлены данные о методах синтеза гетерометаллических комплексов палладия и платины, об их структуре и химических свойствах. Рассмотрены каталитические и термические свойства биметаллических систем на основе палладия и платины.

Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза полученных соединений и результаты их физико-химических исследований; кроме того, представлены методика каталитических испытаний комплексов и особенности проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии XAFS *in situ*.

В результате проведенных экспериментов были разработаны методики синтеза, выделены, идентифицированы и охарактеризованы различными методами 18 новых ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов Pd(II) и Pt(II). Результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа синтезированных соединений

Соединение		С, %		Н, %		N, %	
		найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	<i>транс</i> -[Pd(2,6-Me ₂ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	49.80	49.27	5.72	5.51	6.04	6.38
2	<i>транс</i> -[Pd(3,4-Me ₂ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	49.55	49.27	5.32	5.51	5.98	6.38
3	<i>транс</i> -[Pd(3,5-Me ₂ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	49.30	49.27	5.52	5.51	5.90	6.38
4	<i>транс</i> -[Pd(2,4,6-Me ₃ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	50.55	50.79	7.39	7.25	5.75	5.92
5	<i>транс</i> -[Pd(3-Py(CH ₂) ₂ OH) ₂ (OOCMe) ₂]	45.59	45.72	5.63	5.54	5.80	5.92
6	<i>транс</i> -[Pd(2-ClPy) ₂ (OOCMe) ₂]	37.47	37.23	2.98	3.12	6.32	6.20
7	[{(Ph)(2-ClPy)Pd} ₂ Pd(OOCMe) ₄]	38.56	38.47	3.40	3.23	2.74	2.99
8	[{(Ph)(2-ClPy)Pd} ₂ Pd(OOCMe) ₄] ₃ C ₆ H ₆	49.08	49.23	4.31	4.13	2.47	2.39
9	<i>транс</i> -[Pd(2,6-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂]	54.95	55.52	4.36	4.66	3.24	3.60
10	<i>транс</i> -[Pd(3,4-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂]	55.18	55.52	4.53	4.66	3.45	3.60
11	<i>транс</i> -[Pd(3,5-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂] ₂ EtOH	55.15	55.52	4.65	4.66	3.23	3.60
12	<i>транс</i> -[Pd(3,4-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂] ₂ FcCOOH	56.47	56.23	4.23	4.56	2.37	2.26
13	[Pd ₃ (OOCFc) ₆]	46.73	46.64	3.33	3.56		
14	<i>транс</i> -[Pd(2,4,6-Me ₃ Py) ₂ (OOCFc) ₂]	56.11	56.01	6.01	5.94	3.23	3.44
15	[PtPy ₄](OOCMe) ₂ ·6H ₂ O	39.36	39.08	4.71	5.19	7.45	7.60
16	[PtPy ₄](OOCFc)(OOCMe)·6H ₂ O	43.71	43.67	4.69	4.89	5.87	6.17
17	[PtPy ₄](OOCFc) ₂ ·2MeCOOH	51.12	50.70	4.09	4.26	5.23	5.14
18	[PtPy ₄](OOCFc) ₂ ·2FcCOOH	53.76	53.77	4.01	4.09	3.97	3.92
19	<i>транс</i> -[PtPy ₂ (OOCFc) ₂]	47.22	47.37	3.62	3.48	3.51	3.45

Обсуждение результатов исследования содержит пять разделов.

1. Ацетатные комплексы Pd(II) с производными пиридина

Взаимодействием ацетата палладия(II) $[Pd_3(OOCMe)_6]$ с производными пиридинами в бензоле получены моноядерные комплексы $[Pd(L)_2(OOCMe)_2]$ *транс*-строения:



где L – 2,6-диметилпиридин (**1**), 3,4-диметилпиридин (**2**), 3,5-диметилпиридин (**3**), 2,4,6-триметилпиридин (**4**), 3-пиридинилэтанол (**5**).

В ИК спектре ацетата палладия(II) наблюдаются сигналы, соответствующие валентным колебаниям мостиковых ацетатных групп при 1615-1600 cm^{-1} . В ИК-спектрах соединений **1-5** происходит смещение соответствующей полосы поглощения до ~1600 – 1550 cm^{-1} , что связано с введением в состав комплексов лигандов пиридинового ряда и раскрытием ацетатных мостиков. Также присутствуют полосы валентных колебаний связи C–H (~3000-2900 cm^{-1}) и C–C связи (1498-1435 cm^{-1}) пиридинового лиганда. Спектр комплекса **5** имеет полосы валентных колебаний O–H (3337 cm^{-1}) и C–O (1046 cm^{-1}), характерные для первичных спиртов.

Термический анализ в инертной атмосфере показал, что соединения достаточно устойчивы до 175 °С, что свидетельствует об отсутствии в составе комплексов сольватных молекул растворителя. Термограмма комплекса **3** *транс*- $[Pd(3,5-Me_2Py)_2(OOCMe)_2]$ (рис. 1) показывает, что разложение комплекса происходит в диапазоне температур 175-251 °С (211 °С – удаление 3,5-диметилпиридина, 224 °С – удаление ацетата), с последующим образованием фазы металлического палладия, что соответствует расчетам по термограмме (потеря массы 74 мас. %).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплексы **1-5** близки по строению к аналогичным комплексам палладия(II) с ароматическими монодентатными N-донорными лигандами. Атом Pd находится в плоско-квадратном окружении двух атомов кислорода и двух атомов азота в *транс*-положениях с расстояниями Pd–O 2.0090(12) – 2.0247(10) Å, Pd–N 2.0233(10) – 2.0482(11) Å (рис. 2).

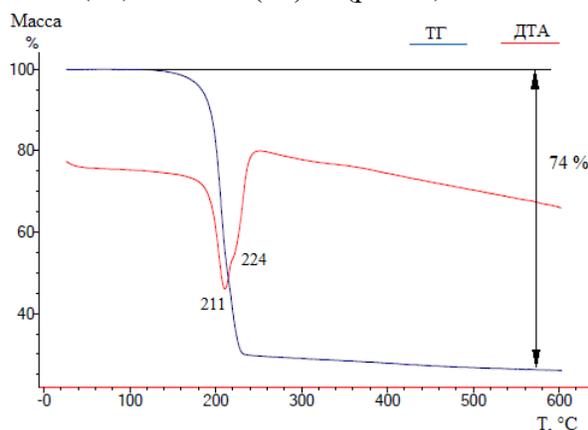


Рис. 1 – ДТА и ТГ комплекса **3** *транс*- $[Pd(3,5-Me_2Py)_2(OOCMe)_2]$

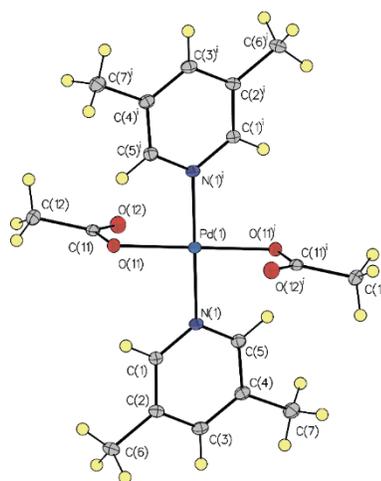


Рис. 2 – Молекулярная структура комплекса **3** *транс*- $[Pd(3,5-Me_2Py)_2(OOCMe)_2]$

Взаимодействие ацетата палладия(II) с 2-хлорпиридином (2-ClPy) проходит аналогично с образованием моноядерного комплекса $[\text{Pd}(\text{2-ClPy})_2(\text{OOCMe})_2]$ **6** при использовании в качестве растворителя ацетона (рис. 3, схема 1, реакция (i)). Однако замена растворителя на бензол приводит к образованию трехъядерного карбоксилатно-мостикового комплекса $[\{(\text{Ph})(\text{2-ClPy})\text{Pd}\}_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]$ **7** (схема 1, реакция (ii)) или сольватоморфа $[\{(\text{Ph})(\text{2-ClPy})\text{Pd}\}_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ **8**. Комплексы **7** и **8** представляют собой трехъядерные кластеры с линейно расположенными металлоцентрами, в которых частично сохранен ацетатно-мостиковый связующий фрагмент, а в состав координационного окружения концевых атомов Pd, кроме 2-хлорпиридина, входят фенильные группы, образовавшиеся в результате металлирования растворителя (рис. 4).

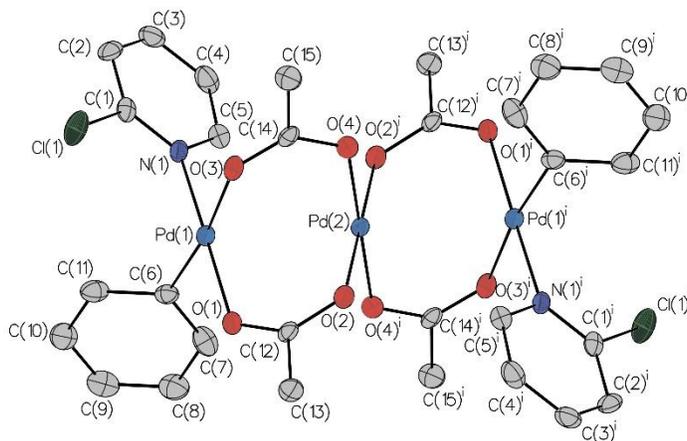
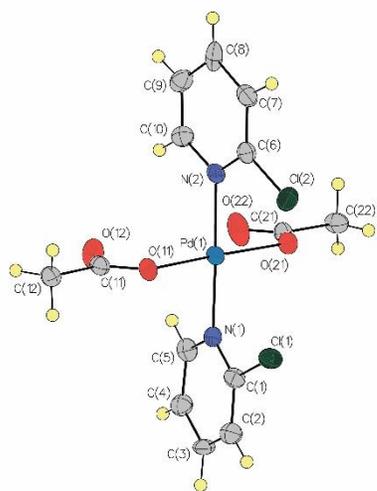


Рис. 3 – Молекулярная структура комплекса **6** $[\text{Pd}(\text{2-ClPy})_2(\text{OOCMe})_2]$

Рис. 4 – Молекулярная структура комплекса **7** $[\{(\text{Ph})(\text{2-ClPy})\text{Pd}\}_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]$

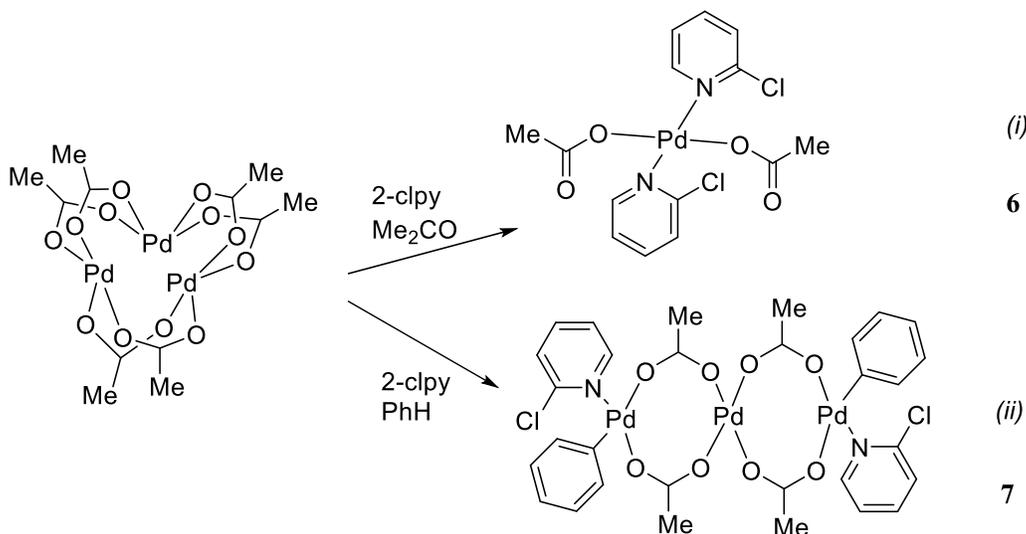


Схема 1 – Синтез моноядерного комплекса **6** $[\text{Pd}(\text{2-ClPy})_2(\text{OOCMe})_2]$ и трехъядерного $[\{(\text{Ph})(\text{2-ClPy})\text{Pd}\}_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4]$ **7**.

ИК-спектры комплексов **6-8** отличаются наличием характерной полосы поглощения валентных колебаний связи C–Cl при 676 см^{-1} .

При термолизе в инертной атмосфере комплекса **7** $[(\text{Ph})(2\text{-ClPy})\text{Pd}]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4$ наблюдаются 4 тепловых эффекта в области 77-274 °С, что соответствует последовательному отщеплению двух фенильных групп, двух хлорпиридинов, и четырех ацетатов (рис.5).

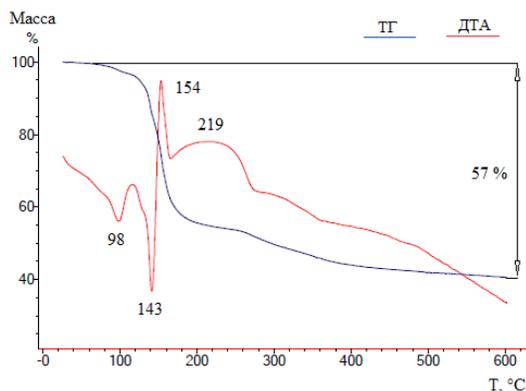
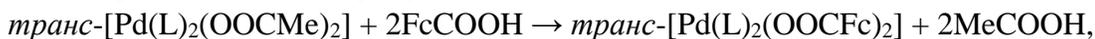


Рис. 5 – ДТА и ТГ комплекса **7** $[(\text{Ph})(2\text{-ClPy})\text{Pd}]_2\text{Pd}(\text{OOCMe})_4$

2. Ферроценкарбоксилатные комплексы Pd(II) с производными пиридина

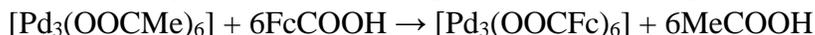
Добавление к ацетатным комплексам **1-3** двух эквивалентов ферроценкарбоновой кислоты в смеси хлористого метилена и метанола приводит к замещению ацетат-анионов и образованию кристаллических продуктов **9-12**:



где L – 2,6-диметилпиридин (**9**), 3,4-диметилпиридин (**10, 12**), 3,5-диметилпиридин (**11**).

Реакция в чистом хлористом метилена для комплекса **2** приводит к включению в кристаллическую структуру комплекса дополнительных сольватных молекул ферроценкарбоновой кислоты – соединение **12**.

В комплексах **4** и **5** в аналогичных условиях не происходит замещение ацетат-анионов на ферроценкарбоксилаты, вследствие чего предложен альтернативный путь синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов – замещение ацетат-анионов в ацетате палладия(II) на первой стадии с образованием мелкокристаллического продукта $[\text{Pd}_3(\text{OOCFc})_6]$ **13**:



Дальнейшее взаимодействие комплекса **13** с 2,4,6-триметилпиридином приводит к образованию биметаллического комплекса *транс*-строения $[\text{Pd}(2,4,6\text{-Me}_3\text{Py})_2(\text{OOCFc})_2]$ **14**.

В ИК спектрах комплексов **9-12, 14** сохраняются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей C–H и C–C пиридиновых лигандов, а также валентным колебаниям C=O связей карбоксильной группы. В спектрах появляются полосы колебаний C–C и C–H связей циклопентадиенила при 1473-1450, 1105, 1015-1000 см^{-1} , а также полосы при 510-520, 480-482 см^{-1} , свидетельствующие о наличии ферроценовой структуры в составе соединений.

Строение всех синтезированных ферроценкарбоксилатных комплексов палладия установлено методом рентгеноструктурного анализа. Как и ацетатные комплексы, соединения с ферроценкарбоновой кислотой имеют плоско-квадратный фрагмент Pd^{II} в окружении двух атомов кислорода и двух атомов азота в *транс*-положениях (длины связей Pd–O 2.009(2) – 2.016(5) Å, Pd–N 2.014(3) – 2.0398(14) Å) (рис. 6-9).

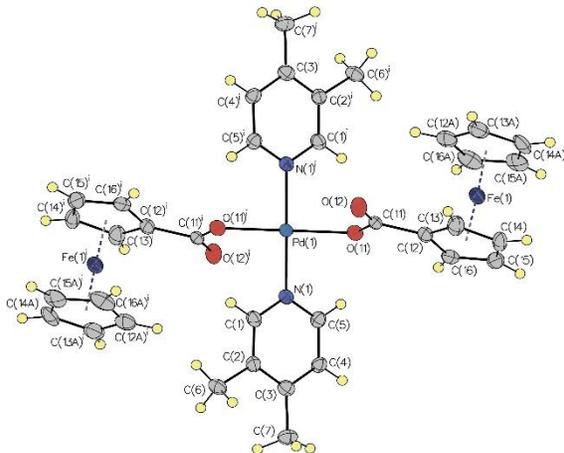


Рис. 6 – Молекулярная структура комплекса **10** *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂]

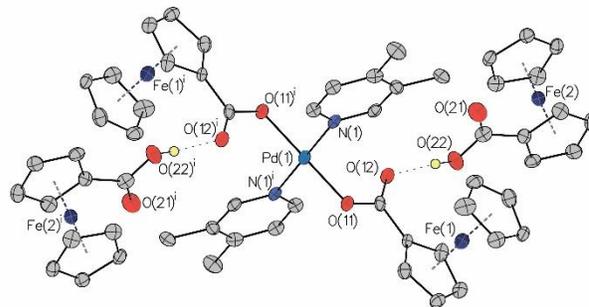


Рис. 7 – Молекулярная структура комплекса **12** [Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂]·2FcCOOH

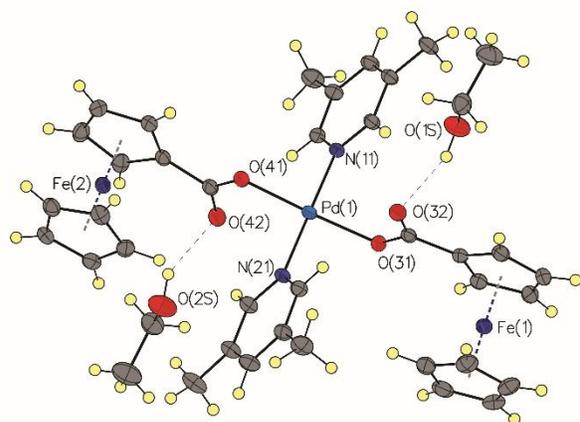


Рис. 8 – Молекулярная структура комплекса **11** *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCFc)₂]·2EtOH

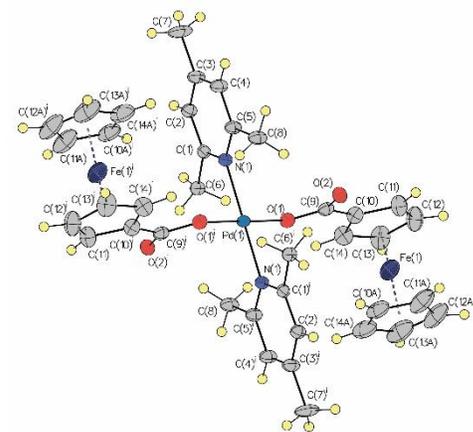


Рис. 9 – Молекулярная структура комплекса **14** *транс*-[Pd(2,4,6-Me₃Py)₂(OOCFc)₂]

Комплекс **11** перекристаллизовывали из этилового спирта, что привело к включению в состав комплекса двух сольватных молекул растворителя и образованию сольватоморфа (рис. 8). Соединение легко теряет кристаллизационный растворитель на воздухе.

Термический анализ ферроценкарбоксилатных комплексов представляет особый интерес, так как эти комплексы могут быть использованы в качестве молекулярных предшественников для получения в процессе термолиза наноразмерных биметаллических фаз. Дифференциально-термический анализ с термогравиметрией (ДТА-ТГ) показал, что они являются устойчивыми и не претерпевают фазовых превращений при нагревании в инертной среде до 130 °С. Термограмма комплекса **11** [Pd(3,5-Me₂Py)₂(FcCOO)₂] (рис. 10) в инертной атмосфере содержит два эндотермических эффекта в области 130-220 °С, которые соответствуют удалению лигандов (170 °С – удаление 3,5-диметилпиридина; 185 °С – удаление окружения железа), приводящему к образованию при дальнейшем нагревании смеси фаз PdO/Fe₂O₃, согласно данным РФА *ex situ*. Общая потеря массы составила 65 %, что соответствует превращению: [Pd(3,5-(Me₂Py)₂(OOCFc)₂] → PdO/Fe₂O₃.

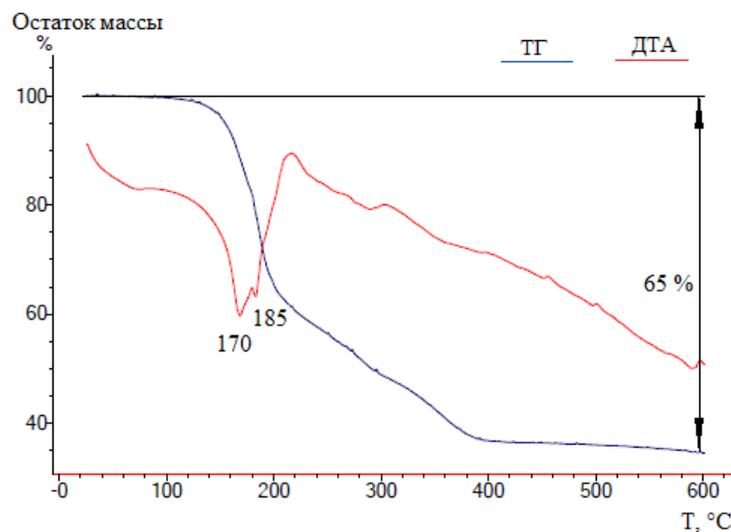


Рис.10 – ДТА и ТГ комплекса **11** *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCFc)₂]

Таким образом, возможны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия с N-донорными лигандами: взаимодействие ацетата палладия с N-донорным лигандом с раскрытием ацетатных мостиков на первой стадии с последующим замещением ацетат-анионов на ферроценкарбоксилат-анионы или замещение ацетат-анионов с образованием ферроценкарбоксилата палладия на первой стадии синтеза и дальнейшее его взаимодействие с N-донорным лигандом.

Все синтезированные предложенными способами ферроценкарбоксилатные комплексы палладия с производными пиридина хорошо растворимы в различных растворителях, в отличие от аналогичных соединений с незамещенным пиридином, что позволяет рассматривать возможность их применения в гомогенном катализе.

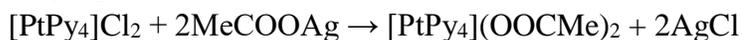
Термолиз синтезированных комплексов заканчивается формированием биметаллических или высокодисперсных смешаннооксидных фаз, что перспективно для гетерогенного катализа.

3. Ацетатные комплексы платины(II)

Исходным реагентом для синтеза ацетатных комплексов платины в настоящей работе послужил доступный тетрахлолоплатинит калия K₂[PtCl₄], который легко вступает в реакции с N-донорными лигандами. На первом этапе взаимодействия образуются нейтральные комплексы платины(II) *цис*-строения, что позволяет отделить калий, на втором – катионные комплексы платины(II):



Полученный катионный комплекс [PtPy₄]Cl₂ легко вступает в реакции ионного обмена, а именно реакции замещения хлорид-анионов на ацетат при действии хорошо растворимого ацетата серебра.



Комплекс [PtPy₄](OOCMe)₂ ввиду высокой растворимости остается в растворе и может быть выделен при концентрировании в виде гексагидрата [PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O **15**.

ИК спектр соединения **15** содержит полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей C–H и C–C (1457, 1400 см⁻¹) пиридина и ацетат-аниона, связи C=O карбоксильной группы (1610 и 1549 см⁻¹), а также гидроксильных групп (3274 см⁻¹) кристаллизационных молекул воды.

Согласно данным РСА, комплекс **15** состоит из катионов [PtPy₄]²⁺, имеющих ожидаемое плоско-квадратное строение с межатомными расстояниями Pt–N 2.020(2) – 2.025(2) Å, ацетат-анионов и молекул воды, связанных посредством водородных связей и не входящих в ближайшее координационное окружение атома платины (рис. 11). Наименьшее расстояние Pt–O составляет 4.785(2) Å, что исключает какое-либо прямое взаимодействие между атомом платины и ацетат-анионами.

Известно, что комплексы, содержащие катион [PtPy₄]²⁺ и карбоксилатные анионы, при термической обработке склонны к отщеплению двух молекул пиридина и присоединению карбоксилат-анионов с образованием молекулярных комплексов *транс*-строения. По данным термического анализа комплекса **15** (рис. 12) на первой стадии происходит удаление кристаллизационной воды – двух молекул при 57 °С, еще четырех молекул, вероятно связанных с ацетат-анионами, при 92 °С. Две молекулы пиридина отщепляются при 130 °С, что приводит к перегруппировке лигандов и образованию промежуточного продукта *транс*-[PtPy₂(OOCMe)₂]. Расчеты потери массы при соответствующих тепловых эффектах подтверждают предложенный механизм термоллиза. Последующее нагревание образца приводит к разрушению комплекса, отщеплению оставшихся лигандов и образованию фазы металлической платины.

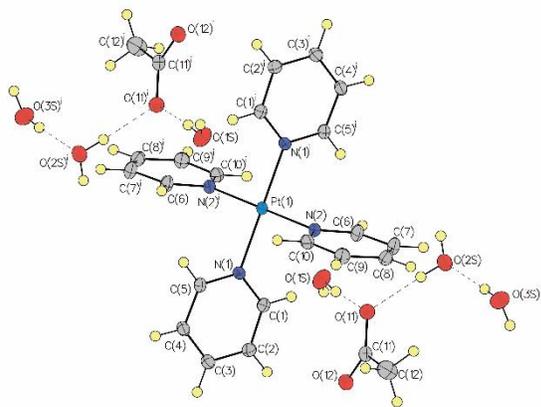


Рис. 11 – Молекулярная структура комплекса **15** [PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O

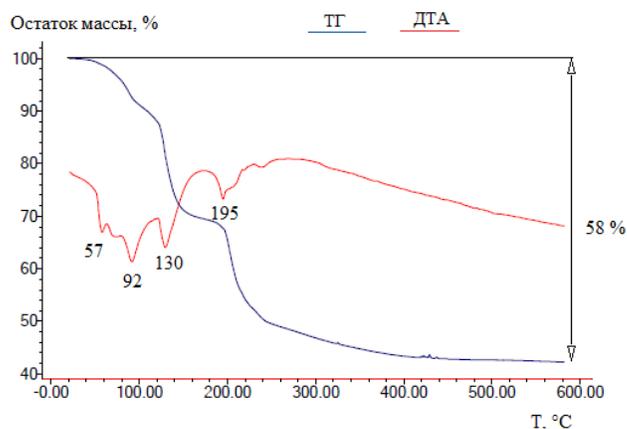


Рис. 12 – ДТА и ТГА для комплекса **15** [PtPy₄](OOCMe)₂·6H₂O

4. Ферроценкарбоксилатные комплексы платины(II)

Исследование взаимодействия комплекса **15** с ферроценкарбоновой кислотой проводили при различных соотношениях Pt : FcCOOH. Добавление эквимольного количества FcCOOH в мягких условиях (без нагревания раствора) приводит к выделению гетероанионного комплекса [PtPy₄](OOCFc)(OOCMe)·6H₂O **16**, являющегося продуктом замещения одного ацетат-аниона на ферроценкарбоксилатный (схема 2). Соединение представляет собой желтые кристаллы, обладающие хорошей растворимостью. Строение комплекса представлено на рис. 13.

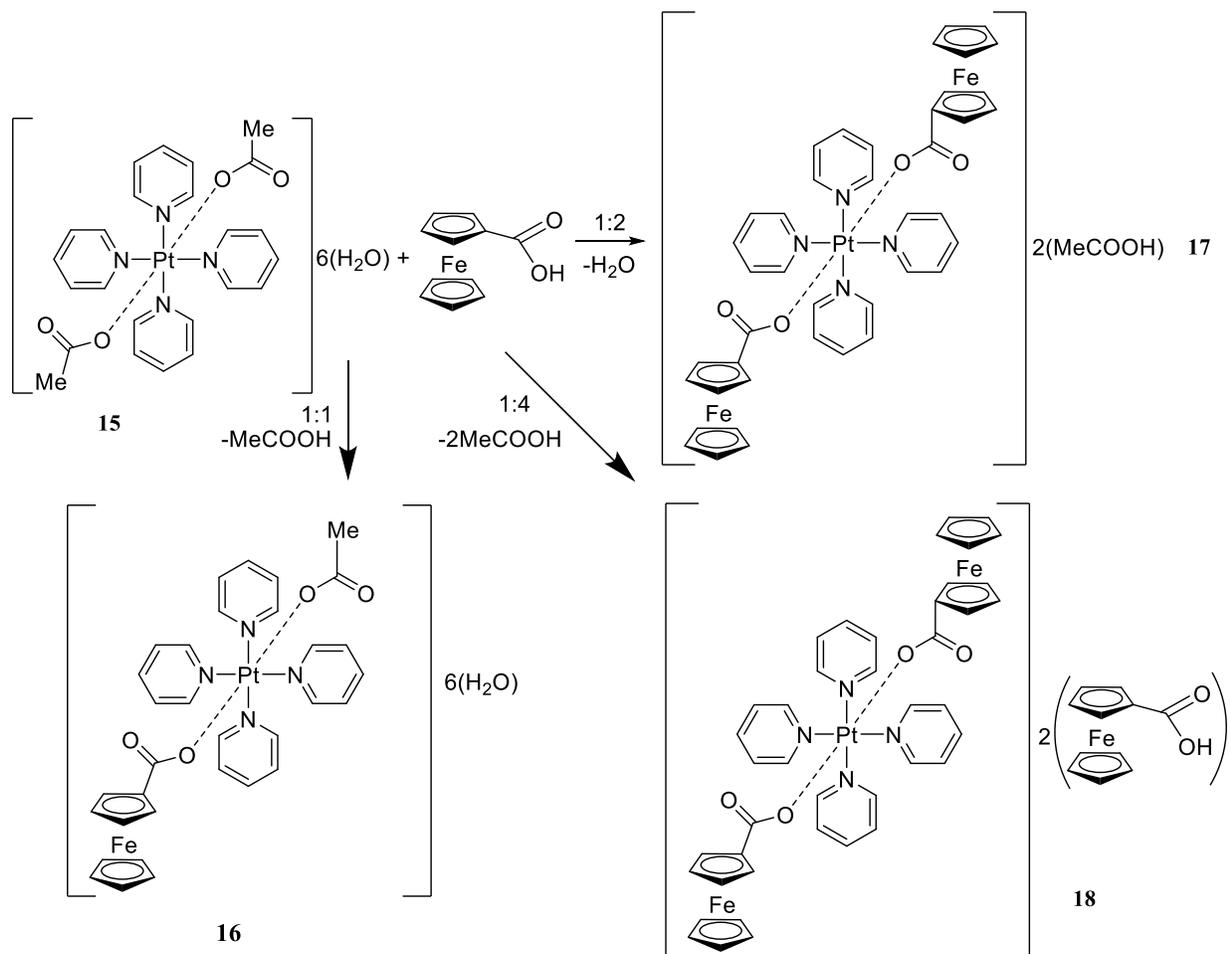


Схема 2 – Синтез комплексов **16-18**.

Увеличение соотношения Pt : FcCOOH до 1:2 приводит к полному вытеснению ацетат-анионов, сольватирующихся в виде молекул уксусной кислоты, и образованию комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$ **17** (схема 2). Для соединения **17** (рис. 14), кристаллизующегося в виде желтых пластинчатых кристаллов из метанола, как и для предыдущих комплексов, характерно ионное строение с сохранением ядра комплекса в виде катиона $[\text{PtPy}_4]^{2+}$. Невалентное взаимодействие атома кислорода ферроценкарбоксилатного аниона с атомом платины осуществляется напрямую, межатомное расстояние Pt–O составляет 3.6355(15) Å. Молекулы уксусной кислоты связаны с атомом кислорода ферроценкарбоксилат-аниона посредством водородных связей.

При дальнейшем увеличении соотношения до 1:4 продуктом взаимодействия является комплекс $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{FcCOOH}$ **18** (схема 2, рис. 15), то есть в этих условиях ферроценкарбоновая кислота не только вытесняет ацетат-анионы из состава комплекса, но и участвует в построении кристаллической решетки в виде сольватных молекул.

С целью осуществления перегруппировки лигандов и получения ферроценкарбоксилатных комплексов платины аналогичных палладиевым, был проведен термолиз комплекса **17** в вакууме при 120 °С. Процесс сопровождался улетучиванием сольватированных молекул MeCOOH и отщеплением двух молекул пиридина с образованием *транс*- $[\text{PtPy}_2(\text{OOCFc})_2]$ **19**.

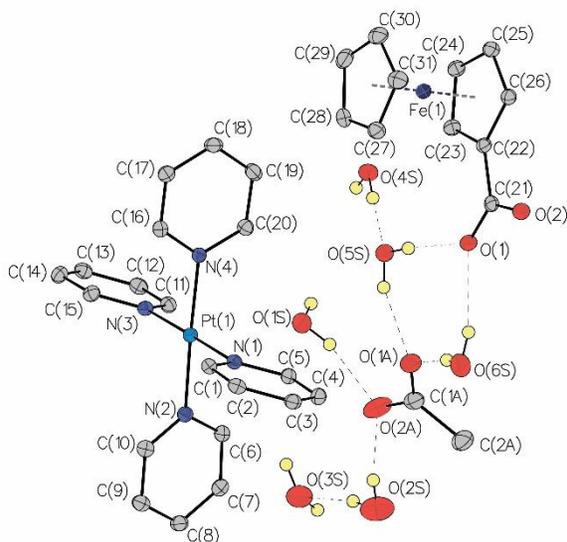


Рис. 13 – Молекулярная структура комплекса **16** $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

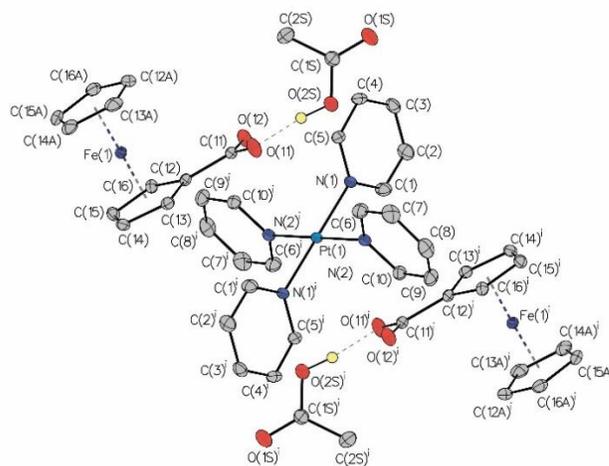


Рис. 14 – Молекулярная структура комплекса **17** $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{MeCOOH}$

Комплекс **19** имеет характерное *транс*-строение с длинами связей Pt–N 2.012(2) Å и Pt–O 2.0145(19) Å близкими к длинам связей с атомами кислорода и азота лигандов в аналогичных комплексах (рис. 16). Атомы железа и платины формируют гетерометаллическую структуру с расстоянием Pt...Fe 5.4865(7) Å, что несколько меньше, чем аналогичные расстояния в исходном комплексе **17** (6.6613(6) Å для Pt...Fe).

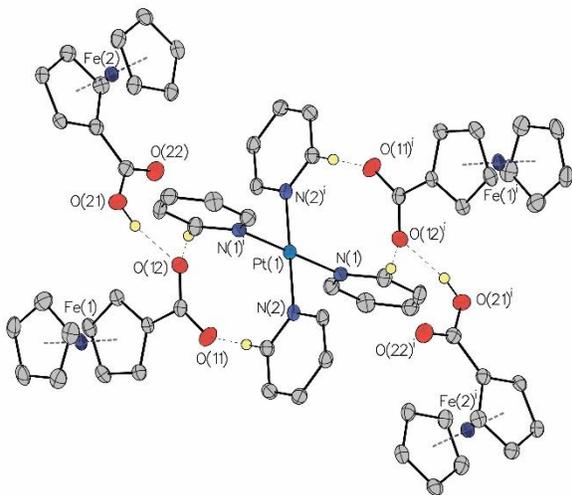


Рис. 15 – Молекулярная структура комплекса **18** $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})_2 \cdot 2\text{FcCOOH}$

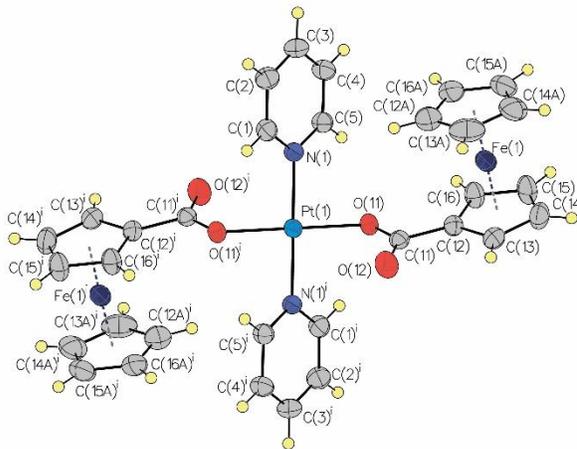


Рис. 16 – Молекулярная структура комплекса **19** *транс*- $[\text{PtPy}_2(\text{OOCFc})_2]$

Таким образом, полученные карбоксилатные комплексы платины, в отличие от комплексов палладия, в основном имеют ионное строение $[\text{PtPy}_4](\text{L})_2$ (L – OOCMe^- , OOCFc^-) – катион тетрапиридинплатины и анион соответствующего карбоксилата, а их термолит при 120–130 °C позволяет провести перегруппировку лигандов с образованием комплексов *транс*-строения $[\text{PtPy}_2(\text{L})_2]$.

In situ XAFS исследование термического поведения комплекса *транс*-[PtPy₂(FcCOO)₂] **19**

Термические превращения комплекса *транс*-[PtPy₂(FcCOO)₂] **19** были изучены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). Кривые радиального распределения атомов (РРА, PtL₃-край) для температурных превращений комплекса показаны на рис. 17а. Наличие интенсивной белой линии в спектре PtL₃ XANES исходного комплекса указывает на то, что платина находится в окисленном состоянии. Повышение температуры от 25 до 120-125 °С приводит к постепенному уменьшению интенсивности белой линии. Нагрев в восстановительной атмосфере до 400 °С приводит к изменению формы спектра и снижению интенсивности белой линии, свидетельствующей о переходе платины в нульвалентное состояние.

Атом платины в комплексе **19** окружен двумя атомами кислорода и двумя атомами азота (рис. 16). Наличие интенсивного пика в районе ~1.6-2.0 Å на кривых РРА исходного образца соответствует координационным сферам Pt–O и Pt–N (рис. 17б).

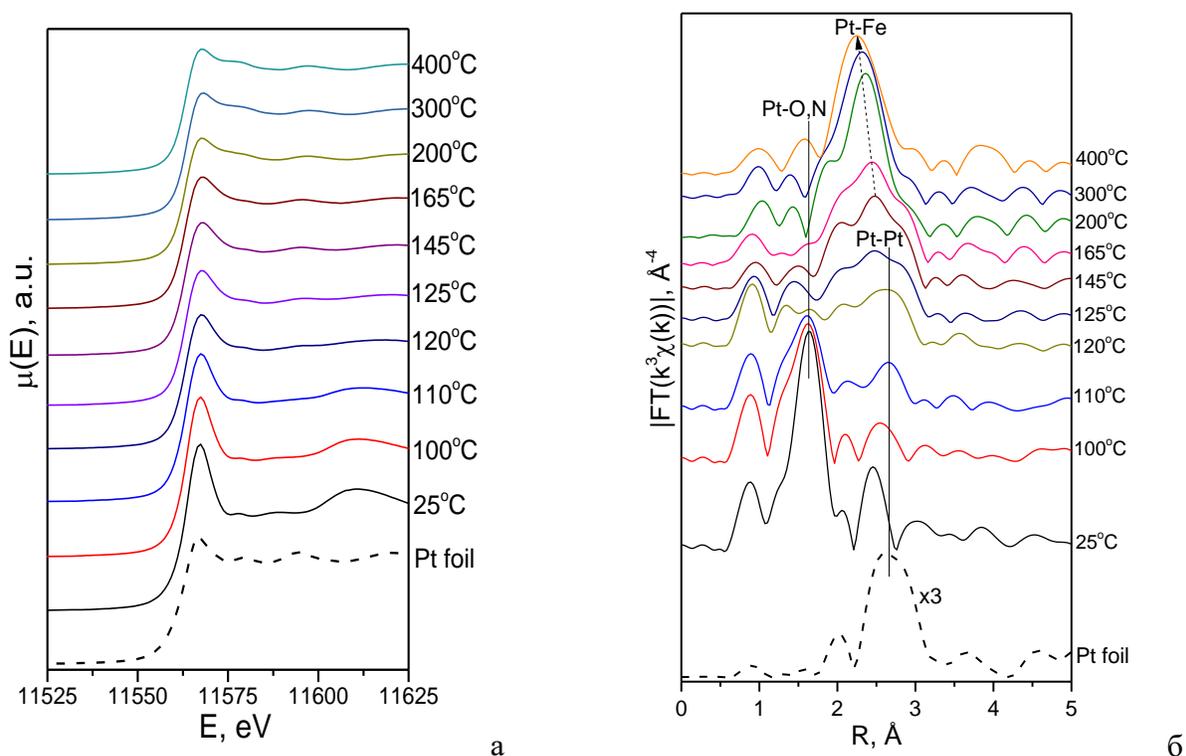


Рис. 17 – Данные XAS *in situ* PtL₃-края для *транс*-[PtPy₂(FcCOO)₂] комплекса при восстановлении от 25 до 400 °С в потоке H₂/He: а) нормированные спектры XANES; б) спектры EXAFS

Нагрев образца от 25 до 100-110 °С в потоке H₂/He приводит к незначительному уменьшению интенсивности пика Pt–O(N) (рис. 17б). При повышении температуры до 165 °С наблюдается уменьшение пика Pt–O(N) с одновременным появлением небольшого пика при ~2.5-2.8 Å, соответствующего расстоянию Pt–Pt первой координационной сферы металлической платины. Дальнейшее восстановление образца от 200 до 400 °С способствует образованию биметаллической фазы Pt–Fe, что следует из смещения максимума пика Pt–Pt в сторону меньших межатомных расстояний.

Поведение железа при восстановлении было изучено по спектрам FeK_α -края. Форма спектра XANES FeK_α для исходного образца соответствует окисленному состоянию железа в условиях окружающей среды (рис. 18а). Нагрев комплекса до 125-145 °С в потоке H_2/He практически не изменяет локальное окружение железа, заметные изменения наблюдаются при достижении температуры ≥ 200 °С. Дальнейшее нагревание до 400 °С не приводит к существенным изменениям в спектрах XANES FeK -края.

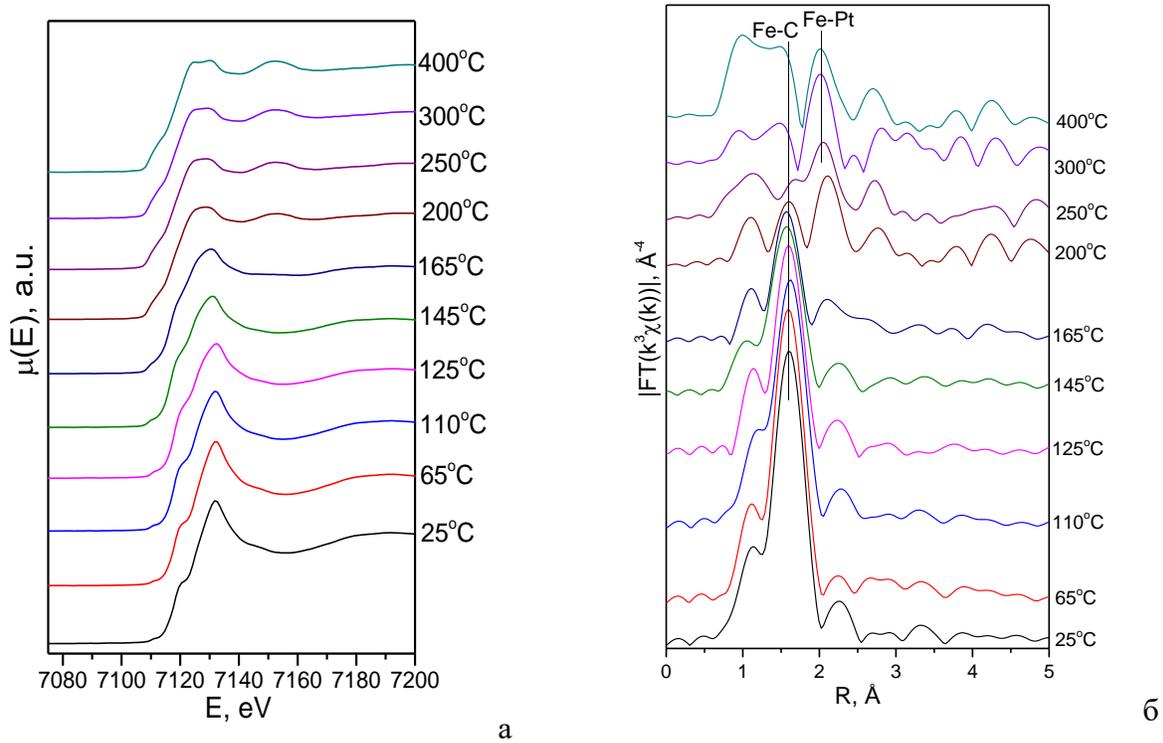


Рис. 18 – Данные XAS *in situ* Fe-края для комплекса *транс*- $[\text{PtPy}_2(\text{FcCOO})_2]$ при восстановлении от 25 до 400 °С в потоке H_2/He : а) нормированные спектры XANES; б) спектры EXAFS

По данным PCA, в исходном биметаллическом комплексе атом железа расположен между двумя ферроценовыми кольцами (10 атомов углерода при 2.02 Å), что подтверждается моделированием EXAFS (КЧ для первой координационной сферы Fe–C составляет 9.7, что очень близко к 10). В отличие от платины, где превращение наблюдается уже при 120 °С, локальное окружение железа остается устойчивым до 165 °С. При нагревании до 250 °С интенсивный пик Fe–C исчезает с одновременным появлением пика Fe–М (где М = Pt или Fe) при ~2.5-2.7 Å, что свидетельствует об образовании биметаллической фазы. Дальнейший нагрев до 400 °С не приводит к принципиальным изменениям спектров EXAFS и XANES.

Согласно фазовой диаграмме для системы Pt–Fe, в ней возможно существование двух интерметаллидных фаз – PtFe_3 и PtFe , которые могут образовываться в интервале от 20 до 60 ат. % платины. Результаты моделирования продуктов после восстановления при 400 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры показывают образование тетрагонального интерметаллида PtFe , предположительно, обогащенного железом.

5. Каталитические свойства ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II)

В качестве катализаторов модельной реакции окисления дифенилацетилена были выбраны полученные в работе ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы палладия(II) и платины(II) *транс*-[M(L)₂(OOCFc)₂], *транс*-[Pd(L)₂(OOOCMe)₂] (M – Pt, Pd; L – Py, 2,6-Me₂Py, 3,4-Me₂Py, 3,5-Me₂Py, 3-Py(CH₂)₂OH), а также для сравнения были взяты ацетат палладия(II) [Pd₃(OOOCMe)₆], ацетатный комплекс железа(III) [Fe₃O(OOCMe)₆(H₂O)₃](OOOCMe) и *транс*-[Pd(Py)₂(L)₂] (L – OOOCMe⁻, OOCFc⁻).

Ожидалось, что комплексы проявят себя как катализаторы гомогенного окисления дифенилацетилена до 1,2-дифенилдикетона, однако наблюдали образование трех продуктов: 1,2-дифенилдикетона, 2,3-дифенилинденона, 5,10-дифенилдибензопенталена (схема 3).

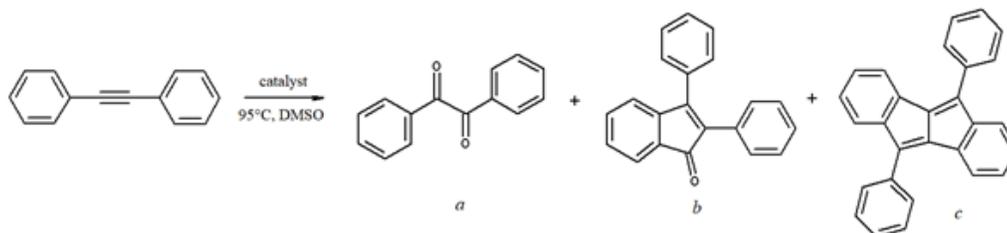


Схема 3 – Реакция окисления дифенилацетилена в присутствии карбоксилатов Pd и Pt:
a – 1,2-дифенилдикетон, *b* – 2,3-дифенил-1-инденон, *c* – 5,10-дифенилдибензо[а,е]пентален

Окисление проводили в ДМСО, добавляя 10 мол. % катализатора (табл. 2), при температуре 95 °С в течение длительного времени для обеспечения максимальной конверсии дифенилацетилена. ДМСО совместно с кислородом воздуха участвует в реакции в качестве окислителя. В реакционной смеси, полученной при проведении реакции на воздухе, присутствуют продукты восстановления ДМСО – диметилдисульфид и диметилсульфид. Проведение реакции в инертной среде показало, что конверсия субстрата и выход продуктов снижаются.

Ацетат палладия(II) [Pd₃(OOOCMe)₆] даже с добавкой 10 мол. % ацетатного комплекса железа [Fe₃O(OOCMe)₆(H₂O)₃](OOOCMe) не проявляет высокой активности в данной реакции – выход 1,2-дифенилдикетона не превышает 13 и 6 % соответственно. Комплекс железа(III) [Fe₃O(OOCMe)₆(H₂O)₃](OOOCMe) сам по себе не катализирует окисление.

Если оценивать каталитическую активность соединений по максимально достижимой конверсии субстрата, то она наибольшая для ацетатных комплексов палладия(II) с пиридином и его производными **1-5** и во всех случаях превышает 64 %. Однако образуются смеси трех возможных продуктов реакции. Комплекс *транс*-[Pd(3-Py(CH₂)₂OH)₂(OOOCMe)₂] **5** показал наилучшие результаты: конверсия субстрата 89 %, выход основного продукта реакции – 1,2-дифенилдикетона – 59 %.

Наличие в составе катализаторов ферроценкарбоксилат-ионов приводит к снижению конверсии субстрата, однако позволяет увеличить селективность реакции. В случае использования ферроценкарбоксилатов палладия(II) реакция протекает по пути C–H активации с образованием 5,10-дифенилдибензопенталена. Наибольшее значение конверсии (50 %) соответствует комплексу *транс*-[Pd(3,5-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] **12**.

Таблица 2 – Окисление дифенилацетилен в присутствии ацетатных и ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II)

№	Катализатор	Время нагрева, ч	Конверсия субстрата, %	Продукты (%)		
				кетон	инденон	пентален
	[Pd ₃ (OOCMe) ₆]	140	14	13	0	0
	[Fe ₃ O(OOCMe) ₆ (H ₂ O) ₃](OOCMe)	66	0	0	0	0
	[Pd ₃ (OOCMe) ₆] + [Fe ₃ O(OOCMe) ₆ (H ₂ O) ₃](OOCMe)	140	8	6	0	0
	<i>транс</i> -[Pd(Py) ₂ (OOCMe) ₂]	135	75	32	5	3
1	<i>транс</i> -[Pd(2,6-Me ₂ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	66	75	35	10	8
2	<i>транс</i> -[Pd(3,4-Me ₂ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	50	64	36	10	8
3	<i>транс</i> -[Pd(3,5-Me ₂ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	160	72	57	8	5
4	<i>транс</i> -[Pd(2,4,6-Me ₃ Py) ₂ (OOCMe) ₂]	135	75	26	+	+
5	<i>транс</i> -[Pd(3-Py(CH ₂) ₂ OH) ₂ (OOCMe) ₂]	160	89	59	+	+
	<i>транс</i> -[Pd(Py) ₂ (OOCFc) ₂]	нерастворим	0	0	0	0
9	<i>транс</i> -[Pd(2,6-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂]	160	42	<1%	<1%	35
10	<i>транс</i> -[Pd(3,4-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂]	120	52	<1%	<1%	46
11	<i>транс</i> -[Pd(3,5-Me ₂ Py) ₂ (OOCFc) ₂]	160	50	<1%	<1%	43
19	<i>транс</i> -[Pt(Py) ₂ (OOCFc) ₂]	70	27	12	–	21

Комплекс *транс*-[Pd(Py)₂(OOCFc)₂] не катализирует реакцию, так как не растворяется в ДМСО даже при нагревании. Использование аналогичного платинового соединения *транс*-[PtPy₂(OOCFc)₂] **19** приводит к образованию смеси 1,2-дифенилдикетона и 5,10-дифенилдибензо[*a,e*]пенталена.

Изучение скорости протекания реакции в присутствии комплексов *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂] **9**, *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] **10**, *транс*-[Pt(Py)₂(OOCFc)₂] **19** показало, что реакция является сложной и проходит через несколько стадий. Порядок реакции варьируется от 1.17 (в присутствии *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCMe)₂] **2**) и до 3.99 (в присутствии *транс*-[Pd(3,4-Me₂Py)₂(OOCFc)₂] **10**).

Выводы

1. Определены оптимальные условия синтеза комплексов платины(II) и палладия(II) с металлорганическими карбоксилатами на примере ферроценкарбоновой кислоты. Получены комплексы с варьируемым соотношением металлов разной химической природы – удобные предшественники гетерометаллических функциональных материалов. Впервые синтезированы и изучены совокупностью физико-химических методов 18 новых комплексных карбоксилатных соединения Pd(II) и Pt(II) с N-донорными лигандами. Структуры всех комплексов установлены методом РСА.

2. Показано, что возможны два пути синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) с N-донорными лигандами: взаимодействие ацетата палладия с N-донорным лигандом с раскрытием ацетатных мостиков на первой стадии с последующим замещением ацетат-анионов на ферроценкарбоксилат-анионы или замещение ацетат-анионов с образованием ферроценкарбоксилата палладия на первой стадии синтеза и дальнейшее его взаимодействие с N-донорным лигандом. Для получения карбоксилатных комплексов платины(II) с пиридином, в отличие от комплексов палладия(II), предложен способ синтеза ионных комплексов платины $[PtPy_4](L)_2$ ($L - OOCMe^-$, $OOCFc^-$), содержащих катион тетрапиридинплатины(II) и анион соответствующего карбоксилата.

3. Обнаружено, что при взаимодействии ацетата палладия(II) с 2-хлорпиридином в зависимости от растворителя образуются два продукта: в ацетоне – моноядерный комплекс $[(2-ClPy)_2Pd(OOCMe)_2]$, в бензоле – трехъядерный комплекс $[\{(Ph)Pd(2-ClPy)\}_2(OOCMe)_4Pd]$. В формировании структуры последнего участвует не только исходный $[Pd_3(OOCMe)_6]$ и N-донорный лиганд, но и образующиеся из бензола фенильные группы, координирующиеся к двум из трех атомов палладия исходного трехъядерного ацетата палладия(II).

4. Показано, что термоллиз комплекса $[PtPy_4](OOCFc)_2 \cdot 2MeCOOH$ в вакууме при 120 °C сопровождается последовательным отщеплением сольватированных молекул $MeCOOH$ и двух молекул пиридина с образованием *транс*- $[PtPy_2(OOCFc)_2]$. Это свойство может быть использовано для получения молекулярных карбоксилатных комплексов Pt(II) с N-донорными лигандами *транс*-строения.

5. Установлена последовательность фазовых превращений биметаллического комплекса *транс*- $[Pt(Py)_2(OOCFc)_2]$, термическая обработка которого в восстановительной среде (H_2/He) приводит к образованию тетрагонального интерметаллида PtFe, предположительно, обогащенного железом.

6. Показано, что в модельной реакции окисления дифенилацетилена максимальная конверсия достигается в присутствии ацетатных комплексов Pd(II) с производными пиридина, при этом наблюдается образование смесей трех продуктов: 1,2-дифенилдикетона, 2,3-дифенилинденона, 5,10-дифенилдибензопенталена. Введение в состав комплексов ферроценкарбоксилатных лигандов позволяет селективно получать в этой реакции 5,10-дифенилдибензопентален.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1 **A. S. Popova**, N. K. Ogarkova, S. S. Shapovalov, I. V. Skabitsky, E. K. Kultyshkina, I. A. Yakushev, M. N. Vargaftik. Synthesis, structure and catalytical properties of bimetallic complexes of palladium(II) with ferrocenecarboxylic acid. // *Mend. Commun.* – **2022**. – V.32. – № 5. – P. 576-578, DOI: 10.1016/j.mencom.2022.09.002 (Scopus)

2 И. А. Якушев, М. Ю. Нестеренко, П. В. Дороватовский, А. Б. Корнев, А. Д. Максимова, **А. С. Попова**, Н. В. Черкашина, А. В. Чураков, М. Н. Варгафтик. Синтез и исследование кристаллической структуры карбоксилатов тетрапиридинплатины(II). // *Коорд. Химия*. – **2023**. – Т.49. – №1. – С. 51-63, DOI: 10.1134/S1070328422700130 (БАК, Scopus)

3 И. А. Якушев, Н. К. Огаркова, Е. А. Сосунов, М. Ю. Нестеренко, Е. К. Култышкина, Т. А. Терёшина, **А. С. Попова**. Синтез и структура моноядерного и трехъядерного комплекса палладия(II) с 2-хлорпиридином. // *Журнал структурной химии*. – **2023**. – Т. 64. – № 3. – С. 107273-107281. DOI: 10.26902/JSC_id107273 (БАК, Scopus)

4 I. A. Yakushev, N. K. Ogarkova, E. V. Khramov, N. S. Smirnova, M. Yu. Nesterenko, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, **A. S. Popova**. Synthesis, crystal structure, thermal behavior of Pt-based heterometallics [PtPy₄](FcCOO)₂ and *trans*-[PtPy₂(FcCOO)₂]. // *Mend. Commun.* – **2023**. – V. 33. – № 4. – P. 487-490. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.015 (Scopus)

5 **А. С. Попова**, С. С. Шаповалов, Н. К. Огаркова, Е. К. Култышкина, И. А. Якушев. Каталитические свойства гетерометаллических систем на основе Pt(II) и Pd(II) в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена. // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. // Тезисы докладов конференции, Москва, **2022**, с. 52.

6 Н. К. Огаркова, **А. С. Попова**, М. Ю. Нестеренко, И. А. Якушев. Синтез и структура биметаллических комплексов палладия(II) с ферроценкарбоновой кислотой. // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. // Тезисы докладов конференции, Москва, **2022**, с. 74.

7 **А. С. Попова**, С. С. Шаповалов, Н. К. Огаркова, Е. К. Култышкина, И. А. Якушев. Синтез и каталитические свойства биметаллических комплексов палладия и железа. // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов. // Сборник тезисов докладов, Новосибирск: ИНХ СО РАН, **2022**, с. 107.

8 **А. С. Попова**, С. С. Шаповалов, Н. К. Огаркова, Е. К. Култышкина, И. А. Якушев. Синтез и молекулярный дизайн гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II). // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». // Сборник докладов, Нижний Новгород, **2022**, с. 191.

9 N. K. Ogarkova, **A. S. Popova**, E. K. Kultyshkina, A. D. Maximova, M. Yu. Nesterenko, I. A. Yakushev. Synthesis of platinum-based heterometallic complexes and their thermal transformation. // Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing. // Сборник тезисов шестой Международной научной конференции. Москва, РУДН, **2022**, с. 345.

10 Н. К. Огаркова, **А. С. Попова**, А. Г. Медведев, И. А. Якушев. Термические свойства *trans*-[PtPy₂(FcCOO)₂]. // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. // Тезисы докладов конференции, Москва, **2023**, с. 314.

Попова Анна Сергеевна (Россия)

Ацетатные и ферроценкарбоксилатные комплексы Pt(II) и Pd(II) с пиридином и его производными: синтез, структура и каталитические свойства

Определены оптимальные условия синтеза ферроценкарбоксилатных комплексов палладия(II) и платины(II) с N-донорными лигандами на основе соответствующих ацетатных комплексов. Получен ряд новых соединений, которые охарактеризованы различными физико-химическими методами. Для ферроценкарбоксилатных комплексов платины установлена последовательность превращений при контролируемом термоллизе. Для *транс*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂] исследованы процессы разложения в восстановительной среде в режиме *in situ*. Изучены каталитические свойства полученных соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена. Показано, что комплексы палладия(II) с ферроценкарбоновой кислотой направляют реакцию по пути селективного образования 5,10-дифенилдibenzo[*a,e*]пенталена.

Popova Anna Sergeevna (Russia)

Acetate and ferrocene carboxylate complexes of Pt(II) and Pd(II) with pyridine and its derivatives: synthesis, structure and catalytic properties

The work describes the optimal conditions for the synthesis of ferrocene carboxylate complexes of palladium(II) and platinum(II) with N-donor ligands based on the corresponding acetate complexes. A number of new compounds were obtained and characterized by various physicochemical methods. For ferrocene carboxylate complexes of platinum, the sequence of transformations during controlled thermolysis has been established. The decomposition processes in a reducing environment and the *in situ* mode were studied for *trans*-[Pt(Py)₂(FcCOO)₂]. The catalytic properties of the obtained compounds in the reaction of homogeneous oxidation of diphenylacetylene were studied. The use of palladium(II) complexes with ferrocenecarboxylic acid in this reaction leads to the selective formation of 5,10-diphenyldibenzo[*a,e*]pentalene.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Култышкиной Екатерине Константиновне, научному консультанту к.х.н. Якушеву Илье Аркадьевичу, коллективу кафедры общей и неорганической химии Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы во главе с д.х.н. Хрустальевым Виктором Николаевичем, сотрудникам лаборатории металлокомплексного катализа Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, к.х.н. Козерожец Ирине Владимировне, асп. Козловой Любове Олеговне, к.х.н. де Векки Димитрию Андреевичу, а также всем соавторам публикаций за помощь в работе над диссертацией.