

УДК 541.49:546.733

Влияние неводных растворителей на формирование высокоспиновых полиядерных пивалатов кобальта и никеля

И. Л. Ерёмко, В. М. Новоторцев, А. А. Сидоров, И. Г. Фомина

ИГОРЬ ЛЕОНИДОВИЧ ЕРЁМЕНКО — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией координационных соединений платиновых металлов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: металлоорганическая химия, координационная химия переходных элементов, молекулярные магнетики, рентгеноструктурный анализ.

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ НОВОТОРЦЕВ — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией магнитных материалов, заместитель директора ИОНХ РАН. Область научных интересов: магнетохимия, синтез магнитных материалов, химическая термодинамика.

АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ СИДОРОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН. Область научных интересов: координационная и металлоорганическая химия переходных элементов, внутрисферные превращения органических молекул.

ИРИНА ГЕОРГИЕВНА ФОМИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН. Область научных интересов: координационная химия переходных элементов, магнитные свойства полиядерных комплексов, синтез молекулярных магнетиков.

119991 Москва ГСП-1, Ленинский просп., д. 31, ИОНХ РАН, факс (095) 954-12-79, E-mail ilerem@igic.ras.ru

Введение

Среди огромного количества полиядерных соединений переходных элементов особое место занимают карбоксилатные комплексы и кластеры. Это связано с многообразием структур, которые образуют карбоксилатные соединения, что весьма важно при изучении фундаментальных основ синтеза и строения металлокомплексов, с возможностями использования их в промышленном катализе и получения из них различного рода материалов или биоактивных препаратов. Кроме того, эти комплексы являются удобными объектами для создания наиболее близких моделей ряда природных ферментов, содержащих биядерные металлофрагменты с карбоксилатными или карбаматными мостиками [1–5]. Поскольку карбоксилатные анионы являются лигандами слабого поля, в большинстве полиядерных карбоксилатных комплексов переходных элементов атомы металла находятся в высокоспиновом состоянии, что определяет уникальные магнитные свойства данных соединений [6]. Варьирование их строения и состава позволяет управлять магнитным поведением карбоксилатов. В итоге разработка общих подходов к синтезу полиядерных карбоксилатов с заданным строением становится важнейшей проблемой. При этом синтетические исследования сводятся не просто к перебору карбоксилатных анионов с заместителями различной природы, а требуют детального изучения влияния природы металлоцентров, среды и других условий синтеза, определения структурообразующей роли нейтральных N-, O-, P- и других донорных лигандов в процессах формирования карбоксилатных кластеров и комплексов различного строения.

В своих работах по синтезу карбоксилатных производных никеля и кобальта мы использовали триметилацетатные лиганды, содержащие объемистые донорные трет-бутильные заместители, как правило, обес-

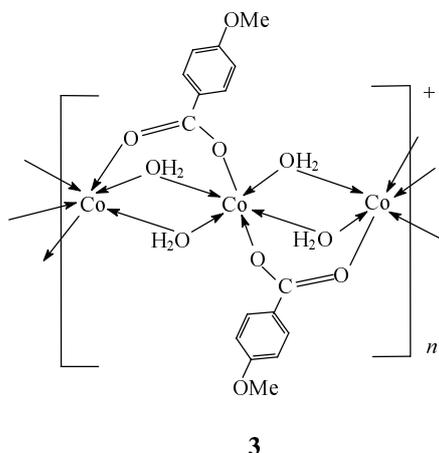
печаивающие образование островных структур с высокоспиновыми атомами металлов. Такие соединения хорошо растворимы в обычных органических растворителях, что удобно для изучения их химических свойств и выделения аналитически чистых соединений в виде монокристаллов, необходимых для проведения качественных физико-химических исследований, включая метод рентгеноструктурного анализа. При этом важной проблемой оказывается не только выбор исходных металлосодержащих пивалатов, но и понимание, в какие соединения они переходят в разных условиях. Существенное влияние оказывает природа неводных растворителей, поскольку многие из них содержат донорные атомы, например кислорода (ТГФ, ацетон, спирты) или азота (MeCN) и часто выступают в роли лигандов по отношению к металлоцентрам. Именно это иллюстрирует данная статья на примере образования полиядерных пивалатных структур с высокоспиновыми атомами кобальта и никеля.

Полимерные триметилацетаты кобальта и никеля — удобный материал для конструирования кластеров

Первые литературные сведения по синтезу триметилацетатных комплексов никеля и кобальта (как и их карбоксилатов в целом) были весьма ограничены и в основном исчерпывались данными о получении биядерных тетракарбоксилатных комплексов с апикальными α -замещенными пиридиновыми лигандами со структурой «китайского фонарика» [7–10]. При этом в качестве исходных соединений использовали так называемый пивалатный полимер, детальное строение которого до сих пор неизвестно. Обычно его получают одним из двух способов: реакцией водных растворов $MCl_2 \cdot 6H_2O$ [$M = Co$ (1) или Ni (2)] с $COOCCMe_3$ с последующей экстракцией органическими растворителями, или сплавлением водных ацетатов кобальта или

никеля с триметилуксусной (пивалиновой) кислотой [M = Co (**1a**) или Ni (**2a**)] [11, 12]. Строение карбоксилатных полимерных комплексов можно проиллюстрировать на примере известных соединений, для которых выполнены рентгеноструктурные исследования. Например, обменной реакцией между сульфатом кобальта и пара-метоксibenзоатом натрия получен полимер (**3**)

$\{[\text{Co}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{H}_2\text{O})](\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, представляющий собой бесконечную одномерную катионную цепочку из плоско-квадратных фрагментов $[\text{Co}(\mu\text{-H}_2\text{O})_4]$, связанных друг с другом за счет аксиальных мостиковых метоксibenзоатных анионов $[\text{Co}\dots\text{Co} \ 3,119(1) \text{ \AA}]$. Таким образом, атомы Co связаны друг с другом двумя мостиковыми молекулами воды и одной мостиковой карбоксилатной группой [13].

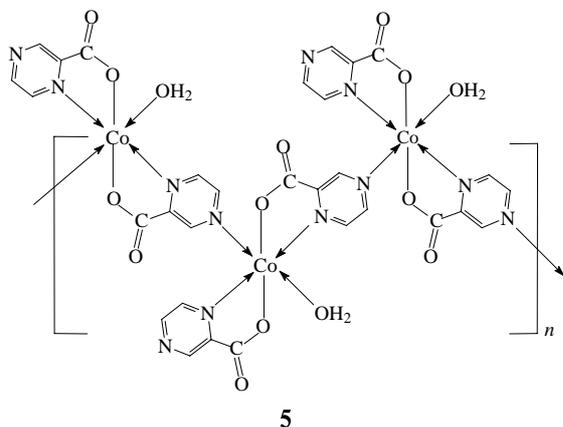


В работе [14] сообщается о выделении полимерных антиферромагнитных комплексов общей формулой $[\text{M}(\text{dmba})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**4**), где *dmba* = диметоксibenзоат-анион (M = Co, Ni, Mn).

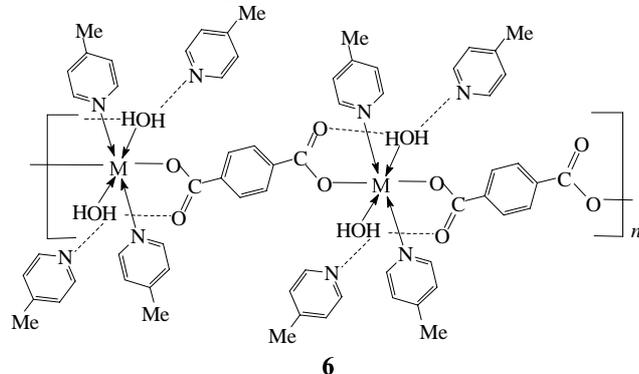
Сплавлением ацетата кобальта с 2-пиазринкарбоновой кислотой (H

z

ca) удается получить полимерный антиферромагнитный комплекс $[\text{Co}(\text{pzca})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**5**), геометрия которого представляет собой зигзагообразную одномерную цепочку. Атомы кобальта в ней находятся в искаженном октаэдрическом окружении трех атомов N и двух атомов O трех разных *pzca*-лигандов $[\text{Co}\text{---}\text{N} \ 2,123(5)\div 2,144(5) \text{ \AA}, \text{Co}\text{---}\text{O} \ 2,040(4)\div 2,046(4) \text{ \AA}]$ и одного атома O апикальной молекулы воды $[\text{Co}\text{---}\text{O} \ 2,098(4) \text{ \AA}]$. Диэдральный угол между двумя хелатно связанным *pzca*-лигандами составляет $8,1^\circ$, а угол между плоскостями мостиковых *pzca*-лигандов — $88,73^\circ$ [15].



Наконец, необычные полимерные комплексы $\{[\text{M}(\text{tph})(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4\text{-pic})\}_n$ (**6**), и $\{[\text{M}(\text{tph})\text{Py}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**) (M = Co, Ni; *tph* = терефталат-анион, 4-*pic* = 4-пиколин) были синтезированы в результате обменной реакции хлорида кобальта с терефталатом натрия в растворе тетрагидрофурана в присутствии 4-пиколина или пиридина соответственно [16]. В этих соединениях атомы металлов находятся в искаженном октаэдрическом окружении четырех атомов O двух координированных молекул воды $[\text{M}\text{---}\text{O} \ 2,084(1)\div 2,120(1) \text{ \AA}]$ и двух мостиковых *tph*-лигандов $[\text{M}\text{---}\text{O} \ 2,061(3)\div 2,106(3) \text{ \AA}]$, а также двух атомов N координированных молекул 4-пиколина или пиридина $[\text{M}\text{---}\text{N} \ 2,103(3)\div 2,156(3) \text{ \AA}]$ соответственно. Таким образом, в этих полимерах атомы металлов оказываются разнесены друг от друга на расстояние более 11 Å. Координированные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с атомом O терефталатного лиганда, а также с атомом N сольватных молекул 4-пиколина и пиридина соответственно.



Обратим внимание, что оптимальная для образования мостиков геометрия аниона дикарбоновой кислоты обеспечивает образование полимера даже в присутствии избытка пиридинового основания, а молекулы воды выступают в роли дополнительного стягивающего фактора в этих системах за счет формирования сетки водородных связей. Пивалатные комплексы в аналогичных условиях благодаря объемистому экранирующему и сильно донорному *tert*-бутильному заместителю, наоборот, способствуют распаду полимерных структур и формированию соединений островного строения.

Деструкция полимерных пивалатов в углеводородных и O-донорных растворителях

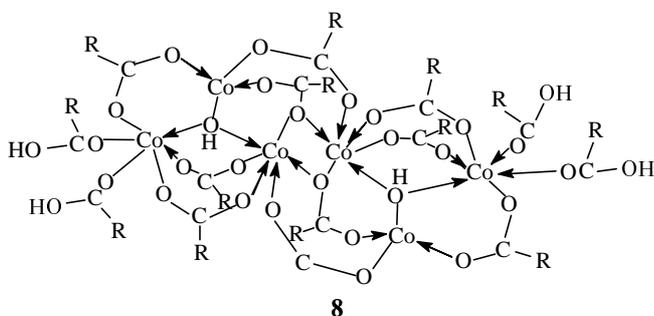
Образующиеся при обменной реакции $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Co или Ni) и KOOCMe_3 в водном растворе продукты различаются как по составу, так и по свойствам [11, 12]. Например, синтезировать триметилацетатный полимер для производного с атомами кобальта, который можно было бы использовать в качестве удобного, растворимого в органических растворителях реагента, обменной реакцией не удастся, поскольку образующиеся при этом продукты практически не экстрагируются обычными органическими неполярными растворителями. Однако можно модифицировать этот метод путем применения элементов механохимического синтеза — растирания $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ступке с 2 моль триметилацетата калия в присутствии нескольких капель воды, что ведет к образованию продукта, который легко экстрагируется метиленхло-

ридом. В отличие от кобальтсодержащего продукта никелевое производное, полученное обменной реакцией, хорошо растворимо в органических растворителях, даже таких, как гексан или гептан.

В отличие от соединений **1** или **2**, полимерные продукты, полученные сплавлением ацетатов кобальта или никеля с пивалиновой кислотой (в дальнейшем **1a** и **2a**), имеют состав, близкий к $M(OOCCMe_3)_2$ (т.е. практически не содержат оксо-, гидроксо- или аквагрупп по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии), и отличаются весьма низкой растворимостью в неполярных или слабополярных растворителях, хотя очень хорошо растворимы в ТГФ и метилхлориде.

Одним из способов формирования полиядерных молекулярных структур с атомами кобальта и никеля из полимерных пивалатов является обычная перекристаллизация таких полимеров из неполярных или слабополярных углеводородных растворителей. Так, при перекристаллизации **1** из гексана получается антиферромагнитный гексаядерный комплекс

$Co_6(\mu_3-OH)_2(OOCCMe_3)_{10}(HOCCMe_3)_4$ (**8**) с высоким выходом (82%).



По данным РСА в комплексе **8**, шесть атомов Co^{II} объединены в два треугольника, центрированные гидроксильными группами [$Co-OH$ 1,986(6)÷2,081(7) Å]. Кобальтсодержащий кластер **8** имеет только четыре октаэдрических металлоцентра, тогда как два других оказываются тетраэдрическими. При этом в молекуле **8** расстояния между атомами кобальта оказываются несвязывающими [3,357(1)÷3,433(1) Å]. Отметим, что уже на стадии формирования пивалатных кластеров при деструкции полимерных форм прослеживается необычная способность полиядерных производных кобальта к сочетанию в одной молекуле металлоцентров с разными геометрическими характеристиками.

Полимер **1a** также можно использовать для синтеза кластера **8**. Однако в этом случае при синтезе в гексане необходимо ввести недостающую для его образования пивалиновую кислоту.

Если эту реакцию проводить в тетрагидрофуране в присутствии кислорода воздуха происходит окисление части атомов кобальта, и с высоким выходом (80%) образуется шестиядерный пивалатный кластер $Co_6(\mu_4-O)_2(\mu_n-OOCCMe_3)_{10}(HOCCMe_3)_4$ (**9**), содержащий атомы Co^{II} и Co^{III} [17] (рис. 1). Металлоостовом молекулы является фигура, образованная двумя металлотетраэдрами с расстояниями $Co...Co$ [2,806(1)÷3,408(1) Å], имеющими общее ребро. Структурообразующим фрагментом тетраэдров оказываются два тетраэдатно мостиковых атома кислорода (рис. 2, а).

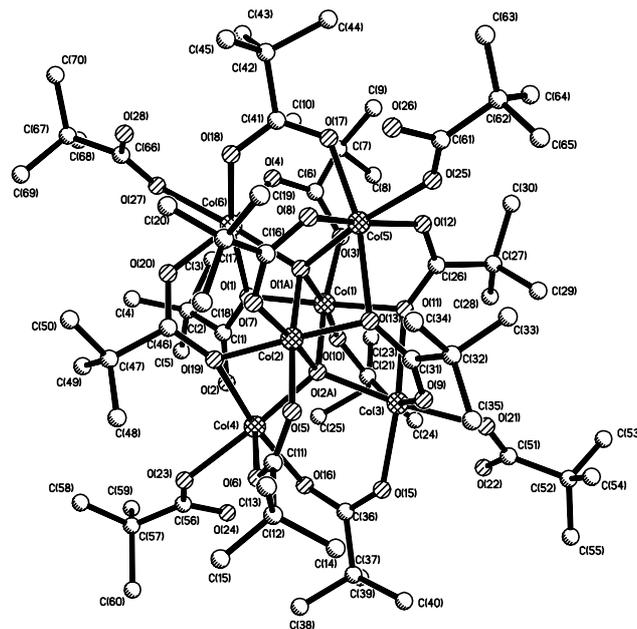


Рис. 1. Строение $Co_6(\mu_4-O)_2(\mu_n-OOCCMe_3)_{10}(HOCCMe_3)_4$ (**9**) по данным РСА

По данным РСА четыре эквивалентных концевых лиганда являются молекулами пивалиновой кислоты. Допущение, что это карбоксилатные анионы, означало бы, что кластер **9** является соединением трехвалентного кобальта. Магнитные данные (рис. 2, б) свидетельствуют о том, что в этом антиферромагнитном кластере имеется два диамагнитных атома Co^{III} и четыре парамагнитных высокоспиновых атома Co^{II} ($S = 3/2$). Следует отметить, что соединение **9** — изоструктурный аналог известного кластера марганца

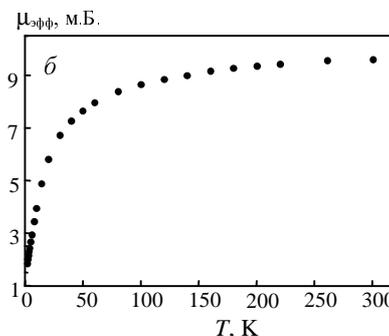
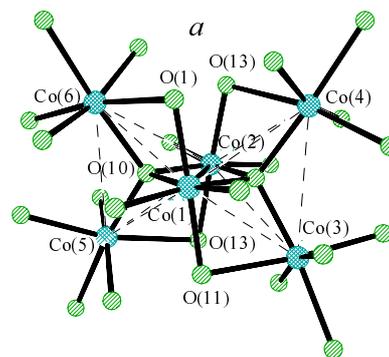
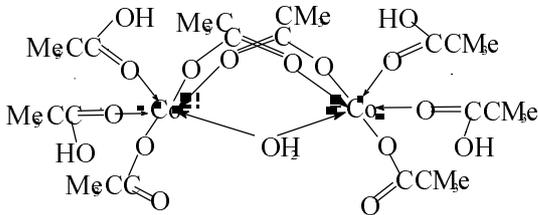


Рис. 2. Строение металлоокислородного остова кластера **9** (а) и его магнитные свойства (б) ($\mu_{эфф}$ — магнитный момент)



0,5ч 1,0 мл H_2O

Экстракция
гексаном



11

Схема 1

с атомами Mn^{II} и Mn^{III} [18, 19].

Если использовать еще больший избыток пивалиновой кислоты, удастся выделить биядерный комплекс $\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\text{OOCMe}_3)_2(\text{HOOCMe}_3)_4$ (11) (рис. 3) с высоким выходом (85%) практически без примеси упомянутого выше шестиядерного комплекса 8 (схема 1) [20].

Молекула комплекса 11 содержит два атома кобальта, расположенные на расстоянии 3,405(2) Å и связанные между собой двумя карбоксилатными мостиками и мостиковой молекулой воды. При этом две оставшиеся карбоксилатные группы имеют концевую координацию, однако атомы кислорода этих группировок образуют водородные связи с протонами мостикового аквалиганда. Нейтральные молекулы кислоты связаны с атомом кобальта за счет атомов кислорода карбонильных фрагментов, дополняя окружение металлоцентров до октаэдрического.

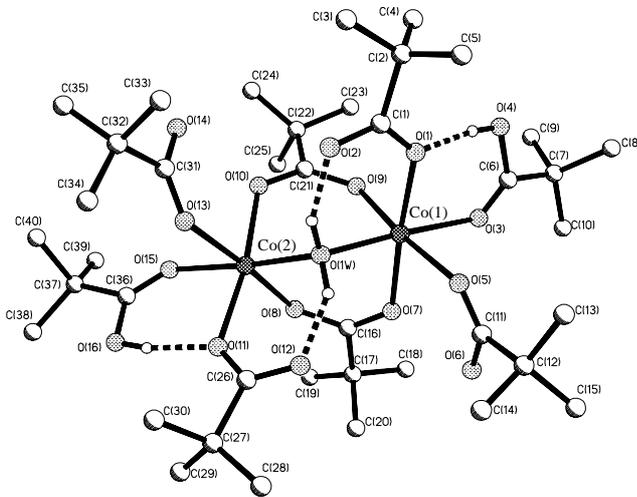


Рис. 3. Строение по данным РСА комплекса $\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\text{OOCMe}_3)_2(\text{HOOCMe}_3)_4$ (11)

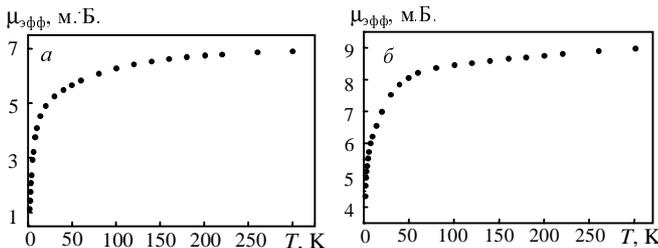


Рис. 4. Магнитное поведение комплексов 11 (а) и 12 (б)

Комплекс 11 содержит высокоспиновые атомы Co^{II} ($S = 3/2$) и проявляет антиферромагнитные свойства с заметным вкладом спин-орбитального обмена (рис. 4).

Ацетон также расщепляет кобальтсодержащий полимер 1а с образованием кластерной молекулы, но в этом случае образуется девятиядерный комплекс $\text{Co}_9(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_7\text{-OOCMe}_3)_{12}(\text{OCMe}_2)_4$ (12), содержащий лишь атомы Co^{II} и имеющий тридентатнокоординированные гидроксильные группы (рис. 5) [17]. Подобно пивалатным кластерам 8 и 9 соединение 12 проявляет антиферромагнитные свойства (рис. 4).

Наконец, при перекристаллизации полимеров 1 и 1а, а также кластера 8 из этилового спирта был получен тетраядерный комплекс кобальта $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_6(\text{HOEt})_6$ (13, выход 15%) [21]. По данным РСА (рис. 6) в молекуле 13 два димерных фрагмента

$(\eta^2\text{-OOCMe}_3)(\text{EtOH})\text{Co}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2\text{Co}(\text{EtOH})_2$ [$\text{Co}\dots\text{Co}$ 3,325(1) Å] связаны между собой благодаря двум тридентатным мостиковым гидроксильным группам [$\text{Co}\dots\text{Co}$ 3,752(2) Å, $\text{Co}(1)\text{-O}(7)$ 2,035(3), $\text{Co}(2)\text{-O}(7)$ 2,068(3), $\text{Co}(2\text{A})\text{-O}(7)$ 2,109(3) Å].

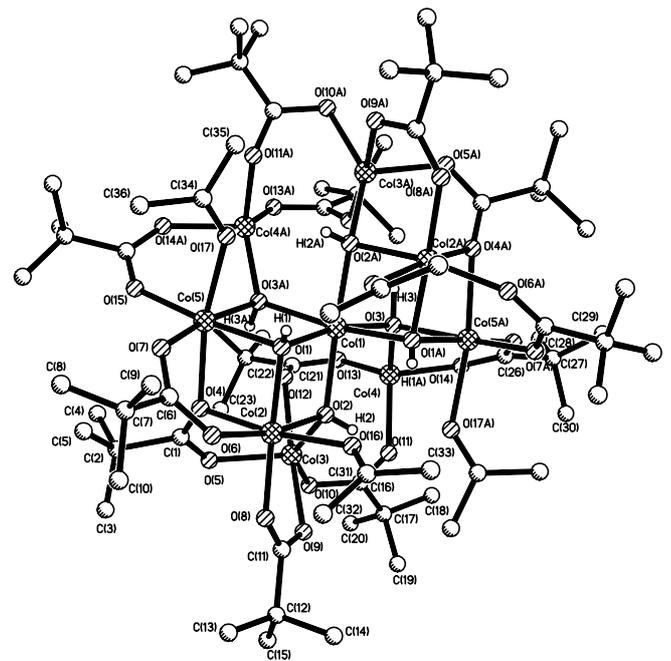


Рис. 5. Строение девятиядерного кластера $\text{Co}_9(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_7\text{-OOCMe}_3)_{12}(\text{OCMe}_2)_4$ (12) по данным РСА

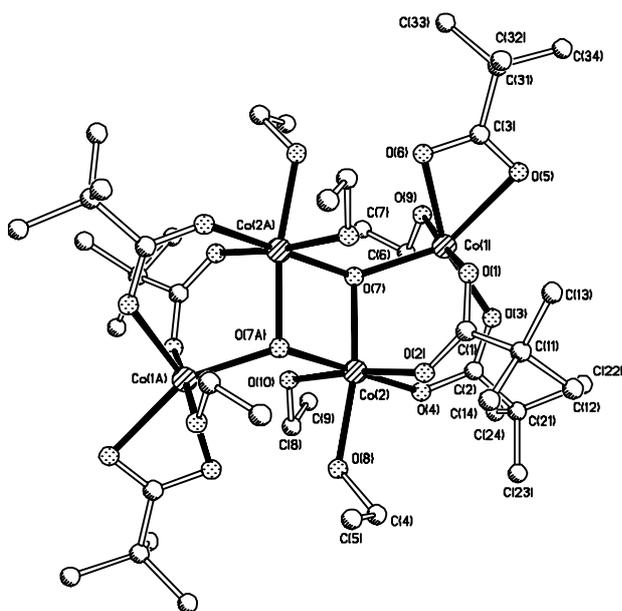
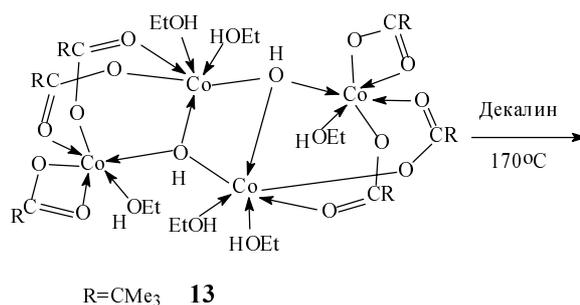


Рис. 6. Строение кластера $(\eta^2\text{-OOCMe}_3)(\text{EtOH})\text{Co}(\mu\text{-OOCMe}_3)_2\text{Co}(\text{EtOH})_2$ в комплексе (13) по данным РСА

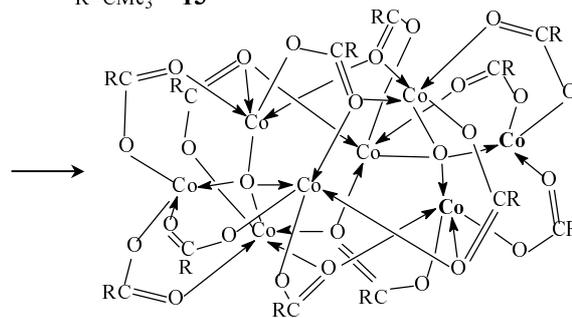
В димерных фрагментах атомы кобальта неравноценны: один координирован молекулой EtOH [$\text{Co}-\text{O}$ 2,145(3) Å] и η^2 -карбоксилатной группой [$\text{Co}-\text{O}$ 2,157(3), 2,234(3) Å], а другой — двумя молекулами этилового спирта [$\text{Co}-\text{O}$ 2,105(3)÷2,163(3) Å]. С учетом двух мостиковых карбоксилатных лигандов каждый атом кобальта оказывается в октаэдрическом окружении [$\text{Co}-\text{O}$ 2,028(3)÷2,099(3) Å]. Как и случае соединения 8, формально эта структура образована из двух треугольников $\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})$, но не отдельных, а имеющих общую сторону. Координированные молекулы спирта в 13 слабо связаны с металлоцентрами и в отсутствие растворителя легко удаляются, что приводит к разрушению кристаллов, образованию новой полимерной формы и, как результат, потере растворимости в органических растворителях.

Мы использовали свойство 13 легко отщеплять координированные молекулы этилового спирта для наращивания металлоостова кластера. Оказалось, что при нагревании в декалине (2 ч, 170 °C) 13 не только теряет все молекулы этанола, но и молекулу воды, образуя новый антиферромагнитный октаядерный комплекс $\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_6(\mu_3\text{-OOCMe}_3)_6$ (14) с выходом 75% (схема 2, рис. 7) [21, 22].

Молекула кластера 14 содержит два симметричных фрагмента $\text{Co}(\mu\text{-OOCMe}_3)_3(\mu_4\text{-O})\text{Co}_3(\mu\text{-OOCMe}_3)_3$, в которых атомы Co^{II} расположены на несвязывающих расстояниях $\text{Co}\dots\text{Co}$ [$\text{Co}(1)\dots\text{Co}(2)$ 3,057(1); $\text{Co}(1)-\text{Co}(1\text{A})$ 3,338(1); $\text{Co}(1)-\text{Co}(1\text{B})$ 3,338(1); $\text{Co}(1)-\text{Co}(1\text{C})$ 3,925(1); $\text{Co}(1)-\text{Co}(1\text{D})$ 3,295(1); $\text{Co}(1)-\text{Co}(1\text{E})$ 4,690(1) Å]. При этом каждый из двух μ_4 -мостиковых атомов кислорода является центром тетраэдра Co_4O [$\text{Co}(1)-\text{O}(1)$ 1,966(1E); $\text{Co}(2)-\text{O}(1)$ 1,984(1) Å], в котором соседние пары атомов кобальта связаны мостиковым пивалатным лигандом



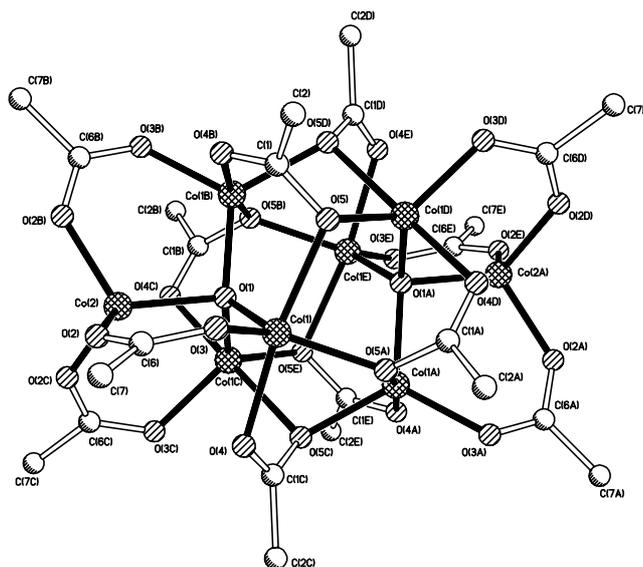
R=CMe₃ 13



14

Схема 2

[$\text{Co}(1)-\text{O}(3)$ 1,974(3); $\text{Co}(1)-\text{O}(4)$ 2,093(3); $\text{Co}(1)-\text{O}(5)$ 2,212(3); $\text{Co}(2)-\text{O}(2)$ 1,942(1) Å]. Три из них триденратно координированы за счет дополнительного связывания атома кислорода карбоксилатного лиганда с одним из атомов кобальта соседнего фрагмента [$\text{Co}-\text{O}$ 2,019(3) Å]. Именно эти шесть карбоксилатных групп «сшивают» два фрагмента $\text{Co}(\mu\text{-OOCMe}_3)_3(\mu_4\text{-O})\text{Co}_3$ в восьмиядерный кластер. Периферийные атомы $\text{Co}(2)$ и $\text{Co}(2\text{A})$, не принимающие участия в таком взаимодействии, оказываются в тетраэдрическом окружении, а остальные шесть атомов металла — в искаженном тригонально-бипирамидальном.



Обнаруженное «укрупнение» кластера **14** при термоллизе в известном приближении можно рассматривать как модель начальных стадий термически инициируемого превращения $\text{Co}(\text{OH})_2$ в CoO . Однако в отличие от атомов Co в структуре **14** каждый из атомов металла решетки CoO имеет октаэдрическое окружение. В этом контексте представляет интерес дальнейшее увеличение размеров кластера при термоллизе **14**. Неожиданно выяснилось, что обычное нагревание кластера **14** для синтеза более крупных структур неэффективно из-за высокой летучести этого соединения. Даже в отсутствие вакуума нагревание **14** в твердом виде до 200–250 °С приводит к возгонке вещества в трубку обратного холодильника без изменения структуры (кристаллографические параметры возогнаных кристаллов идентичны параметрам **14**). Вероятно, легкая летучесть кластера обусловлена компактностью молекулы, экранированной со всех сторон объемистыми *трет*-бутильными заместителями. Такое поведение кластера **14** позволяет использовать для синтеза этого комплекса непосредственно полимер **1a**. Действительно, нагревание **1a** (200–250 °С) приводит к возгонке кластера **14**, хотя и с заметно меньшим выходом (20–25%).

Полимерные пивалаты никеля также расщепляются при нагревании в углеводородных растворителях (гексане, бензоле или толуоле) в процессе перекристаллизации. Так, из гексанового экстракта **2** были выделены кристаллы девятиядерного гидроксотриметилацетата $\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_{12}(\text{HOOCMe}_3)_4$ (**15**) (рис. 8) [11, 21].

В кластере **15** четыре пары атомов никеля [расстояния $\text{Ni}\dots\text{Ni}$ в парах неэквивалентны и равны 2,826(2); 2,746(2); 2,724(2); 3,056(2) Å] расположены в виде изогнутой ленты [расстояния между соседними атомами никеля в разных парах равны 2,916(2)÷2,924(2) Å]. Девятый атом никеля связан с атомами металлов последней пары [$\text{Ni}\dots\text{Ni}$ 2 × 3,383(2) Å] за счет тридентатно координированного атома кислорода [$\text{Ni}\text{—O}$ 2,045(8)÷2,047(6) Å] и трех мостиковых карбоксилатных групп [$\text{Ni}\text{—O}$ 1,997(6)÷2,146(6) Å]. С этим атомом Ni связаны две концевые карбоксилатные группировки [$\text{Ni}\text{—O}$ 2,031(11) и 2,113(11) Å]. Каждая две пары атомов никеля образуют прямоугольники, которые

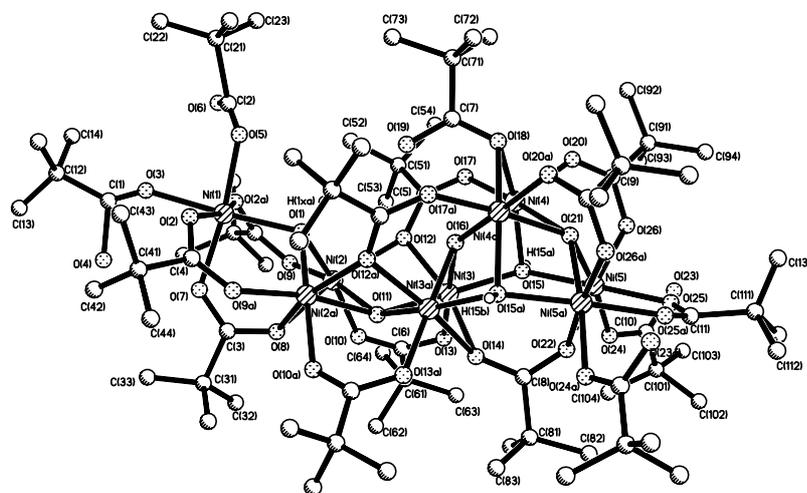


Рис. 8. Строение девятиядерного триметилацетатного кластера $\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_{12}(\text{HOOCMe}_3)_4$ (**15**) по данным РСА

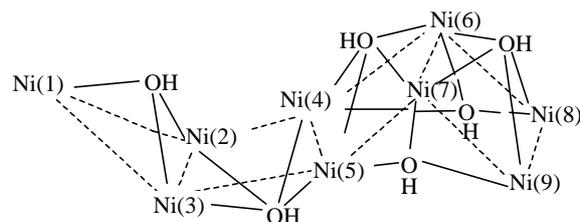


Рис. 9. Металлоостов девятиядерного комплекса (**15**)

центрированы атомами кислорода, выходящими из плоскостей Ni_4 (на 0,5151; 0,5111 и 0,6563 Å) (рис. 9).

Судя по геометрическим характеристикам этих фрагментов, пирамидальные атомы O принадлежат гидроксолигандам, как и упоминавшийся выше ($\mu_3\text{-O}$)-атом, центрирующий концевой фрагмент Ni_3 с атомами $\text{Ni}(1)$, $\text{Ni}(2)$ и $\text{Ni}(3)$. К сожалению, из-за большого числа независимых неводородных атомов позиции атомов H не удалось локализовать, что существенно осложняет определение точного состава комплекса. Однако все четыре концевые карбоксилатные группировки (кроме двух упоминавшихся имеются еще две — по одной у каждого атома никеля первой пары), вероятно, протонированы, что приводит к неэквивалентности расстояний C—O . Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектрах **15** присутствуют полосы валентных колебаний мостиковых карбоксилатных групп ($\nu_{\text{CHM}} = 1573, 1610 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{ac}} = 1369, 1425 \text{ см}^{-1}$), а также OCO -фрагментов координированной триметилацетатной кислоты с терминальной координацией ($\nu_{\text{OCO}} = 1703 \text{ см}^{-1}$) и OH -групп (3457 см^{-1}). Магнитные измерения кластера **15** показывают, что антиферромагнитный кластер содержит атомы Ni^{II} , а его эффективный магнитный момент в интервале 300–2 К падает от 2,97 до 0,89 м.Б. в расчете на один атом металла. Близость электронных спектров комплекса в растворе полярного ТГФ и в твердом состоянии указывает на сохранение структуры при переходе из твердого состояния в раствор. Следует отметить, что ИК-спектр, элементный состав и реакционная способность **15** и полимера **2** оказались очень похожи. Можно предположить, что полимер **2** содержит такие же фрагменты металлоостова в своей структуре, которые связаны между собой мостиковыми триметилацетатными или гидроксильными группами.

В случае использования этилового спирта в качестве растворителя полимеры **2** и **2a** (или девятиядерный кластер **15**) при перекристаллизации из этанола дают четырехядерный комплекс

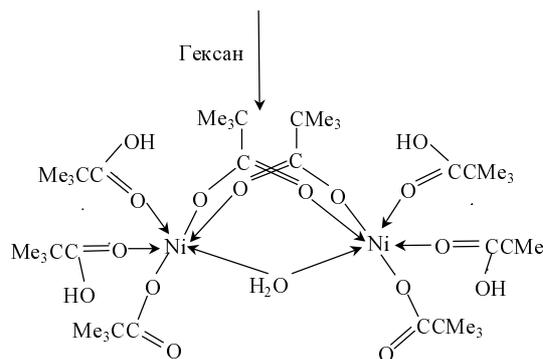
$\text{Ni}_4(\text{EtOH})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$ (**16**) с различными выходами (наиболее высокий выход 85% наблюдается при использовании **2** или **15**) [21].

По данным рентгеноструктурного исследования комплекс **16** изоструктурен кобальтсодержащему аналогу **13**. Как и в случае девятиядерного кластера **15**, в молекуле **16** все атомы никеля имеют искаженное октаэдрическое окружение и 20-электронную конфигурацию.

В свою очередь взаимодействие девятиядерного триметилацетатного комплекса **15**

с избытком пивалиновой кислоты (соотношение Ni : HOOCR = 1 : 2) приводит к образованию биядерного комплекса никеля(II) (**17**)

$Ni_2(\mu-H_2O)(\mu-OOCMe_3)_2(OOCMe_3)_2(HOOCMe_3)_4$ [Ni...Ni 3,385(2) Å] с выходом 67%, аналогичного упоминаемому производному кобальта **11** (схема 3). Отметим, что данный комплекс был получен ранее Гэрбэ-лэу Н.В. с сотр. при сплавлении ацетата никеля(II) с избытком пивалиновой кислоты с последующей перекристаллизацией полученного продукта из бензола [23].



17

Схема 3

Исследование магнитных свойств **17** показало, что комплекс обладает ферромагнитным типом спин-спиновых взаимодействий (рис. 10), в то время как его кобальтовый аналог **11** проявляет антиферромагнитный тип обменных взаимодействий (см. рис. 3).

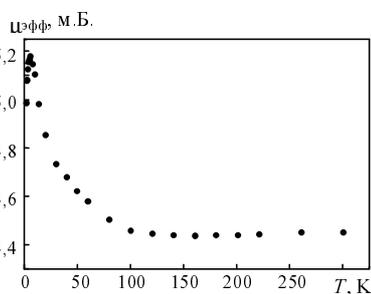


Рис. 10. Магнитное поведение комплекса **17**

В ряду триметилацетатных производных никеля(II) мы ранее получили биядерные комплексы со схожим строением металлофрагмента, но обладающие разными магнитными свойствами: антиферромагнитный комплекс (**18**)

$Ni_2(\mu-H_2O)(\mu-OOCMe_3)_2(OOCMe_3)_2(py)_2(HOOCMe_3)_2$ [Ni...Ni 3,465(2) Å; $-2J = 265 \text{ см}^{-1}$] и ферромагнитный комплекс (**19**)

$Ni_2(\mu-H_2O)(\mu-OOCMe_3)_2(OOCMe_3)_2(py)_4$ [Ni...Ni 3,513(1) Å; $2J = 17 \text{ см}^{-1}$] [24]. Таким образом, при ступенчатом замещении координированных молекул HOOCMe₃ на молекулы пиридина в ряду комплексов **17–19** дважды меняется тип спин-спинового обмена: с ферромагнитного в комплексе **17** на антиферромагнитный в комплексе **18** и снова на ферромагнитный в комплексе **19**. В случае кобальтсодержащего аналога комплекса **19**, Co₂(μ-H₂O)(py)₄(OOCMe₃)₄ (**20**), как и в случае комплекса **11**, наблюдается антиферромагнитный тип спин-спиновых обменных взаимодействий.

Подобная смена магнитного поведения в однопериодных соединениях с биядерным металлофрагментом M₂(μ-OH₂)(μ-OOCMe₃)₂ (M = Co, Ni) демонстрирует существенную зависимость магнитных свойств от природы металлоцентра, локального окружения иона металла и тонких геометрических различий в структурах комплексов. Можно полагать, что найденные зависимости магнитных переходов при варьировании состава комплексов позволят управлять свойствами такого рода соединений, изменяя лишь среду и условия, в которых они находятся.

Исследования электронных спектров в твердой фазе и растворах упомянутых полиядерных пивалатов кобальта и никеля показывают, что структуры молекул могут существенно изменяться при растворении. Этот результат свидетельствует о том, что строением и обусловленными им магнитными свойствами пивалатов можно управлять, используя свойства органических растворителей. Кроме того, отчетливо прослеживается тенденция увеличения многообразия различных форм полиядерных пивалатов при переходе от производных никеля к производным кобальта. При этом в последних зачастую существуют в одной молекуле атомы металла с различными электронными конфигурациями и разным лигандным окружением, тогда как во всех выделенных никелевых пивалатах атомы металла, как правило, имеют окружение, близкое к октаэдрическому и 20-электронную конфигурацию. Это свойство пивалатных производных никеля позволило определить позиции атомов Co^{II} и Ni^{II} в недавно синтезированном гетероядерном кластере Ni₂Co₆(μ₄-O)₂(μ₂-OOCMe₃)₆(μ₃-OOCMe₃)₆ (**21**), изоструктурном аналоге восьмиядерного кобальтового производного **14**, полученного совместным термоллизом гомоядерных соединений с четырьмя атомами кобальта и никеля, **13** и **16**. При этом модификация металлоостова кластера привела к заметному отличию магнитных

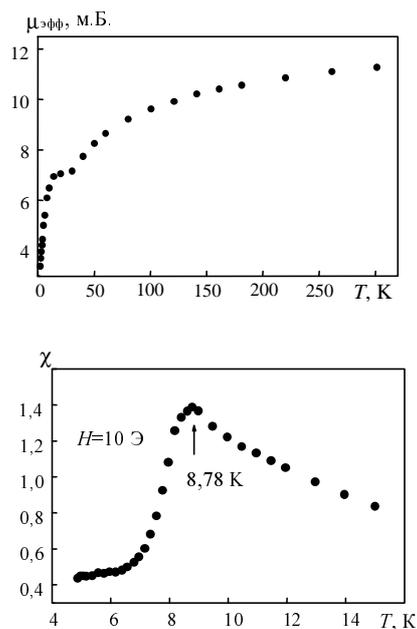


Рис. 11. Магнитные свойства гетерометаллического кластера **21**

свойств гетерометаллического кластера **21** от гомоядерного аналога **14**: так, в области температур 8–10 К у гетерометаллического кластера **21** наблюдаются ферромагнитные свойства (рис. 11) [25].

Представленная картина формирования разных полиядерных молекул с атомами кобальта и никеля из пивалатных полимеров под действием типичных органических растворителей (исключая действие N-донорных растворителей аминного типа, выступающих в этом случае в виде мощных донорных лигандов и образующих соединения, которые следует отнести к другому разделу химии карбоксилатов) демонстрирует широкие возможности довольно простого способа направленного получения молекулярных комплексов. Можно полагать, что найденные способы получения пивалатных кластеров с разным числом атомов металла в молекуле найдут применение в препаративной практике для синтеза удобных исходных реагентов с высокоспиновыми атомами переходных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-03-32453, 02-03-33075, 04-03-32880, 04-03-32883) целевой программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» (секция «Молекулярный дизайн магнитоактивных веществ и материалов»), INTAS (№ 03-51-4532).

ЛИТЕРАТУРА

1. Volkmer D., Horstmann A., Grisear K. e. a. *Inorg. Chem.*, 1996, v. 35, № 5, p. 1132.
2. Koga T., Furutachi H., Nakamura T. e. a. *Ibid.*, 1998, v. 37, № 5, p. 989.
3. Uozumi S., Furutachi H., Ohba M. e. a. *Ibid.*, 1998, v. 37, № 24, p. 6281.
4. Yamaguchi K., Koshino S., Akagi F. e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, v. 119, № 24, p. 5752.
5. Konrad M., Meyer F., Jacobi A. e. a. *Inorg. Chem.*, 1999, v. 38, № 20, p. 4559.
6. Еременко И.Л., Неведов С.Е., Сидоров А.А., Мусеев И.И. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, № 3, с. 409.
7. Порай-Кошиц М.А., Анцышклина А.С. *Докл. АН СССР*, 1962, т. 146, с. 1102.
8. Гифейсман Т.Ш., Дворкин А.А., Тимко Г.А. и др. *Изв. АН Молдав. ССР, Сер. физ.-техн. и матем. наук*, 1985, т. 2, с. 2345.
9. Catterick J., Hursthouse M.B., Thornton P., Welch A.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, p. 223.
10. Davies J.E., Rivera A.V., Sheldrick G.M. *Acta Cryst.*, 1977, B33, p. 156.
11. Сидоров А.А., Данилов П.В., Неведов С.Е. и др. *Ж. неорган. химии*, 1998, т. 43, № 6, с. 930.
12. Голубничая М.А., Сидоров А.А., Фомина И.Г. и др. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1999, № 9, с. 1773.
13. Brechin E.K., Cadore O., Caneschi A., Cadion C. *Chem. Commun.*, 2002, p. 1880.
14. Taft K.T., Delfs C.D., Foler S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, v. 116, p. 823.
15. Benelli C., Parsons S., Solan G.A., Winpenny E.P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, v. 35, p. 1825.
16. Анцышклина А.С., Чырачев Ф.М., Порай-Кошиц М.А. *Коорд. химия*, 1989, т. 15, № 8, с. 1078.
17. Малков А.Е., Михайлова Т.Б., Александров Г.Г. и др. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2001, № 12, с. 2370.
18. Baikie A. R. E., Howes A. J., Hursthouse M. B. e. a. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, p. 1587.
19. Гэрбэлэу Н.В., Бацанов А.С., Тимко Г.А. и др. *Докл. АН СССР*, 1987, т. 294, с. 878.
20. Михайлова Т. Б., Пахмутова Е. В., Малков А. Е. и др. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2002, № 10, с. 1994.
21. Сидоров А.А., Фомина И.Г., Талисманов С.С. и др. *Коорд. химия*, 2001, т. 27, № 8, с. 584.
22. Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г. и др. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2000, № 5, с. 960.
23. Гэрбэлэу Н.В., Тимко Г.А., Стручков Ю.Т. и др. *Тез. докл. XVIII Чугаевского совещ. по химии координационных соединений*, Москва, 1996, с. 38.
24. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. e. a. *Inorg. Chem.*, 1999, v. 38, p. 3764.
25. Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г. и др. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2000, № 5, с. 960.