

Кискин Михаил Александрович

**МАГНИТНОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПИВАЛАТЫ
МАРГАНЦА(II) И ЖЕЛЕЗА(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ,
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2005

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

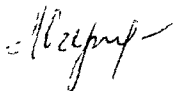
Научный руководитель:	член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Новоторцев Владимир Михайлович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Варгафтик Михаил Натанович доктор химических наук, профессор Милаева Елена Рудольфовна
Ведущая организация:	Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «25» октября 2005 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002 021 01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан «23» сентября 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Кандидат химических наук, доцент



Л.И. Очертянова

2006-4
11242

3

216 6112

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Пивалатные комплексы с атомами 3d-металлов, проявляя высокую растворимость в органических растворителях, привлекают внимание исследователей с позиции получения чистых веществ, выделяемых в виде монокристаллов. При этом возможность варьирования структуры пивалатных систем от моноядерных комплексов до многоядерных кластеров с различной геометрией металлоостова весьма важна для создания молекул, обладающих определенными химическими и физическими свойствами. Кроме чисто фундаментального интереса к такого рода соединениям, их свойства зачастую вполне располагают к практическому использованию этих веществ. Например, недавно было обнаружено, что пивалатные комплексы с тремя и шестью атомами Fe(III) перспективны в качестве компонентов гомогенной каталитической Gif-системы, применяемой для окисления углеводородов [1]. Высокая растворимость полиядерных комплексов в углеводородных растворителях позволяет легко переводить ионы металла в неводные среды, что весьма важно для получения различного рода металлосодержащих пленок на поверхностях разных материалов. Кроме того, известно, что пивалатные комплексы способны отщеплять карбоксилатные лиганды, наращивая металлоостов и превращаясь в итоге в оксидные системы [2-4].

Особо следует отметить магнитные свойства полиядерных пивалатов. Среди них встречаются соединения, обладающие антиферромагнитными, ферримагнитными и ферромагнитными характеристиками, причем недавно были получены полиядерные структуры молекулярных комплексов с атомами кобальта, проявляющие эффект остаточной намагниченности с петлей гистерезиса при низких температурах [5-8]. Однако, литературные данные о подобных соединениях с атомами Mn(II) и Fe(II) единичны. Особенно, если речь идет о полимерных структурах, для которых (с учетом высоких значений спина – $S(\text{Mn(II)}) = 5/2$, $S(\text{Fe(II)}) = 2$) следует ожидать проявления весьма необычных магнитных свойств. В данной работе мы сосредоточили свое внимание на исследовании способов самосборки таких полимеров и изучили их химическую активность по отношению к различным донорным лигандам и кислороду воздуха.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способов синтеза высокоспиновых полимерных триметилацетатов марганца(II) и железа(II), изучении их магнитных свойств, а так же исследовании их реакций с различными N,O-донорными лигандами и кислородом воздуха.

Научная новизна и практическая значимость заключается в следующем:



- разработаны эффективные методы получения пивалатных комплексов с высокоспиновыми атомами марганца(II) и железа(II) полимерного строения $[M(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ ($M = \text{Fe}$) и $[(\text{EtOH})M(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) и показано, что природа металлоцентра определяет магнитные свойства этих соединений;
- впервые обнаружен переход в магнитно-упорядоченное состояние (при $T_c = 3.8 \text{ K}$) для координационного пивалатного полимера $[\text{Fe}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$;
- разработаны эффективные способы синтеза цепочечных пивалатных полимеров нового типа $\{[(\eta^2\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_2)_2M(\mu\text{-OOCMe}_3)_2][M_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4]\}_n$ ($R = \text{H}, \text{Me}$; $M = \text{Mn}, \text{Fe}$) с составом металлоостова $[2+1]_n$, содержащих чередующиеся биядерные и моноядерные фрагменты из высокоспиновых атомов Mn(II) или Fe(II), и обнаружено, что в производных железа проявляются ферромагнитные взаимодействия, тогда как в марганецсодержащих аналогах антиферромагнитные;
- показано, что пивалатные полимеры $[\text{Fe}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ и $[(\text{EtOH})\text{Mn}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ могут служить хорошими исходными для синтеза комплексов с *N*-донорными лигандами различной ядерности, включая гетеровалентные системы; продемонстрированы способы получения моно- и биядерных соединений со структурой «китайского фонарика», а также гексаядерных комплексов с атомами M(II) и M(III) в металлоостове;
- впервые получен полимер слоистого строения $[\text{MnL}_2\text{-EtOH}]_n$ с атомами Mn(II), где $\text{HL} = 3\text{-гидрокси-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин}$.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты по разработке способов синтеза полиядерных пивалатных комплексов марганца(II) и железа(II);
2. Результаты исследования химической активности новых синтезированных пивалатных полимеров по отношению к *N*-донорным органическим молекулам различной природы;
3. Результаты исследований процессов окисления полиядерных пивалатов марганца(II) и железа(II).

Апробация работы.

Результаты исследований представлены на II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Новосибирск, 2004), IV Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул» (Иваново, 2004), 15⁰⁸ Летней школе по координационной химии (Польша, 2004), XIV Зимней школе по

координационной химии (Польша, 2004), XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Молдова, 2005).

Публикации.

Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и тезисах 9 докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №№ 03-03-06430, 02-03-33075, 04-03-32880, 05-03-32767), INTAS (грант № 03-51-4532) и Целевой программой фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 150 страницах печатного текста и содержит 13 схем, 76 рисунков. Список цитируемой литературы включает 202 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы.

1. Обзор литературы состоит из двух частей, первая часть посвящена химии карбоксилатных комплексов марганца(II) и железа(II), вторая - химии карбоксилатных комплексов марганца(III) и железа(III), в том числе и смешанно-валентных. На основании анализа литературных данных сформулирована цель работы.

2. Экспериментальная часть. В данной главе приведены оригинальные методики синтеза новых соединений, данные их элементного анализа и ИК-спектроскопии. Элементный анализ на содержание С, Н, N проводили на С,Н,N-анализаторе Carlo Erba¹. ИК-спектры в области 4000-400 см⁻¹ регистрировали на спектрофотометре Specord M80 в таблетках с КВг. Измерения магнитной восприимчивости соединений проводили на магнетометре SQUID MPMS-5S Quantum Design в температурном интервале 2-300К². Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker AXS SMART 1000, оборудованном CCD-детектором³. Исследования

¹ Элементный анализ выполнен в Лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (г. Москва)

² Магнетохимические исследования выполнены к.х.н. Ю.Г. Шведенковым и д.х.н. В.Н. Икорским в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск)

³ Рентгеноструктурные исследования выполнены к.х.н. Г.Г. Александровым в Центре структурных исследований (ИНЕОС РАН, г. Москва)

низкотемпературных фазовых превращений комплексов в интервале 113-298 К выполнены на термоанализаторе Mettler TA-4000⁴.

3. Обсуждение результатов.

3.1. Полиядерный пивалат Mn(II) с координированными молекулами этанола.

Обнаружено, что взаимодействие $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ с $KOOCMe_3$ в этаноле приводит к образованию комплекса полимерного строения $[(\eta^1-HOEt)Mn(\mu-OOCMe_3)_2]_n$ (1, выход 87%), который легко окисляется на воздухе в растворе, но устойчив в сухом виде в течение нескольких суток. По данным РСА полимер 1 представляет собой цепочки фрагментов $Mn(HOEt)$ ($Mn \dots Mn$ 3.892(1) Å, угол $Mn-Mn-Mn$ 146.9°, $Mn-O$ 2.176(2) Å) связанных между собой парами карбоксилатных групп ($Mn-O$ 2.078(2)–2.157(2) Å) (Рис. 1).

Оказалось, что эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$ полимера 1 монотонно уменьшается при понижении

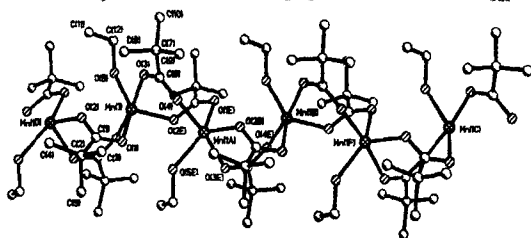


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки комплекса 1.

температуры ($\mu_{эфф} = 5.693-1.807$ м.Б. (300-2 К)), что соответствует спин-спиновым обменным взаимодействиям антиферромагнитного типа ($J(Mn-Mn_{цепь}) = -0.44(1)$ см⁻¹, $g = 2.0(1)$)⁵. Учитывая хорошую растворимость полимера марганца в спирте и ацетонитриле, соединение 1 оказалось удобным исходным реагентом для получения целой серии полиядерных комплексов Mn(II) и Mn(III).

3.2. Способы получения полимерных пивалатов с атомами Fe(II).

Среди большого количества неорганических солей Fe(II) наиболее удобным исходным реагентом для получения пивалатных комплексов оказался семиводный сульфат железа(II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Однако выяснилось, что прямая реакция $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $KOOCMe_3$ и $HOOCMe_3$ в ацетонитриле не приводит к образованию полимера. В этих условиях образуются бесцветные кристаллы неустойчивого на воздухе трехядерного ионного комплекса $K[Fe_3(\mu_3-OH)(\mu-OOCMe_3)_6(\eta^1-HOOCMe_3)_3]$ (2) в виде сольвата с пивалиновой кислотой и ацетонитрилом (2·3HOOCMe₃·MeCN) (выход 48%, Схема 1).

⁴ Исследования низкотемпературных фазовых превращений выполнены д.х.н. Ж.В. Доброхотовой в ИОНХ РАН (г. Москва)

⁵ Расчет проведен к.х.н. Ю.Г. Шведенковым (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)

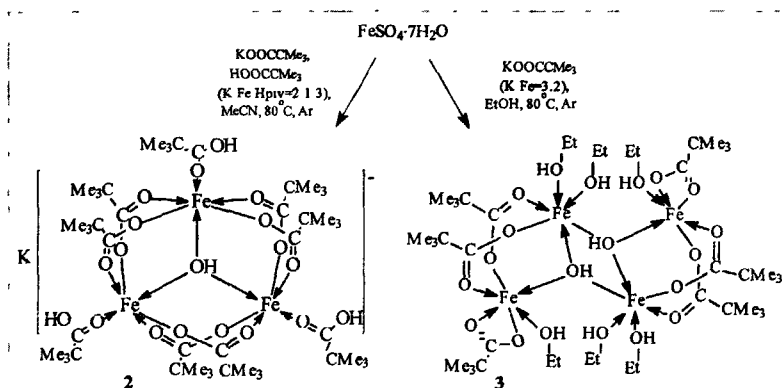


Схема 1. Образование комплексов 2 и 3.

По данным РСА анионом в 2 является треугольный гидроксопивалатный комплекс железа(II), в котором три атома железа ($\text{Fe}\dots\text{Fe}$ 3.625(1), 3.630(1) и 3.660(1) Å) соединены между собой тремя парами пивалатных анионов ($\text{Fe}-\text{O}$ 2.118(4)-2.180(4) Å) и μ_3 -ОН-группой ($\text{Fe}-\text{O}$ 2.100(3)-2.124(3) Å). Фрагмент Fe_3O в 2 не плоский (атом кислорода выходит из плоскости Fe_3 на 0.226 Å). Шестое координационное место у каждого атома железа занимает атом кислорода нейтральной молекулы пивалиновой кислоты ($\text{Fe}-\text{O}$ 2.150(4)-2.191(4) Å). Катион калия связан с трехъядерным анионом посредством контактов $\text{K}\dots\text{O}(\text{OOCR})$ (2.748(4)-3.059(4) Å) (Рис. 2).

Магнитные измерения показали, что значение $\mu_{\text{эфф}}$ комплекса $2\cdot 3\text{HOOCMe}_3\cdot\text{MeCN}$ монотонно понижается на протяжении всего температурного диапазона от 8.499 м.Б. (300 К) до 5.839 м.Б. (2 К), вследствие антиферромагнитных взаимодействий атомов железа(II). Значение эффективного магнитного момента 8.499 м.Б. (рассчитанного на всю молекулу) для $2\cdot 3\text{HOOCMe}_3\cdot\text{MeCN}$ при 300 К очень близко к рассчитанному чисто спиновому значению (8.48 м.Б.) для молекулы из трех атомов железа(II).

Изменение условий реакции, а именно, замена ацетонитрила на EtOH и отсутствие пивалиновой кислоты также оказались неэффективными для получения полимерной системы. В этом случае наблюдается образование

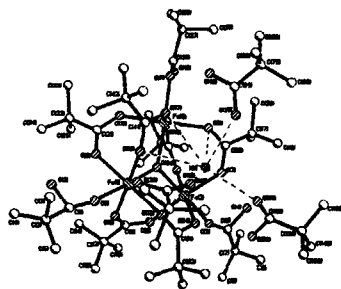


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $2\cdot 3\text{HOOCMe}_3$.

неустойчивого на воздухе тетраэдерного комплекса $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^1\text{-EtOH})_6$, выделенного в виде сольвата с двумя молекулами спирта ($3 \cdot 2\text{EtOH}$, выход 34%, схема 1). По данным РСА комплекс **3** состоит из двух симметричных биядерных фрагментов $(\eta^2\text{-OOCMe}_3)(\text{EtOH})\text{Fe}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2\text{Fe}(\text{EtOH})_2$ ($\text{Fe} \dots \text{Fe}$ 3.306(1) Å в биядерном фрагменте, 3.818(1) Å между двумя биядерными фрагментами), связанных между собой двумя $\mu_3\text{-OH}$ группами, причем эти гидроксогруппы расположены над и под плоскостью Fe_4 (Fe-O 2.062(3)–2.136(3) Å) и выходят из плоскости металлов на 0.604 Å (Рис. 3). В биядерных фрагментах октаэдрическое окружение атомов железа неэквивалентно. Помимо атомов кислорода двух мостиковых карбоксилатных групп (Fe-O 2.045(3)–2.144(3) Å), один из атомов металла координирует одну хелатную карбоксилатную и одну OH -группы, а также одну молекулу этанола, тогда как второй связан с двумя OH -группами и двумя молекулами этанола.

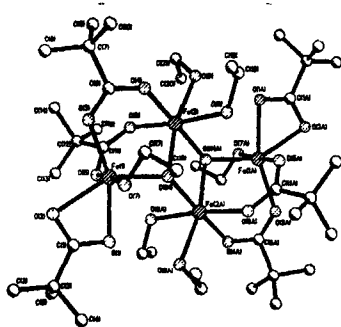


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **3**.

Магнитные данные для **3** показали монотонное уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры ($\mu_{\text{эфф}} = 9.400\text{--}3.179$ м.Б. (300–2 К)), что, вероятно, связано с обменными взаимодействиями антиферромагнитного типа.

Поскольку нам не удалось получить прямым способом полимерный пивалат железа(II), подобный марганцевому соединению **1**, была предпринята попытка удаления OH -анионов и координированных молекул спирта из тетраэдерного комплекса **3** путем кипячения в MeCN. Так, в результате термической обработки **3** ацетонитрилом были выделены весьма чувствительные к кислороду воздуха зеленые кристаллы полимера $[\text{Fe}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ (**4**, выход 65%, схема 2).

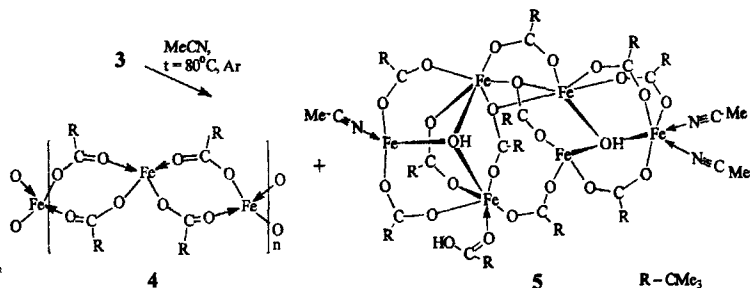


Схема 2. Образование комплекса **4** и **5**.

Полученный полимер **4** растворим в ацетонитриле, что позволяет использовать его в качестве исходного соединения для получения новых комплексов. Растворение **4** в не содержащем кислорода (но не обезвоженном) этаноле приводит к образованию исходного комплекса 3-EtOH . Данные РСА зеленых кристаллов **4** показали, что полимерные цепочки состоят из атомов железа(II) связанных между собой двумя мостиковыми пивалатными группами ($\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ 3.266(1), 3.272(1) Å, угол Fe-Fe-Fe 134.5°, Fe-O 1.975(2)-1.984(2) Å) (Рис. 4). Атомы металла находятся в искаженном тетраэдрическом окружении атомов кислорода, что необычно для полиядерных карбоксилатных систем.

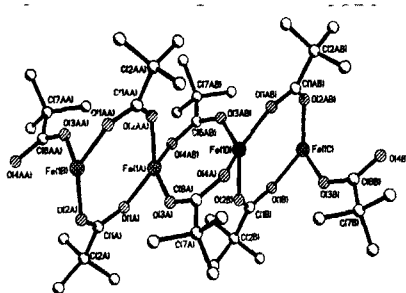


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепочки комплекса **4**.

Для полимера **4** проявляются ферромагнитные обменные взаимодействия ниже 300 К (Рис. 5а). Было обнаружено, что комплекс претерпевает фазовый переход в магнитно-упорядоченное состояние ($T_c = 3.8$ К)

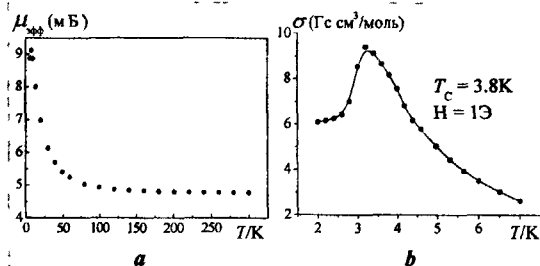


Рис. 5. Зависимости μ_{eff} (а) и намагнитченности (б) от температуры для комплекса **4**.

(Рис. 5б) и проявляет свойства «мягкого магнетика» (без петли гистерезиса).

Вторым продуктом термоллиза является шестиядерный комплекс $\text{Fe}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOSMe}_3)_{10}(\text{HOOSMe}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (**5**), выделенный с незначительным выходом (выход 3%, схема 2). По данным РСА металлоостов комплекса **5** (Рис. 6) состоит из двух треугольных фрагментов $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-OH})$, в которых атомы металла ($\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ 3.150(4)-3.584(4) Å) связаны двумя $\mu_3\text{-OH}$ -группами (Fe-O 1.965(7)-2.154(7) Å). При этом фрагменты Fe_3O в **5** не плоские, атомы кислорода выходят из плоскости Fe_3 на 0.762 и 0.846 Å. Треугольные фрагменты Fe_3O связаны двумя μ_2 - и двумя μ_3 - пивалатными группами (Fe-O 2.014(8)-2.192(9) Å). Лигандное окружение металлоцентров в треугольниках неэквивалентное за счет различного связывания с пивалатными группами. В результате такой координации лигандов, в молекуле **5** два атома железа имеют

искаженное тетраэдрическое окружение, причем у одного из них имеется координированная молекула ацетонитрила ($\text{Fe-N } 2.029(17) \text{ \AA}$). Остальные металлоцентры находятся в искаженном октаэдрическом окружении. В итоге, структура металлоостова **5** оказывается сильно искаженной и угол между

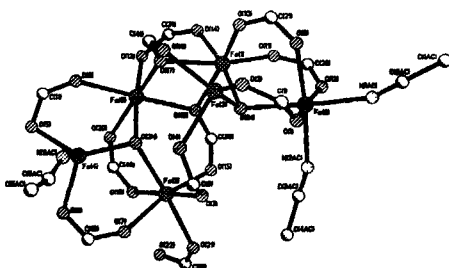


Рис. 6. Строение комплекса **5** (без трет-бутильных групп).

плоскостями, проведенными через атомы железа треугольных фрагментов, составляет 130.6° . Возможно, гексаядерный комплекс **5** с атомами Fe(II) является промежуточным соединением, возникающим при переходе от тетрамера **3** к полимеру **4**.

Полимер $[(\text{HOEt})\text{Fe}(\mu\text{-OOSMe}_3)_2]_n$ (**6**), аналог **1**, неожиданно был получен при взаимодействии соединения тетрамера **3** с 1,2-фенилендиаминном. По данным РСА соединение **6** состоит из цепочек фрагментов $\text{Fe}(\text{HOEt})$ ($\text{Fe}\dots\text{Fe } 3.905(1) \text{ \AA}$, угол $\text{Fe-Fe-Fe } 146.9^\circ$, $\text{Fe-O } 2.188(2) \text{ \AA}$), связанных между собой двумя пивалатными группами ($\text{Fe-O } 2.092(2)\text{--}2.175(2) \text{ \AA}$). Однако при растворении **6** в этаноле образуется исходный четырехъядерный комплекс **3**·2EtOH.

Магнитное поведение полимера **6** довольно необычно. Его $\mu_{\text{эф}}$ монотонно падает от 4.586 до 4.440 м.Б. в интервале 300–60 К, проходя через минимум, а затем увеличивается до 4.875 м.Б. при 20 К (Рис. 7). В области 20–2 К наблюдается заметное падение момента до 3.301 м.Б. вероятно из-за появления существенных межмолекулярных обменных взаимодействий. Подобное поведение характерно для ферримагнетиков (сосуществование параллельных и антипараллельных спинов) [9].

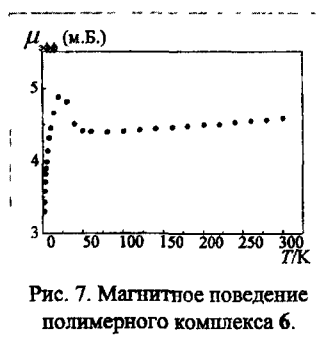


Рис. 7. Магнитное поведение полимерного комплекса **6**.

Магнитное поведение полимерных пивалатов железа **4** и **6** резко отличается от поведения марганецсодержащего полимера **1**. Для выяснения влияния природы высокоспинового иона металла на свойства полимерных пивалатов мы попытались усложнить структуру полимерных молекул путем сочетания би- и моноядерных пивалатных фрагментов в металлоцепи.

3.3. Взаимодействие триметилацетатных полимеров Mn(II) и Fe(II) с 1,2-фенилендиамином и 4,5-диметил-1,2-фенилендиамином.

Недавно было показано, что реакционные системы, содержащие производные 1,2-фенилендиамина и полимерный пивалат кобальта могут генерировать молекулярные ферромагнетики, проявляющие эффект остаточной намагниченности и петлю гистерезиса при низких температурах [8]. Учитывая эти данные, мы использовали 1,2-фенилендиамин и 4,5-диметил-1,2-фенилендиамин в качестве контрагентов по отношению к полученным пивалатам Mn(II) и Fe(II).

Оказалось, что реакции 1,2-фенилендиамина или 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина с **1** или **4** в ацетонитриле приводят к образованию полимерных комплексов [2+1] состава $\{[(\eta^2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_2)_2\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2][\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4]\}_n$ (**7** (M = Mn, R = H), **8** (M = Mn, R = Me), **9** (M = Fe, R = H), **10** (M = Fe, R = Me)), кристаллизующихся с двумя сольватными молекулами MeCN (выход > 80%, Схема 3).

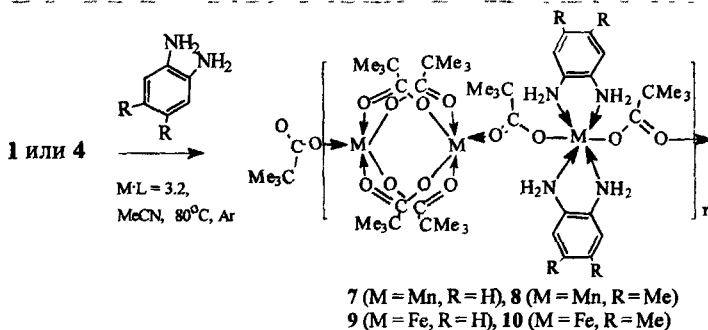


Схема 3. Взаимодействие полимеров **1** и **4** с производными 1,2-фенилендиамина.

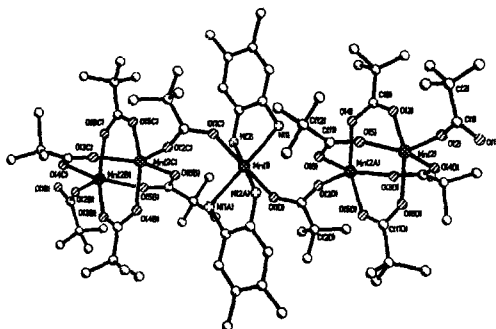


Рис. 8. Фрагмент полимерной цепочки комплекса **8**.

Данные РСА показали, что соединения **7**, **9** и **8**, **10**, соответственно, изоструктурны и имеют близкое строение металлоцепи [10]. Полимерные цепочки **7**-**10** состоят из чередующихся биядерных и моноядерных фрагментов (Рис. 8). В биядерном фрагменте атомы металла связаны четырьмя

мостиковыми карбоксилатными группами (7: Mn...Mn 3.104(1) Å, Mn-O 2.119(3) Å; 8: Mn...Mn 3.124(2) Å, Mn-O 2.119(5) Å; 9: Fe...Fe 2.880(2) Å, Fe-O 2.073(4) Å). В моноядерном фрагменте металлоцентр координирует две хелатные молекулы 1,2-фенилендиамина и два пивалатных аниона в *транс*-положении друг к другу, которые связывают моноядерный фрагмент с двумя биядерными (7: Mn...Mn 4.563(1) Å, угол Mn-Mn-Mn 143.5°, Mn-N 2.316(3) Å, Mn-O 2.083(3) Å; 8: Mn...Mn 4.636(2) Å, угол Mn-Mn-Mn 143.7°, Mn-N 2.277(5) Å, Mn-O 2.140(5) Å; 9: Fe...Fe 4.533(2) Å, угол Fe-Fe-Fe 144.4°, Fe-N 2.241(5) Å, Fe-O 2.036(4) Å).

Отметим, что полимер железа **10**, удается получить не только из полимера **4**. Оказалось, что для синтеза **10** хорошим исходным может служить тетрамер **3** и полимер **6**.

Подобно ситуации с полимерами **1**, **4** и **6**, замена металлоцентров в полимерной цепочке $\{[(\eta^2\text{-L})_2\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2][\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4]\}_n$ приводит к заметным изменениям магнитного поведения полимеров. Так, в обоих производных марганца **7** и **8** проявляются антиферромагнитные взаимодействия, и их магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ монотонно падает с уменьшением температуры ($\mu_{\text{эфф}} = 8.738\text{--}4.973$ м.Б. для **7**, $\mu_{\text{эфф}} = 8.875\text{--}5.269$ м.Б. для **8**) (Рис. 9).

Хотя отсутствует теоретическая модель

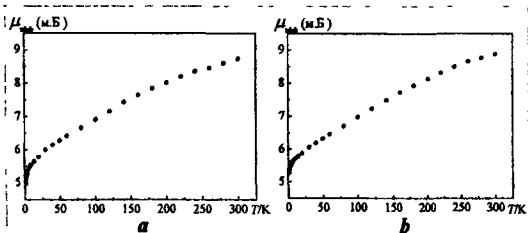


Рис. 9. Магнитное поведение полимеров **7** (а) и **8** (б).

оценки величины внутримолекулярных обменных параметров внутри и между фрагментами полимерной [2+1]-цепи, профессором Ракитиным Ю.В. была произведена оценка величины межмолекулярного обмена для полимера **8** в области гелиевых температур ($2zJ = -0.153 \text{ см}^{-1}$) [10].

В отличие от производных марганца **7** и **8** в аналогичных полимерах железа проявляются ферромагнитные обменные взаимодействия (Рис. 10). Предварительные расчеты для **10**, проведенные к.х.н. Ю.Г. Шведенковым,

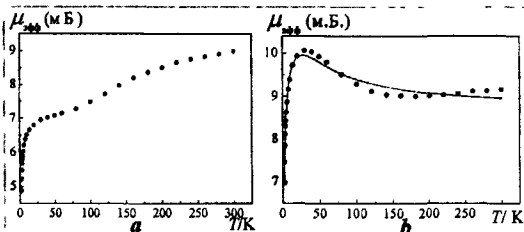


Рис. 10. Магнитные свойства **9** (а) и **10** (б, экспериментальные значения (•), теоретическая кривая (-)).

показывают, что вероятным источником ферромагнитной компоненты является биядерный фрагмент в [2+1]-полимерах железа. При этом параметры, удовлетворительно описывающие температурную зависимость магнитного момента, оказываются следующими: *схема* Fe1-Fe2...Fe3; $g(1,2) = 2.09(2)$; $g(3) = 2.00(2)$; $J(12) = 5.27(9) \text{ см}^{-1}$; $J(23) = -0.18(7) \text{ см}^{-1}$ (Рис. 10b). Таким образом, обнаружено, что магнитное поведение синтезированных полимерных молекул зависит от природы металлоцентров.

3.4. Формирование моноядерных карбоксилатных комплексов железа(II) из полимерных пивалатов.

Мы предположили, что полимерные пивалаты с атомами Mn(II) и Fe(II) являются хорошим исходным материалом для получения пивалатных комплексов различной ядерности. Известно, что для деструкции полимерных неорганических систем используют реакции с избытком органических доноров. Однако оказалось, что полимер марганца **1** не взаимодействует с производными 1,2-фенилендиамин в этаноле, а реакция с избытком пивалиновой кислоты приводит лишь к образованию уже известного полимера $[\text{Mn}_4(\text{OOCMe}_3)_8(\text{HOOCMe}_3)_2]_n$ [11]. В отличие от производного марганца действие избытка пивалиновой кислоты на тетраядерный комплекс **3** в гексане приводит к формированию моноядерного соединения $\text{Fe}(\eta^1\text{-HOOCMe}_3)_4(\eta^1\text{-OOCMe}_3)_2$ (**11**). По данным РСА в **11** атом металла связан с шестью атомами кислорода от двух пивалатных анионов и четырех молекул пивалиновой кислоты (Fe-O 2.075(2)-2.166(2) Å, C-O(OOCR) 1.242(4)-1.277(4) Å, C-O(HOOCR) 1.214(4)-1.314(4) Å). Значение $\mu_{\text{эфф}}$ мономера **11** слабо меняется в области температур 300-40 К (5.138-4.933 м.Б.). Лишь при понижении температуры до 2 К $\mu_{\text{эфф}}$ монотонно падает до величины 3.377 м.Б., вероятно вследствие слабых межмолекулярных взаимодействий антиферромагнитного типа.

Нами обнаружено, что мономеры Fe(II) образуются при действии избытка 1,2-фенилендиамина или 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина на тетрамер **3**. В этом случае выделены комплексы $\text{Fe}(\eta^1\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_4(\eta^1\text{-OOCMe}_3)_2$ (**12**) и $\text{Fe}(\eta^2\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2)(\eta^1\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2)_2(\eta^1\text{-OOCMe}_3)_2$ (**13**). По данным РСА в комплексе **12** атом железа(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении четырех атомов азота четырех молекул диаминового лиганда, располагающихся в экваториальной плоскости (Fe-N 2.256(2)-2.322(2) Å), и двух атомов кислорода двух карбоксилатных групп (Fe-O 2.034(2) Å). В комплексе **13**, в отличие от **12**, в экваториальной плоскости находятся три молекулы

диаминового лиганда, две из которых монодентатно ($\text{Fe-N } 2.204(2)\text{--}2.258(2) \text{ \AA}$), а одна хелатно связаны с атомом железа ($\text{Fe-N } 2.204(2)\text{--}2.258(2) \text{ \AA}$).

Магнитное поведение **12** и **13** аналогично поведению мономера **11**. Эффективные магнитные моменты **12** и **13** практически не зависят от температуры в интервале 300–20 К (~5.05 м.Б. для **12** и ~4.92 м.Б. для **13**). Лишь в области гелиевых температур $\mu_{\text{эфф}}$ монотонно падают (4.66 м.Б. (4.2 К) для **12**, 4.118 м.Б. (2 К) для **13**), по-видимому, из-за появления слабых межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа.

3.5. Формирование тетрамоستيковых биядерных пивалатов Mn(II) и Fe(II) из полимеров.

Найдено, что варьирование природой и количеством *N*-донорного лиганда в реакциях с полимерными пивалатами позволяет конструировать биядерные комплексы Mn(II) и Fe(II) с четырьмя карбоксилатными мостиками, так называемые «димеры-фонарики». Проанализировав литературные данные [12, 13], мы использовали α -замещенные пиридины, содержащие заместители разной природы (CH_3 или NH_2).

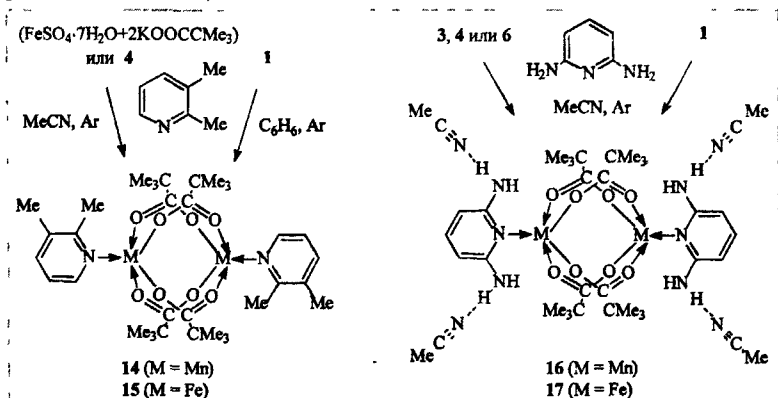


Схема 4. Формирование биядерных комплексов марганца и железа **14–17**.

Оказалось, что **1** и **4** реагируют с 2,3-лутидином с образованием биядерных комплексов $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4$ (**14** ($\text{M} = \text{Mn}$, выход 73%), **15** ($\text{M} = \text{Fe}$, выход 78%)) (Схема 4).

По данным РСА комплексы **14** и **15** имеют структуру «китайского фонарика», хотя кристаллизуются различным образом (разные сингонии кристаллов). В молекуле **14** или **15** два атома металла расположены на несвязывающем расстоянии друг от друга $\text{M} \cdots \text{M}$ (3.059(2) Å для $\text{M} = \text{Mn}$, 2.866(1) Å для $\text{M} = \text{Fe}$) и связаны четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами ($\text{M-O } 2.110(5) \text{ \AA}$ для **14**, 2.068(2) Å для **15**). При этом каждый атом

металла связан с атомом азота лутидинового апикального лиганда (Mn-N 2.186(5) Å, Fe-N 2.135(3) Å), причем фрагмент N-M...M-N в **14** оказывается практически линейным (углы N-M...M 173.66(13)-177.93(15)°, а в **15** искаженным (164.9(1)°).

Комплекс **14** так же можно синтезировать из 1 моля $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2 молей KOOCMe_3 и избытка 2,3-лутидина (соотношение M:L = 2:3) в ацетонитриле.

Несмотря на изменение природы α -заместителя, реакция 2,6-диаминопиридина с **1** и **4** в ацетонитриле также приводит к образованию димеров со структурой «китайского фонарика» ($\eta^1\text{-(NH}_2)_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4 \cdot 4\text{MeCN}$ (**16**, M = Mn, выход 84%; **17**, M = Fe, выход 88%) (Схема 4). При этом комплекс **17** может быть также получен из **3** и **6**. PCA комплексов **16** и **17** показал, что атомы металла в них находятся на несвязывающем расстоянии M...M (3.084(2) Å для **16**, 2.937(1) Å для **17**) и соединены четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами (M-O 2.101(3) Å для **16**, 2.069(3) Å для **17**). В апикальном положении находится атом азота пиридинового фрагмента (M-N 2.179(4) Å для **16**, 2.163(3) Å для **17**) (Рис. 11). Несмотря на общую аналогию биядерных молекул с лутидином и диаминопиридином, наличие аминогрупп в последних приводит к образованию водородных связей с атомами азота сольватных молекул ацетонитрила и атомами кислорода мостиковых карбоксилатных групп ((NH_2)H...NCMe 2.176 Å, (NH_2)H...O(OOCR) 2.268, 2.521 Å, для **16** и ((NH_2)H...NCMe 2.192-2.247 Å, (NH_2)H...O(OOCR) 2.096-2.460 Å для **17**).

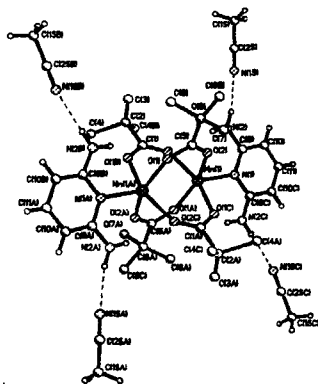


Рис. 11. Строение комплекса **16**.

Измерения теплоемкости для **16** и теплового потока для **17** при низких температурах показали, что эти соединения претерпевают фазовые переходы первого рода в области температур 138-213 К и 165-202 К, соответственно. Для соединения **16** было найдено, что в результате понижения температуры происходит изменение моноклинной сингонии кристалла (пр. гр. $C2/m$ при 200 К) на триклинную (пр. гр. $P-1$ при 120 К). При этом общая геометрия димерных молекул не меняется, хотя можно отметить некоторое увеличение расстояния Mn...Mn до

3.120(6) Å и появление небольшого искажения фрагмента N-Mn...Mn-N (углы N-Mn...Mn 170.1(4), 176.4(4)°) в триклинном варианте.

Биядерные комплексы **14-17** проявляют обменные взаимодействия антиферромагнитного типа в интервале 300-2 К ($\mu_{\text{эфф}} = 6.615\text{-}2.781$ м.Б. для **14**; $\mu_{\text{эфф/атом Fe}} = 4.78\text{-}0.15$ м.Б. для **15**; $\mu_{\text{эфф}} = 7.101\text{-}2.073$ м.Б., $J = -36.12(2)$ см⁻¹, $g = 2.00$ для **16**, $\mu_{\text{эфф}} = 5.332\text{-}0.841$ м.Б., $J = -25(3)$ см⁻¹, $g = 2.1(2)$ для **17**). При этом следует отметить, что найденные фазовые переходы практически не влияют на характер обменных взаимодействий в димерах. Вероятно, это означает, что природа спинового обмена в таких соединениях определяется только внутримолекулярными взаимодействиями практически без участия межмолекулярного вклада.

3.6. Замещение карбоксилатных лигандов в полимере Mn(II).

Использование полидентатного *N*-донорного лиганда, 3-гидроксиг-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (HL^1) в качестве структурообразующего агента в реакции с **1** приводит к полному отщеплению карбоксилатных лигандов и молекул спирта. Было обнаружено, что при этом в атмосфере аргона получается полимер $\{[\text{Mn}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{EtOH}\}_n$, выделенный в виде сольвата с молекулой спирта (**18**·EtOH) (Схема 5).

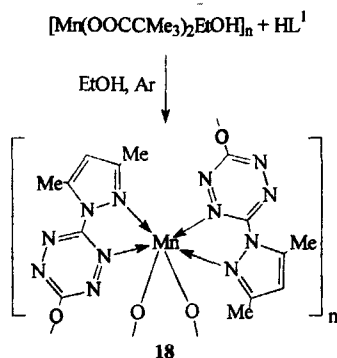


Схема 5. Образование полимера **18**.

По данным РСА сформировавшаяся полимерная система состоит из моноядерных фрагментов $\text{Mn}(\text{L}^1)_2$, в которых атомы металла окружены четырьмя атомами азота двух пиразолилтетразиновых фрагментов (Mn-N 2.303(4) Å) и двумя атомами кислорода депротонированных OH-групп лигандов (Mn-O 2.098(3) Å) от двух соседних моноядерных фрагментов. Такой тип связывания металлоцентров приводит к образованию двухмерной полимерной сетки (Рис. 12). При этом в образовавшихся полостях находятся молекулы этанола, образуя соединение включения.

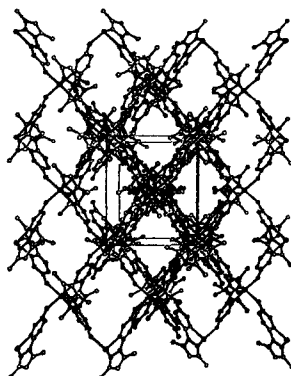


Рис. 12. Фрагмент упаковки полимера **18** в кристалле (без молекул EtOH).

Магнитные исследования показали, что соединение **18**·EtOH, представляющее полимерную сетку с высокоспиновыми атомами Mn(II),

проявляет антиферромагнитные обменные взаимодействия ($\mu_{\text{эф}} = 5.889-4.639$ м.Б. в интервале 300–2 К).

3.7. Смешанновалентные полиядерные пивалаты Mn(II,III) и Fe(II,III).

При исследовании окислительных превращений полимеров марганца и железа нами показано, что этот метод можно использовать для получения гетеровалентных пивалатных комплексов. Так, окисление полимера **1** в этаноле кислородом воздуха приводит к образованию шестиядерного комплекса $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OOCMe}_3)_4(\mu\text{-OOCMe}_3)_6(\text{HOOCMe}_3)(\text{EtOH})_3] \cdot 3\text{EtOH}$ (**19**·3EtOH, выход 82%) с известной структурой металлоостова [11], но содержащего в качестве периферийных лигандов одну молекулу кислоты и три молекулы этанола (Схема 6).

Эти периферийные молекулы способны замещаться *N*-донорными лигандами и при использовании в этой реакции бис[3,5-(диметилпиразолил)]-1,2,4,5-тетразина (L^2) (который легко распадается под действием воды на 3,5-диметилпиразол и 3-гидрокси-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин)

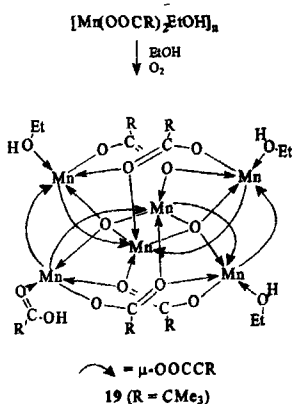


Схема 6. Окисление полимера **1**.

наблюдается образование комплекса аналогичного типа $\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OOCMe}_3)_4(\mu\text{-OOCMe}_3)_6(\text{Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_4$ (**20**) с концевыми пиразольными лигандами. Строение обоих шестиядерных комплексов марганца определено методом рентгеноструктурного анализа.

Гексадерные смешанновалентные комплексы аналогичного строения с атомами железа были ранее неизвестны. Вероятно, сложность получения таких систем определяется более высокой чувствительностью карбоксилатов железа(II) к кислороду воздуха и

подобный окислитель не годится для проведения реакций, в результате которых, как правило, образуются трехядерные карбоксилатные оксо-комплексы с атомами Fe(III). Однако если проводить дозированное окисление пивалатов железа(II) (например, тетрамера **3**) с помощью *N*-оксид триметиламина в атмосфере аргона, то удастся синтезировать антиферромагнитный шестиядерный комплекс $[\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OOCMe}_3)_4(\mu\text{-OOCMe}_3)_6(\text{HOOCMe}_3)_3(\text{EtOH})] \cdot \text{HOOCMe}_3$ (**21**·HOOCMe₃). По данным РСА остов $\text{Fe}_6^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OOCR})_{10}$ комплекса **21** аналогичен **19** и **20** (Рис. 13).

Окисление полимера 4 *N*-оксидом триметиламина в ТГФ и дальнейшая перекристаллизация продукта реакции из ацетонитрила позволила получить кристаллический комплекс состава $[\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCMe}_3)_{10}(\text{MeCN})_4] \cdot [\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCMe}_3)_{10}(\text{THF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{THF}$ (**22**·THF). Данные РСА показали, что в кристалле существуют два вида шестиядерных комплексов $\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCMe}_3)_{10}(\text{MeCN})_4$ (**22a**) и $\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCMe}_3)_{10}(\text{THF})_3(\text{H}_2\text{O})$ (**22b**), обладающих одинаковым металлоостовом, аналогичным **19**, **20** и **21**, и различающихся окружением четырех периферийных атомов железа (в одной молекуле имеется четыре координированных молекулы ацетонитрила, а во второй – три молекулы ТГФ и одна молекула воды).

Изучение магнитных свойств комплексов **19-22** показало, что в этих системах реализуются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера ($\mu_{\text{эфф}}$ (в расчете на молекулу) = 11.722-2.550 м.Б. для **19**, $\mu_{\text{эфф}}$ = 11.572-2.403 м.Б. для **20**, $\mu_{\text{эфф}}$ = 9.327-2.745 м.Б. для **21**, $\mu_{\text{эфф}}$ (в расчете на $\frac{1}{2}$ молекулы) = 9.522-4.501 м.Б. для **22** (300-2 К)).

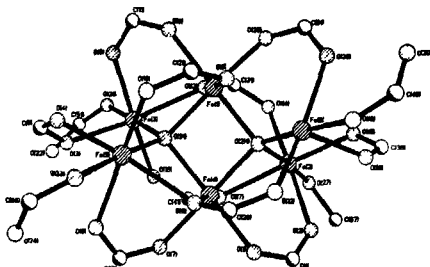


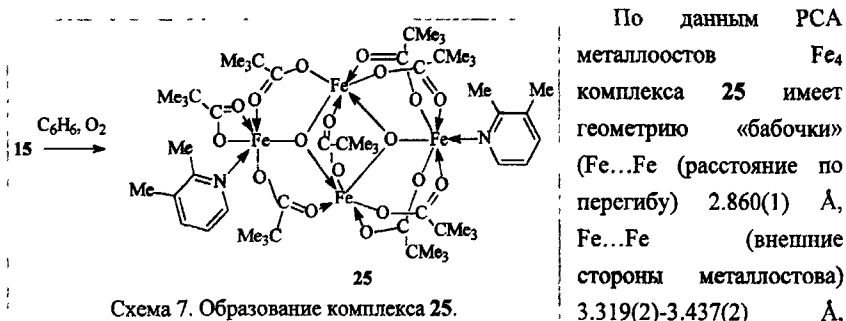
Рис. 13. Строение комплекса **21** (без трет-бутильных групп).

3.8. Формирование полиядерных комплексов Fe(III) при окислении пивалатов Fe(II).

Как уже отмечалось, карбоксилаты Fe(II) окисляются на воздухе в трехъядерные оксо-комплексы с атомами Fe(III). Пивалаты в этом плане не являются исключением. Было обнаружено, что окисление тетрамера **3** в этаноле приводит к образованию ионного комплекса $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ [\text{OOCMe}_3 \cdot 3\text{EtOH}]$ (**23**). По данным РСА трехъядерный катион в **23** имеет геометрию, типичную для подобных карбоксилатов ($\text{Fe} \dots \text{Fe}$ 3.292(1) Å, $\text{Fe}-\mu_3\text{-O}$ 1.9008(11) Å, $\text{Fe}-\text{O}(\text{OOCR})$ 2.007(2) Å). Комплекс аналогичного типа $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_6(\text{OOCMe}_3)(\text{HOOCMe}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ с близкой геометрией металлоокислородного остова, выделенный в виде сольвата с HOOCMe_3 и водой (**24**· $\text{HOOCMe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) образуется также при окислении мономера **11** на воздухе. Для обоих соединений **23** и **24** проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного типа ($\mu_{\text{эфф}}$ = 6.435-1.462 м.Б. для **23**, $\mu_{\text{эфф}}$ = 5.860-2.262 м.Б. для **24** (300-2 К)). Однако взаимодействие полимера **4** с кислородом воздуха в бензоле приводит к образованию шестиядерного

комплекса $\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_{12}\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$, синтезированного ранее по другой методике [3].

Окисление биядерного тетрамоستيкового пивалата железа с координированным лутидином **15** в бензоле ведет к формированию тетраядерного комплекса $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_7(\eta^2\text{-OOCMe}_3)(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2]$, выделенного в виде сольвата с бензолом ($25\cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6$, выход 70%, схема 7).



3.8. Получение пивалатов железа(III) в системе $\text{FeSO}_4/\text{KOOCMe}_3$ на воздухе.

Полиядерные пивалаты с атомами Fe(III) можно получать не только из уже сформированных пивалатов двухвалентного железа, как это было показано ранее. Если взаимодействие солей железа(II) с пивалатом калия протекает на воздухе, то в этом случае также образуются соединения, содержащие атомы Fe(III) . Однако в таких процессах важную роль играют ионы калия, которые зачастую влияют на конечную структуру продукта реакции. Существенную функцию выполняет также растворитель, который в принципе способен связывать производные калия, формально «отделяя» их от пивалатов железа.

Полиядерные пивалаты с атомами Fe(III) можно получать не только из уже сформированных пивалатов двухвалентного железа, как это было показано ранее. Если взаимодействие солей железа(II) с пивалатом калия протекает на воздухе, то в этом случае также образуются соединения, содержащие атомы Fe(III) . Однако в таких процессах важную роль играют ионы калия, которые зачастую влияют на конечную структуру продукта реакции. Существенную функцию выполняет также растворитель, который в принципе способен связывать производные калия, формально «отделяя» их от пивалатов железа.

Так, например, выше упомянутый трехъядерный комплекс **23**, формируется при взаимодействии $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с пивалатом калия в этиловом спирте на воздухе (выход 70% в случае $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, схема 8).

Замена растворителя в этой реакции на смесь бензол-ТГФ (40:1) существенно влияет на характер образующегося продукта. Взаимодействие $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KOOCMe_3 (соотношение 1:3) при 80°C приводит к образованию шестиядерного комплекса $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_{12}(\text{HOOCMe}_3)(\text{THF})] \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6$ (**26** · $1.5\text{C}_6\text{H}_6$, выход 50%, схема 8). По данным РСА металлоостов комплекса представляет собой два треугольных фрагмента Fe_3O ($\text{Fe} \dots \text{Fe}$ 3.323(4), Fe-O 1.920(5) Å), связанных между собой двумя $\mu\text{-OH}$ -группами (Fe-O 1.964(6) Å) и двумя мостиковыми пивалатными лигандами (Fe-O 1.998(6) Å). Кроме того, в каждом треугольнике атомы железа связаны пятью мостиковыми пивалатными лигандами (Fe-O 2.012(7) Å). При этом треугольные фрагменты отличаются окружением периферийных атомов железа – один из них содержит атом металла с координированной молекулой пивалиновой кислоты, а во втором – атом железа связан с молекулой ТГФ. В соединении **26** проявляются антиферромагнитные обменные взаимодействия, эффективный магнитный момент падает от 7.633 до 1.193 м.Б. в интервале температур 300-2 К.

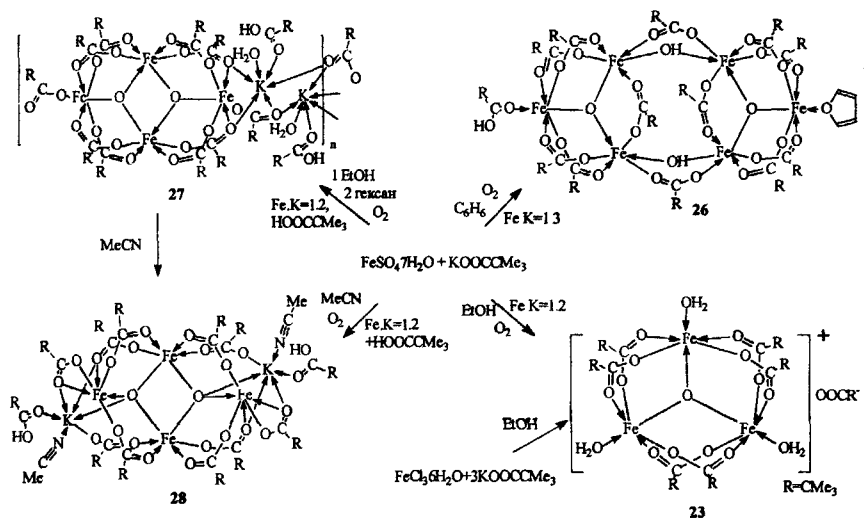


Схема 8. Образование комплексов **23**, **26**, **27** и **28**.

Частичная замена пивалата калия в исходной реакционной системе на пивалиновую кислоту ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{KOOCMe}_3 : \text{HOOCMe}_3 = 1:2:0.5$) и

использование этанола в качестве растворителя приводит к образованию супрамолекулярной цепи $[K_2Fe_4(\mu_3-O)_2(\mu-OOCMe_3)_{10}(HOOCMe_3)_2(H_2O)_2]_n$ (27, выход 50%), выделенной в виде коричневых кристаллов после перекристаллизации из гексана (Схема 8).

Комплекс 27 представляет собой цепь с чередующимися комплексными дианионами $Fe_4(O)_2(OOCMe_3)_{10}^{2-}$ ($\{Fe_4\}^{2-}$) и димерными фрагментами $K_2(HOOCMe_3)_2(H_2O)_2$, связанными между собой посредством мостиковых карбоксилатных групп (Рис. 14).

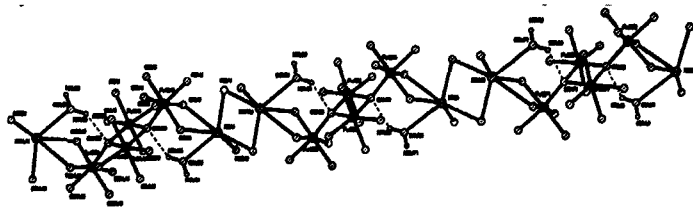


Рис. 14. Строение металлокислородного остова для 27.

Тетраэдерный дианионный фрагмент $\{Fe_4\}^{2-}$ (Рис. 15) содержит атомы железа, расположенные в одной плоскости и образующие искаженный ромб с несвязывающими расстояниями между атомами металлов ($Fe...Fe$ 3.332(4), 3.314(4) Å – стороны ромба, $Fe...Fe$ 2.942(4), 5.959(4) Å – осевые расстояния). При этом атомы металла в треугольниках, входящих в состав ромба, связаны между собой двумя μ_3-O -группами ($Fe-O$ 1.906(8) Å) и восемью мостиковыми пивалатными группировками ($Fe-O$ 2.059(9) Å). Атомы кислорода оксогрупп выходят из плоскости Fe_4 на 0.435 Å. Координационное окружение атомов железа, лежащих на длинной диагонали ромба, достраивается до октаэдрического за счет монодентатной координации двух пивалатных группировок ($Fe-O$ 1.940(9) Å). Последние оказываются мостиковыми между ионами железа и калия, объединяя тетраэдерный железный и дикалиевый фрагменты ($K-O$ 2.762(12) Å), а также атомы калия в дикалиевом фрагменте ($K-O$ 2.669(11) Å). Подобно другим полиядерным пивалатам железа(III) 23, 24 и 26, в комплексе 27 проявляются антиферромагнитные взаимодействия ($\mu_{eff} = 4.186-1.174$ м.Б. (300–2 К)).

Вода в 27 легко замещается при перекристаллизации комплекса из MeCN с образованием ярко-коричневых

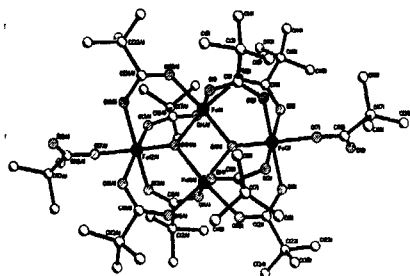


Рис. 15. Строение тетраэдерного фрагмента $\{Fe_4\}^{2-}$ в 27.

кристаллов соединения $K_2Fe_4(\mu_3-O)_2(OOCCMe_3)_{10}(HOCCMe_3)_2(MeCN)_2$ (**28**, выход 70%, схема 8). Комплекс **28** так же был получен при окислении трехъядерного комплекса **2** в ацетонитриле. В **28** по данным РСА сохраняется

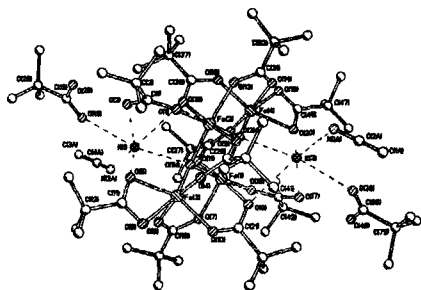


Рис. 17. Структура комплекса **28**.

тетрадерный дианион $\{Fe_4\}^{2-}$, в котором, однако, происходит перестройка лигандного окружения атомов Fe (Рис. 17). При этом геометрия остова $Fe_4(\mu_3-O)_2$ в основном не меняется – атомы металла в октаэдрическом окружении из атомов кислорода располагаются практически в одной плоскости, образуя искаженный ромб с

несвязывающими расстояниями $Fe...Fe$ ($Fe...Fe$ 3.003(4)–3.422(4) Å), а над и под металлоостовом находятся μ_3 -связанные атомы кислорода ($Fe-O$ 1.852(8)–2.020(10) Å). В отличие от дианиона в **27**, в $\{Fe_4\}^{2-}$ в соединении **28** имеется только шесть мостиковых пивалатных групп, связывающих атомы железа ($Fe-O$ 2.023(10)–2.111(10) Å), тогда как две остальные карбоксилатные группировки хелатные ($Fe-O$ 2.102(10)–2.152(8) Å) и связаны с периферийными атомами железа. При этом каждый атом калия связан с дианионом $\{Fe_4\}^{2-}$ посредством контактов с одним атомом кислорода мостиковой оксогруппы ($K-O$ 2.796(11) Å), одним атомом кислорода хелатного пивалат-аниона ($K-O$ 2.838(10) Å) и одним атомом кислорода мостикового пивалат-аниона ($K-O$ 2.740(12) Å), связывающего центральный и периферийный атомы $Fe(III)$. Окружение атомов калия достраивается до КЧ = 6 за счет связывания с одной молекулой пивалиновой кислоты и одной молекулой MeCN. В итоге, соединение **28** с преобладающими взаимодействиями антиферромагнитного типа ($\mu_{эфф} = 5.559–0.178$ м.Б. (300–4.6 К)) представляет собой дискретный супрамолекулярный ансамбль в отличие от полимерной супрамолекулярной цепи **27**.

В результате исследований становится понятной общая картина превращений железосодержащих комплексов. Так, на первой стадии взаимодействия в системе $FeSO_4 \cdot 7H_2O/KOOCCMe_3$ образуется трехъядерный пивалатный анион $[Fe_3(\mu_3-OH)(\mu-OOCCMe_3)_6L_3]^-$ с атомами двухвалентного железа, аналог **2** (где L - H_2O или $HOCCMe_3$ в зависимости от наличия пивалиной кислоты) или тетрадерный нейтральный комплекс $Fe_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OOCCMe_3)_4(\eta^2-OOCCMe_3)_2L_6$ (аналог **3**, где L - молекулы растворителя) (в случае дефицита пивалат-анионов и отсутствия пивалиновой кислоты), также

содержащий атомы Fe(II). На воздухе эти соединения окисляются, генерируя трехъядерный катион $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, способный превращается в гексаъядерную структуру **26** в более жестких условиях. При ограниченном и дозированном количестве окислителя (например, при использовании триметиламинооксида) окисление проходит через стадию образования гетеровалентных полиядерных пивалатных систем, к которым можно отнести выделенный гексаъядерный комплекс $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OOCR})_{10}\text{L}_4$ (L – молекулы растворителя).

При образовании тетраъядерных структур с атомами Fe(III) (в случае присутствия пивалиновой кислоты в качестве компонента реакционной системы) важным фактором оказывается наличие молекул воды, связанных с атомами калия. Их присутствие способствует образованию полимерной цепи, поскольку протоны H_2O блокируют атомы кислорода фрагментов Fe_3O , образуя водородные связи ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.996(11) Å), тогда как замена молекул воды на молекулы ацетонитрила не способного к подобному взаимодействию, приводит к появлению связей $\text{K}\cdots\text{OFe}_3$ и «сворачиванию» структуры в дискретную супрамолекулярную систему.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные способы получения магнитноактивных полиядерных пивалатных структур с высокоспиновыми атомами марганца и железа с различным типом обменных спин-спиновых взаимодействий. Выделено и охарактеризовано методом РСА 28 новых соединений Mn(II) , Fe(II) , Mn(III) , Fe(III) , Mn(II,III) и Fe(II,III) .
2. Найдены условия самосборки полимерных пивалатов $[\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe}$) и $[(\text{EtOH})\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe(II)}$, Mn(II)) в системе соль металла(II)/ KOOCMe_3 в EtOH или MeCN , причем для производных железа удалось проследить путь возникновения полимеров через ранее неизвестный четырехъядерные комплекс $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{EtOH})_6]$.
3. Разработаны способы формирования пивалатных полимеров $\{[(\eta^2\text{-L})_2\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2][\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4]\}_n$ ($\text{M} = \text{Mn(II)}$, Fe(II) , $\text{L} = 1,2\text{-фенилендиамин}$ и $4,5\text{-диметил-1,2-фенилендиамин}$) с $[2+1]_n$ -структурой металлоостова.
4. Впервые обнаружено резкое различие магнитных свойств синтезированных полимеров в зависимости от природы металлоцентра: все производные марганца проявляют антиферромагнитный тип обменных взаимодействий, тогда как у изоструктурных производных железа проявляются

ферромагнитные взаимодействия. При этом соединение $[\text{Fe}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ претерпевает переход в магнитно-упорядоченное состояние при $T_c = 3.8 \text{ K}$.

5. Показано, что полимеры типа $[\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe}$) и $[(\text{EtOH})\text{M}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$) могут служить хорошими исходными для синтеза моно-, би- и гексаядерных комплексов при взаимодействии с различными *N*-донорными органическими молекулами. При этом на примере производных железа(II) продемонстрированы пути химической сборки мономеров и «димеров-фонариков» $(\eta^1\text{-L})_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4$, последние были получены для производных марганца(II). Кроме того, найдены способы синтеза смешанновалентных гексаядерных комплексов с остовом $\text{M}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCMe}_3)_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) с атомами M(II) и M(III) .
6. Обнаружено, что взаимодействие $[\text{Mn}(\text{OOCMe}_3)_2(\text{HOEt})]_n$ с 3-гидрокси-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином (HL) сопровождается депротонированием гидроксигруппы лиганда с образованием слоистого полимера $[\text{MnL}_2\text{-EtOH}]_n$, в полостях которого находятся молекулы этанола.
7. Предложена схема превращений железосодержащих комплексов в системе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O-KOOCMe}_3\text{-Ar/O}_2$, основанная на формировании трех-, четырехъядерных пивалатов Fe(II) с дальнейшим окислением в трех-, тетра- или шестиядерные комплексы железа(III).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Икорский В.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л. «Синтез и строение антиферромагнитного биядерного пивалата железа(II) со структурой «китайского фонарика» // Изв. АН, Серия химическая. 2004. № 2. С. 460-462.
2. Kiskin M.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Sidorov A.A., Novotortsev V.N., Shvedenkov Y.G., Eremenko I.L., Moiseev I.I. «First triangular carboxylate cluster with the $\text{Fe(II)Fe(II)Fe(II)}$ metal core» // Inorg. Chem. Comm. 2004. V. 7. P. 734-736.
3. Kiskin M.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Sidorov A.A., Novotortsev V.N., Rakitin Y.V., Dobrohotova Z.V., Ikorskii V.N., Shvedenkov Y.G., Eremenko I.L., Moiseev I.I. «New antiferromagnetic Mn(II) pivalate polymer: synthesis and reactivity» // Inorg. Chem. Comm. 2005. V. 8. P. 89-93.
4. Кискин М.А., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Прошенкина О.Ю., Икорский В.Н., Шведенков Ю.Г., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Моисеев И.И. «Полиядерные пивалаты железа(III)» // Изв. АН, Серия химическая. 2004. № 11. С. 2403-2413.

5. Kiskin M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G., Rusinov G.L., Ishmetova R.I., Aleksandrov G.G., Shvedenkov Yu.G., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M., Chupakhin O.N., Eremenko I.L., Moiseev I.I. «New manganese(II) 2D-polymer with deprotonated hydroxytetrazine bridges» // *Inorg. Chem. Comm.* 2005. V. 8. P. 524-528.
6. Кискин М.А., Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. «Полиядерные пивалаты с атомами Fe(II) и Fe(III). Синтез, строение и магнитные свойства» // Тезисы II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Новосибирск. 14–17 мая 2004. С. 80.
7. Kiskin M.A., Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Eremenko I.L., Novotortsev V.N. «New polynuclear pivalate clusters with the Fe(II) and Fe(III) atoms Synthesis, structures, magnetic properties and thermal decomposition» // 15th Summer School on Coordination Chemistry. Abstracts. Szklarska Poreba, Poland. June 6–12 2004. P. 64.
8. Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Кискин М.А., Сидоров А.А. «Формирование полиядерных пивалатных комплексов с атомами Fe и Mn» // Тезисы IV Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул». Иваново. 25-29 августа 2004. С. 110.
9. Кискин М.А., Прошенкина О.Ю., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. «Формирование полиядерных пивалатных комплексов с атомами Fe и Mn» // Тезисы IV Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул». Иваново. 25-29 августа 2004. С. 120.
10. Kiskin M.A., Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.N., Eremenko I.L. “The Influence of Electron Configuration of Metal Centers onto the Magnetic Behavior for Tetranuclear Hydroxo-pivalate Clusters $[M_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{EtOH})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ ($M = \text{Fe(II), Co(II), Ni(II)}$)” // XIVth Winter School on Coordination Chemistry. Abstracts. Karpacz, Poland. December 6-10 2004. P. 85.
11. Fomina, I.G. Kiskin M.A., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Novotortsev V.N., Eremenko I.L. «Pivalate bridged high spin manganese(II) and iron(II) coordination polymers» // Тезисы докладов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Кишинэу, Молдова. 20-24 июня 2005. С. 230.
12. Kiskin M.A., Fomina I.G., Sidorov A.A., Rusinov G.L., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Zh.V., Chupakhin O.N., Eremenko I.L. «New manganese(II) 2D-polymer with deprotonated hydroxytetrazine bridges» // Тезисы докладов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Кишинэу, Молдова. 20-24 июня 2005. С. 242.

Список цитируемой литературы:

1. Celenligil-Cetin R., Staples R.J., Stavropoulos P. // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 5838-5846.
2. Blake A.B., Fraser L.R. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975. P. 193-197.
3. Гэрбэлзу Н.В., Бацанов А.С., Тимко Г.А., Стручков Ю.Т., Индричан К.М., Попович Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293, №2. С. 364-367.
4. Palii S.P., Richardson D.E., Hansen M.L., Iversen B.B., Larsen F.K., Singerean L., Timko G.A., Gerbeleu N.V., Jennings K.R., Eyler J.R. // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. V. 319. P. 23-42.
5. Cannon R.D., White R.P. // *Prog. Inorg. Chem.* 1988. V. 36. P. 195-297.
6. Shweky I., Pence L.E., Papaefthymiou G.C., Sessoli R., Yun J.W., Bino A., Lippard S.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 116. P. 1037-1042.
7. Михайлова Т.Б. Формирование амидиновых лигандов в сфере кобальта и никеля. Дис. канд. хим. наук. Москва. 2004. С. 87.
8. Малков А.Е. Химическое конструирование молекулярных магнетиков с атомами никеля и кобальта. Дис. канд. хим. наук. Москва. 2003. С. 116.
9. Barra A.L., Caneschi A., Cornia A., de Biani F.F., Gatteschi D., Sangregorio C., Sessoli R., Sorace L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 5302-5310.
10. Christian P., Rajaraman G., Harrison A., Helliwell M., McDouall J.J.W., Raftery J., Winpenny R.E.P. // *Dalton Trans.* 2004. P. 2550-2555.
11. Eremenko I.L., Kiskin M.A., Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Ikorskii V.N., Shvedenkov Yu.G., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M. // *Journal of Cluster Science.* 2005. в печати.
12. Пасынский А.А., Идрисов Т.Ч., Суворова К.М., Калинин В.Т. // *Корд. Химия.* 1976. Т.2, №8. С. 1060-1068.
13. Новоторцев В.М., Ракитин Ю.В., Пасынский А.А., Калинин В.Т. // Докл. АН СССР. 1978. Т.240, №2. С. 355-357.

Замечания и отзывы в одном экземпляре, заверенные печать, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр. 31, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук.



Принято к исполнению 16/09/2005
Исполнено 17/09/2005

Заказ № 1048
Тираж 160 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш , 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 16734

РНБ Русский фонд

2006-4

11272