

УДК 546.98

РЕАКЦИИ ХЛОРИДА ПАЛЛАДИЯ(II) С МОНОИМИНОАЦЕНАФТЕНОНАМИ

© 2023 г. А. Н. Лукоянов¹, Н. Ф. Ромашев^{2, *}, В. И. Комлягина^{2, 3},
В. В. Коковкин², А. В. Черкасов¹, А. Л. Гушин^{2, **}

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский научно-исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: nikolaj.romashev75@gmail.com

**e-mail: gushchin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 03.08.2023 г.

При взаимодействии PdCl_2 с [2,6-диизопропилфенил]иминоаценафтенонем (Dpp-mian) в дихлорметане образуется соединение $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2$ (I). Комплекс I содержит в своем составе две структурные единицы: $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$, в котором Dpp-mian координируется к Pd(II) бидентатно-хелатным способом атомами азота и кислорода, и $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$, где две молекулы Dpp-mian связаны с палладием только через атом азота. С другой стороны, при взаимодействии PdCl_2 с [4-метоксифенил]иминоаценафтенонем (4-MeOPh-mian) в дихлорметане происходит перестройка структуры лиганда с последующим образованием ранее описанного в литературе комплекса Pd(II) с 1,2-бис-[4-метоксифенил]иминоаценафтенонем (4-MeOPh-bian) состава $[\text{Pd}(4\text{-MeOPh-bian})\text{Cl}_2]$ (II) (CCDC № 2280529). Соединение I получено впервые и охарактеризовано методами рентгеноструктурного (CCDC № 2280528 (I)), рентгенофазового и элементного анализов, а также с помощью ИК-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: палладий, иминоаценафтеноны, рентгеноструктурный анализ, комплексы, синтез, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X23600595, EDN: LGNPMA

Моноиминоаценафтеноны (mian) относятся к классу редокс-активных лигандов. Они представляют собой продукт частичной конденсации аценафтенхинона одним эквивалентом ароматического амина [1–4] и являются промежуточными продуктами при получении бис-иминоаценафтенон (bian) — хорошо известного класса редокс-активных лигандов, комплексы на основе которых нашли широкое применение в таких областях, как катализ, бионеорганическая химия, магнето-

химия и др. [5–11]. Моноиминоаценафтеноны содержат в своем составе как карбонильные, так и иминные функциональные группы, сопряженные с нафталиновым остовом, что приводит к уникальным координационным [12] и окислительно-восстановительным свойствам [1, 4].

Получение моноиминоаценафтенонов (mian) и бис-иминоаценафтенон (bian) представлена на схеме 1.

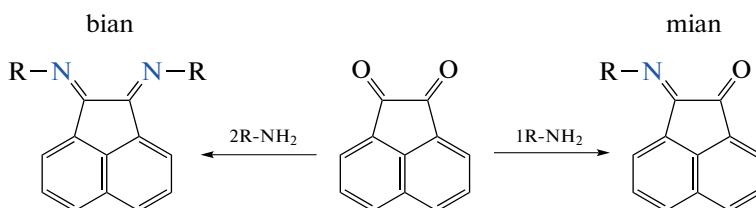


Схема 1.

На сегодняшний день, металлокомплексы с *mian* изучены крайне фрагментарно. Так, по данным Кембриджской базы структурных данных, известно 17 примеров структурно охарактеризованных комплексов с *d*-элементами [12–20]. Исследования свойств комплексов переходных металлов с лигандами этого класса были инициированы группой профессора Т. Панда [13, 16, 21]. В данной серии работ была показана возможность использования комплексов цинка в реакциях гуанилирования карбодиимидов и изоцианатов анилинами. С другой стороны, комплексы платиновых металлов с *mian* практически не известны. Описаны только два комплекса рутения состава $[\text{Ru}(\text{Ph-}mian)(\text{Тру})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ [22] и $[\text{Ru}(\text{Ph-}mian)(\text{Трм})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ [19]. В этих работах было проведено сравнительное исследование комплексов $\text{Ru}/bian$ и $\text{Ru}/mian$ в реакциях окисления спиртов и эпексидирования олефинов. Реакционная способность моноиминоаценафтенон по отношению к палладию не исследовалась. Имеется только упоминание о комплексе $\text{Pd}(\text{II})$ с 2-((2,6-диизопропилфенил)имино)-1-метил-1,2-дигидроаценафтилен-1-олом, который образуется в результате метилирования моно-(2,6-диизопропилфенил)аценафтенона (**Dpp-*mian***) по карбонильному атому углерода с последующей координацией α -гидроксиимина к PdCl_2 [23].

В настоящей работе проводили реакции PdCl_2 с [2,6-диизопропилфенил]иминоаценафтенон и [4-метоксифенил]иминоаценафтенон. В результате было получено и структурно охарактеризовано новое координационное соединение состава $[\text{Pd}(\text{Dpp-}mian)\text{Cl}_2]_2[\text{Pd}(\text{Dpp-}mian)_2\text{Cl}_2]$, которое является первым примером координации моноиминоаценафтенона (в данном случае **Dpp-*mian***) к палладию. С помощью циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) изучены его окислительно-восстановительные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения **Dpp-*mian*** и 4-**MeOPh-*mian*** синтезировали по методикам [1, 14] соответственно. Аценафтенхинон (Sigma Aldrich, 99%), PdCl_2 (Красцветмет) использовали без предварительной очистки. Растворители очищали по стандартным методикам. ИК-спектры в области 4000–400 см^{-1} записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки KBr . Элементный анализ на С, Н, N, S выполняли на приборе Euro EA 3000. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостат-гальваностата Р-45Х (Элинс, Россия) при комнатной температуре в ацетонитриле с 0.10 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита. Использовали трехэлектродную ячейку, которая включала ин-

дикаторный пастовый электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором KCl , и вспомогательный Pt -электрод. Подробное описание ячейки приведено в [24–26]. В составе пасты использовали смесь угольного порошка, 10% водной дисперсии Нафийон и электроактивного вещества. Соотношение компонентов в расчете на сухую смесь было 100 : 6 : 3–7 мг. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен с потенциалом $E_{1/2} = 0.43$ В (отн. Ag/AgCl).

Синтез $[\text{Pd}(\text{Dpp-}mian)\text{Cl}_2]_2[\text{Pd}(\text{Dpp-}mian)_2\text{Cl}_2]$ (I). К раствору 0.34 г (1.0 ммоль) **Dpp-*mian*** в дихлорметане (10 мл) приливали раствор 0.19 г (0.75 ммоль) $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ в CH_2Cl_2 (10 мл). Полученный раствор оставляли при комнатной температуре на сутки. В результате образовался красно-коричневый кристаллический продукт комплекса I. Выход продукта 0.48 г (93%). $T_{\text{разл}} > 207^\circ\text{C}$.

Кристаллы, пригодные для РСА, получали следующим образом: в Н-образной пробирке (диаметр 4 мм) в одно колено помещали 0.05 г $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, затем трубку заполняли дихлорметаном так, чтобы в пробирке не оставалось пузырьков воздуха, и во второе колено добавляли 0.1 г кристаллического **Dpp-*mian***. Пробирку плотно закрывали и вещества медленно смешивали при комнатной температуре. При этом в средней части реакционной пробирки в течение 3 нед формировались кристаллы комплекса I, пригодные для РСА.

Найдено, %:	С 57.2;	Н 4.87;	N 2.9.
Для $\text{C}_{98}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}\text{Pd}_3$			
вычислено, %:	С 56.93;	Н 4.68;	N 2.71.

ИК (KBr ; ν , см^{-1}): 3061 сл, 2958 ср, 2926 ср, 2900 ср, 2866 ср, 1732 с, 1662 сл, 1635 с, 1622 с, 1604 с, 1579 о.с, 1489 ср, 1465 ср, 1435 ср, 1419 ср, 1384 ср, 1363 ср, 1328 сл, 1300 ср, 1274 ср, 1265(ср, 1219 ср, 1178 сл, 1151 сл, 1120 ср, 1099 сл, 1072 сл, 1056 сл, 1045 сл, 1029 ср, 989 сл, 956 сл, 937 сл, 916 ср, 831 ср, 800 ср, 783 ср, 773 с, 738 с, 715 ср, 675 сл, 634 сл, 592 сл, 568 сл, 536 ср, 516 сл, 489 сл, 466 сл, 418 сл, 405 сл.

Синтез $[\text{Pd}(\text{4-MeOPh-}bian)\text{Cl}_2]$ (II). В дальнее колено Н-образной трубки помещали 0.05 г PdCl_2 (0.28 ммоль), затем трубку полностью заполняли ацетонитрилом. После этого добавляли 0.16 г кристаллического 4-**MeOPh-*mian*** (0.56 ммоль) и трубку запаивали. Полученный таким образом образец выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение месяца. За это время в средней части Н-образной трубки обра-

зовались красные кристаллы комплекса II, пригодные для РСА. Выход продукта 0.09 г (56%).

Найдено, %: C 54.5; H 3.50; N 5.0.
Для $C_{26}H_{20}N_2O_2PdCl_2$
вычислено, %: C 54.8; H 3.54; N 4.9.

ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3444 ш, 3192 ср, 3120 ср, 3055 сл, 3018 сл, 3003 сл, 2960 сл, 2945 сл, 2897 сл, 2833 сл, 1635 ср, 1598 с, 1502 о.с, 1463 ср, 1436 ср, 1423 ср, 1298 ср, 1278 ср, 1251 о.с, 1176 ср, 1166 ср, 1151 ср, 1105 ср, 1080 сл, 1033 с, 960 сл, 920 сл, 829 с, 806 сл, 779 с, 761 (сл), 736 сл, 723 сл, 692 сл, 651 сл, 632 сл, 559 сл, 530 ср, 493 сл, 457 сл, 428 сл.

РСА монокристаллических образцов соединений I ($0.36 \times 0.24 \times 0.08$ мм) и II ($0.21 \times 0.10 \times 0.06$ мм) проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK_{α} -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073$ Å) при $T = 100.0(2)$ К. Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [27], SADABS [28] и SHELX [29].

Соединение I ($C_{48}H_{46}Cl_2N_2O_2Pd$, $2C_{24}H_{23}Cl_2NOPd$, $2CH_2Cl_2$) кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ ($a = 8.5740(5)$, $b = 15.6553(9)$, $c = 17.4131(10)$ Å, $\alpha = 73.323(2)^\circ$, $\beta = 82.933(2)^\circ$, $\gamma = 87.795(2)^\circ$, $V = 2222.0(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho(\text{выч.}) = 1.545$ г/см³, $\mu = 0.957$ мм⁻¹). Измерено 53731 отражение ($\theta_{\text{макс}} = 26.06^\circ$), из них 8783 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0459$) использованы для решения структуры с помощью алгоритма dual-space [30] и последующего уточнения 575 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. После финального уточнения $wR_2 = 0.0599$ и $S(F^2) = 1.054$ для всех отражений ($R_1 = 0.0301$ для всех 7358 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.50/-0.64$ е/Å³.

Соединение II ($C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_2Pd$, C_2H_3N) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ ($a = 12.0587(4)$, $b = 13.3433(5)$, $c = 15.9962(6)$ Å, $\beta = 106.2820(10)^\circ$, $V = 2470.61(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.642$ г/см³, $\mu = 1.000$ мм⁻¹). Измерено 127767 отражений ($\theta_{\text{макс}} = 30.11^\circ$), из них 7258 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0506$) использованы для решения структуры с помощью алгоритма dual-space [30] и последующего уточнения 328 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. После финального уточнения $wR_2 = 0.0759$ и $S(F^2) = 1.051$ для всех отражений ($R_1 = 0.0348$ для всех 6017 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $1.46/-0.73$ е/Å³.

Все водородные атомы в I и II были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\text{изо}} = 1.2U(C)_{\text{экр}} (U(H)_{\text{изо}} = 1.5U(C)_{\text{экр}}$ для метильных групп).

Структуры I и II зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2280528 (I), 2280529 (II) и доступны по адресу ccdc.cam.ac.uk/structures.

Рентгенофазовый анализ соединения I проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, линейный детектор One-Sight, диапазон $3-40$ 2θ , шаг 0.03° 2θ , накопление 1 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $PdCl_2$ с избытком ацетонитрила с последующей обработкой полученного осадка $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ раствором Dpp-mian в дихлорметане приводит к соединению $[Pd(Dpp-mian)Cl_2]_2$ (I) с выходом 93%. При взаимодействии $PdCl_2$ с 4-MeOPh-mian в ацетонитриле происходит диспропорционирование 4-MeOPh-mian на 4-MeOPh-bian и аценафтенхинон, и вместо ожидаемого комплекса с иминоаценафтененом образуется комплекс с бис-иминоаценафтененом $[Pd(4-MeOPh-bian)Cl_2]$ (II) (схема 2), что было подтверждено с помощью РСА. Данный комплекс был описан ранее; он был получен в результате прямого взаимодействия $PdCl_2$ с 4-MeOPh-bian в бензонитриле и закристаллизован в виде $II \cdot 1/2C_7H_5N$ [31]. Подобное диспропорционирование иминоаценафтенена известно в литературе. В частности, в одной из недавних работ сообщалось об образовании димерного комплекса ванадия с 3,5-(CF₃)₂-bian, $\{VOCl(3,5-(CF_3)_2-Ph-bian)(H_2O)\}\{VOCl_3(3,5-(CF_3)_2-Ph-bian)\}$, в реакции $[VO(CH_3CN)_2(H_2O)Cl_2]$ с 3,5-(CF₃)₂-Ph-mian [14]. В рамках настоящего исследования соединение II было получено в виде кристаллов состава $II \cdot C_2H_3N$. Синтез соединений I и II представлен на схеме 2.

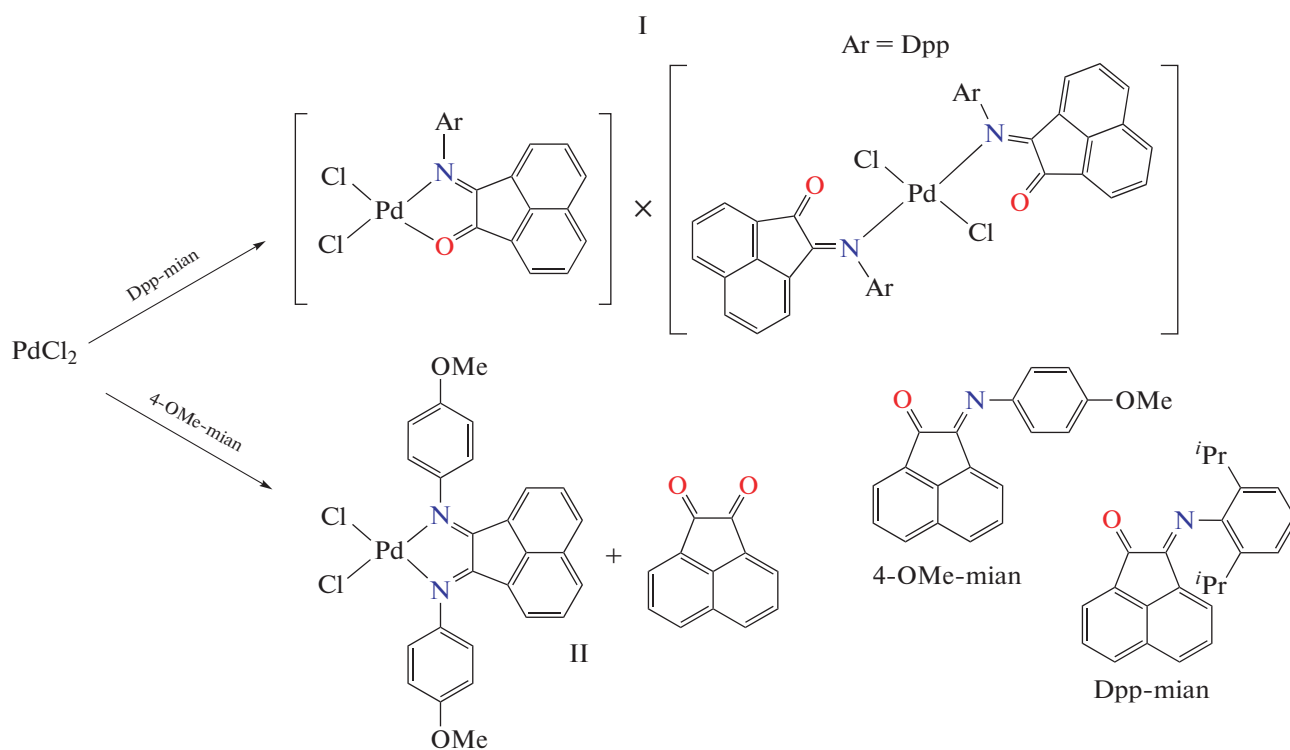


Схема 2.

Чистота соединения I была подтверждена с помощью элементного и рентгенофазового анализа (рис. 1). Чистота комплекса II подтверждена с помощью элементного анализа.

В ИК-спектре соединения I наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1732 и 1622–1579 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей C=O и C=N лиганда Dpp-mian соответственно, а также полосы колебаний связей C–H изопропильных заместителей в области 2958–2926 см^{-1} . В ИК-

спектре комплекса II наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1635–1502 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связи C=N лиганда 4pMeOPh-bian, а также полосы колебаний связей C–H в области 2960–2833 см^{-1} .

Молекулярное строение соединения I было установлено с помощью РСА. Согласно полученным данным, I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ и представляет собой сокристаллизат двух нейтральных комплексов палладия(II) $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$. В независимой области кристаллической ячейки I содержатся одна молекула комплекса $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$, располагающаяся в частном положении на центре инверсии, а также одна молекула комплекса $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$ и одна сольватная молекула CH_2Cl_2 , лежащие в общем положении. Таким образом, соединение I кристаллизуется в виде $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Молекулярное строение I изображено на рис. 2, а избранные длины связей и углы приведены в табл. 1.

Катионы палладия в I имеют типичное плоскоквадратное окружение. Атом Pd(1) в $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$ связан с атомами кислорода и азота Dpp-mian лиганда и двумя атомами хлора. Длины связей Pd(1)–N(1) и Pd(1)–O(1) составляют 2.047(2) и 2.096(2) Å соответственно, а расстояния C(1)=N(1), C(1')=O(1) и C(1)–C(1') составляют 1.293(3), 1.239(3) и 1.509(3) Å соответственно, что указывает

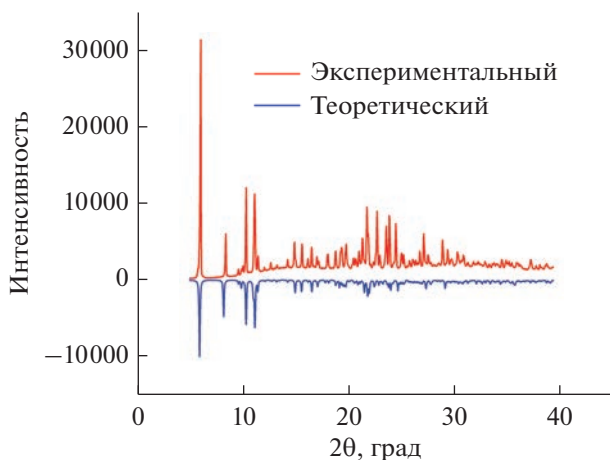


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма комплекса I: синяя — теоретическая, красная — экспериментальная.

на нейтральное состояние бидентатно координированного Dpp-mian лиганда. Координационное окружение Pd(2) сформировано двумя атомами хлора и двумя атомами азота двух Dpp-mian лигандов. В этом случае Dpp-mian выступает в качестве монодентатного лиганда. Длина связи Pd(2)–N(2) равна 2.054(2) Å, а расстояния C(2)=O(2), C(2')=O(2) и C(2)–C(2') составляют 1.286(3), 1.207(3) и 1.564(3) Å соответственно, что также указывает на то, что лиганд Dpp-mian находится в нейтральной форме [13]

Моноиминоаценафтеноны, как и родственные им *бис*-иминоаценафтенны, являются редокс-активными соединениями. В более ранних работах для данного типа лигандов продемонстрирована возможность последовательного восстановления с образованием анион-радикальной и дианионной форм соответственно [1, 14]. Кроме того, в электрохимических условиях было обнаружено протекание процессов более глубокого восстановления за счет нафталиновой системы при потенциалах, значительно смещенных в катодную область [1]. Редокс-

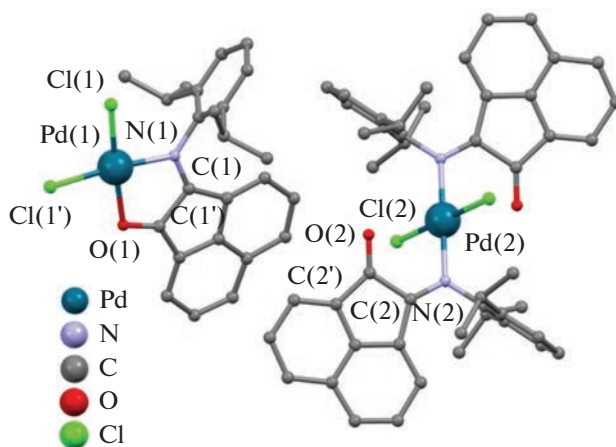


Рис. 2. Молекулярное строение соединения I. Атомы водорода и сольватные молекулы CH₂Cl₂ не изображены.

превращения моноиминоаценафтенонов представлены на схеме 3.

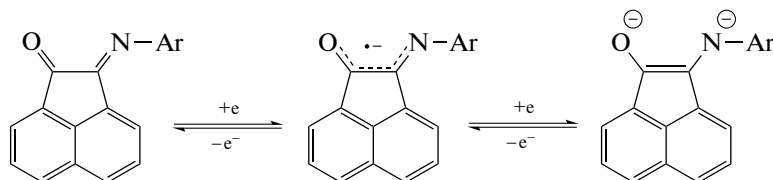


Схема 3.

Окислительно-восстановительные свойства соединений I и II исследовались методом ЦВА с использованием пастового рабочего электрода ввиду их низкой растворимости в обычных орга-

нических растворителях. Соответствующие циклические вольтамперограммы представлены на рис. 3, потенциалы приведены в табл. 2. Для соединения I вольтамперограмма имеет более

Таблица 1. Избранные длины связей и валентные углы в кристаллической структуре соединения I · 2CH₂Cl₂

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	град
Pd(1)–N(1)	2.047(2)	N(1)Pd(1)O(1)	82.05(7)
Pd(1)–O(1)	2.096(2)		
Pd(2)–N(2)	2.054(2)		
Pd(2)–N(3)	2.054(2)		
Pd(1)–Cl(1)	2.2466(7)	N(1)Pd(1)Cl(1)	94.73(6)
Pd(1)–Cl(1')	2.2656(7)	N(1)Pd(1)Cl(1')	173.93(6)
Pd(2)–Cl(2)	2.3093(6)	N(2)Pd(2)Cl(2)	89.96(6)
C(1)–N(1)	1.293(3)		
C(2)–N(2)	1.286(3)		
C(1')–O(1)	1.239(3)		
C(2')–O(2)	1.207(3)		
C(1)–C(1')	1.509(3)		
C(2)–C(2')	1.564(3)		

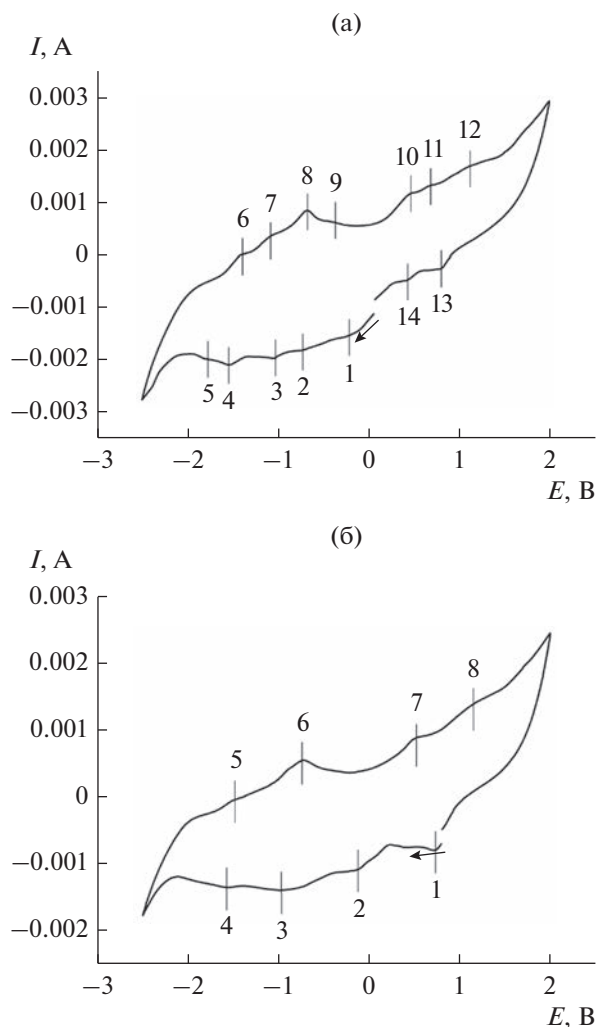


Рис. 3. ЦВА пастового электрода с соединениями I (а) и II (б) (второй цикл) в ацетонитриле с 0.10 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита при скорости развертки 10 мВ/с (направление развертки – катодное).

сложный вид из-за большого набора катодных и анодных пиков. Это обусловлено присутствием в составе I сразу трех моноиминоаценафтоновых лигандов. Согласно структурным данным, в состав соединения входит два монодентатно-связанных и один бидентатно-связанный Dpp-mian, каждый из которых может восстанавливаться в указанном диапазоне потенциалов с образованием анион-радикальной или дианионной формы. Подобное поведение подтверждается появлением в катодной области пяти пиков (1–5), в диапазоне от -0.22 до -1.78 В (отн. Ag/AgCl), отвечающих изменению состояния окисления лиганда. Данные процессы восстановления могут протекать с элиминированием одного или двух хлорид-

ных лигандов в каждом из фрагментов $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2$ $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$. Это предположение основано на появлении анодного пика 12 при 1.12 В, характерного для окисления свободного хлорид-иона [32]. В литературе также имеются сведения о необратимом восстановлении схожего комплекса $[\text{Pd}(\text{Dpp-bian})\text{Cl}_2]$, сопровождаемом элиминированием хлоридных лигандов [33].

ЦВА соединения II характеризуется меньшим набором редокс-процессов ввиду присутствия в его составе только одного иминоаценафтонового фрагмента. Так, в катодной области можно выделить два основных пика при -0.96 и -1.52 В (пики 3 и 4), наиболее вероятно, соответствующие последовательному двухэлектронному восстановлению 4-MeOPh-bian. Восстановление, по-видимому, сопровождается элиминированием хлоридных лигандов, что выражается в появлении на анодной ветке пика 8 при 1.14 В, как и в случае ЦВА соединения I. Из литературных данных известно, что схожий по составу и строению комплекс $[\text{Pd}(\text{Dpp-bian})\text{Cl}_2]$ восстанавливается при -0.34 и -1.39 В (отн. Ag/AgCl) [33]. Для комплекса индия с 4-MeOPh-bian состава $[\text{In}(4\text{-MeOPh-bian})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ сообщается о лиганд-центрированном восстановлении при -1.08 В (отн. Fc^+/Fc) [34].

Таким образом, в результате данного исследования показано, что взаимодействие PdCl_2 с иминоаценафтонами протекает по-разному. В случае [2,6-диизопропилфенил]иминоаценафтонона образуется соединение $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2$ $[\text{Pd}(\text{Ddpp-mian})_2\text{Cl}_2]$ (I), содержащее в своем составе две структурные единицы с разным способом координации Dpp-mian к палладию. Напротив, реакция PdCl_2 с [4-метоксифенил]иминоаценафтоном приводит к его диспропорционированию на 1,2-бис-[4-метоксифенил]иминоаценафтен и аценафтенхинон с дальнейшим образованием комплекса $[\text{Pd}(4\text{-MeOPh-bian})\text{Cl}_2]$ (II). Соединение I является первым примером координации лиганда типа mian к иону палладия. Установлено, что оба соединения склонны к многоэлектронному восстановлению, обусловленному присутствием редокс-активного лиганда.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурное исследование соединений I и II выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”. Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской

Таблица 2. Значения потенциалов процессов, протекающих на электроде с участием соединений I и II

Соединение I		Соединение II	
Процесс	Потенциал, В	Процесс	Потенциал, В
Анодные процессы			
6	–1.40	5	–1.48
7	–1.08	6	–0.75
8	–0.67	7	0.53
9	–0.36	8	1.14
10	0.47		
11	0.69		
12	1.12		
Катодные процессы			
13	0.80	1	0.73
14	0.43	2	–0.13
1	–0.22	3	–0.96
2	–0.73	4	–1.52
3	–1.03		
4	–1.53		
5	–1.78		

Федерации и Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00092).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Gerasimova T.P. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 10. P. 8667.
2. *Razborov D.A., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 47. P. 20532.
3. *Lukoyanov, A. N., Zvereva, Y. V., Parshina, D. A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. V. 2022. № 27. Art. e202200348
4. *Lukoyanov A.N., Ulivanova E.A., Razborov D.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 15. P. 3858.
5. *Koptseva T.S., Moskalev M.V., Skatova A.A. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 1. P. 206.
6. *Bernauer J., Pölker J., von Wangelin J.* // Chem-CatChem. 2022. V. 14. № 1. Art. e202101182
7. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 9. P. 2054.
8. *Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 8. P. 1304.
9. *Romashev N.F., Mirzaeva I.V., Bakaev I.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 2. P. 242.
10. *Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 13. P. 10457.
11. *Komlyagina V.I., Romashev N.F., Besprozvannykh V.K. et al.* // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 29. P. 11541.
12. *Razborov D.A., Lukoyanov A.N., Makarov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 10. P. 2377.
13. *Anga S., Paul M., Naktode K. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 9. P. 13115.
14. *Lukoyanov A.N., Fomenko I.S., Gongola M.I. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 18. P. 5706.
15. *Anga S., Pal T., Kottalanka R.K. et al.* // Can. Chem. Trans. 2013. V. 1. № 2. P. 105.
16. *Anga S., Rej S., Naktode K. et al.* // J. Chem. Sci. 2015. V. 127. № 1. P. 103.
17. *Gao B., Gao W., Wu Q. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. № 20. P. 5480.
18. *Carrington S.J., Chakraborty I., Mascharak P.K.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 31. P. 13828.
19. *Hazari A.S., Das A., Ray R. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 10. P. 4998.
20. *Visentin L.C., Ferreira L.C., Bordinhão J. et al.* // J. Braz. Chem. Soc. 2010. V. 21. № 7. P. 1187.
21. *Bhattacharjee J., Sachdeva M., Banerjee I. et al.* // J. Chem. Sci. 2016. V. 128. № 6. P. 875.
22. *Singha Hazari A., Ray R., Hoque M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 16. P. 8160.
23. *Tang X., Huang Y.T., Liu H. et al.* // J. Organomet. Chem. 2013. V. 729. P. 95.
24. *Фоменко Я.С., Надолинный В.А., Ефимов Н.Н. и др.* // Коорд. Химия. 2019. V. 45. № 11. P. 672 (*Fomenko I.S., Nadolinsky V.A., Efimov N.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 776).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419110022>
25. *Komlyagina V.I., Romashev N.F., Kokovkin V.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 20. P. 6961.
26. *Kuznetsova A.A., Volchek V.V., Yanshole V.V. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 37. P. 14560.
27. APEX3. SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
28. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
31. *Coventry D.N., Batsanov A.S., Goeta A.E. et al.* // Polyhedron. 2004. V. 23. № 17. P. 2789.
32. *Romashev N.F., Gushchin A.L., Fomenko I.S. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 173. P. 114110.
33. *Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 4. P. 2105.
34. *Wang J., Ganguly R., Yongxin L. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 19. P. 7941.