

На правах рукописи



Зорина Екатерина Николаевна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II})
С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.01 – Неорганическая химия

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

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук
Кискин Михаил Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Чижевский Игорь Тимофеевич
заведующий лабораторией металлокарборанов
переходных металлов,
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

доктор химических наук,
Горбунова Юлия Германовна
заведующий сектором химии
металлокомплексных супрамолекулярных
систем, Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «28» ноября 2012 года в 11 часов на заседа-
нии диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1,
г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «26» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Исследования в области синтеза и физико-химических свойств координационных соединений переходных металлов с карбоксилатными лигандами обусловлены перспективами практического использования этих соединений в области катализа, при разработке оптических и сорбционных материалов. Нарботки в области химического дизайна полиядерных соединений позволяют направленно варьировать строение выделяемых веществ, что напрямую сказывается на свойствах исследуемых объектов. В рамках данных подходов первоочередной задачей является выбор мостиковых карбоксилатсодержащих лигандов, которые способны связывать два и более атомов металла, при этом геометрия лиганда и взаимное расположение донорных центров, участвующих в связывании металлоцентров, играют определяющую роль. Особую нишу в этой области химии занимают координационные соединения поликарбоновых кислот, например, дикарбоновых, поскольку это, как правило, комплексы полимерного строения, которые могут найти применение в качестве компонентов оптических, магнитных и сорбционных материалов.

Одним из перспективных объектов исследования являются малоновые кислоты, анионы которых могут выполнять функцию хелатирующих или мостиковых лигандов, что открывает возможности для синтеза широкого спектра координационных соединений: от моно- и полиядерных до полимерных систем каркасного строения. Управлять строением целевого продукта можно посредством заместителей при атоме углерода, связывающаюм карбоксильные группы, например, с помощью увеличения объема радикала, что создаст стерические затруднения, или же использовать новые донорные группы для повышения дентатности исследуемого лиганда. Анионы малоновых кислот, подобно монокарбоновым кислотам, могут выполнять функцию «проводников» взаимодействий между парамагнитными центрами. Сочетание «проводимости» карбоксильных групп и возможности построения полиядерных соединений делает эти объекты перспективными для получения магнитоактивных соединений, которые как сами по себе могут проявлять ферри-, ферро- или антиферромагнитные свойства, так и служить структурными блоками для дальнейшего дизайна магнитных систем. Некоторые малонатные комплексы переходных металлов представляют интерес как прекурсоры для получения оксидных материалов, а также в качестве антибактериальных и противогрибковых препаратов.

Цель работы. Разработка методов синтеза полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов 3d-элементов (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} и Cu^{II}) с анионами замещённых малоновых кислот. Исследование строения, магнитных свойств и термического поведения полученных соединений.

Задачи работы. В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез и получение монокристаллов малонатных комплексов 3d-металлов (Co^{II} , Ni^{II} и Zn^{II}) с атомами щелочных и щелочноземельных металлов. Исследование влияния заместителя в малоновых кислотах и условий кристаллизации на строение получаемых соединений.

2. Синтез и получение монокристаллов малонатных гетерометаллических комплексов $\{Cu^{II}-M^{II}\}$ ($M^{II} = Co, Ni$) и $\{Cu^{II}-Cd\}$. Исследование влияния природы гетерометалла на строение получаемых соединений.

3. Исследование строения и свойств полученных комплексов методами рентгеноструктурного анализа (РСА), спектроскопии ИК и ЭПР, магнетохимии, а также исследование термического поведения. Анализ полученных данных.

Научная новизна.

Установлено, что атомы никеля(II) и кобальта(II) с анионами замещённых малоновых кислот в водных растворах, этаноле и ацетонитриле образуют полиядерные гидроксокарбоксилатные комплексы, в которых структурный металлсодержащий блок представляет собой симметричный 36-ядерный анион $[M^{II}_{36}(H_2O-\kappa O)_{12}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_4-HDMM-\kappa^2 O, O')_2(\mu_4-DMM-\kappa^2 O, O')_{22}(\mu_4-DMM)_6]^{6-}$ или $[M^{II}_{36}(H_2O-\kappa O)_{12}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_4-DMM-\kappa^2 O, O')_{24}(\mu_4-DMM)_6]^{8-}$, а в качестве противоионов выступают атомы щелочных металлов или катион тетрабутиламмония. Структурное разнообразие диметилмалонатных комплексов кобальта(II) и никеля(II) включает в себя устойчивые гидроксокомплексы, которые не описаны для известных и вновь полученных малонатов с атомами меди(II), цинка(II) и оксованадия(IV).

Обнаружена способность 36-ядерных анионов захватывать во внутреннюю полость атомы щелочных металлов (Na и K) в акватированной форме.

Выделены новые соединения, в которых реализуется включение атомов щелочных металлов ($M^I = Li, Na, K$) в шестичленный хелатный цикл, образованный дианионом диметилмалоновой кислоты. Такая координация дианионов кислоты атомами *s*-металлов необычна при одновременном присутствии в соединениях атомов кобальта(II), которые в свою очередь связывают моно-, бис- и трисхелатные фрагменты $M^I(DMM)_x$ в полимерные структуры.

Показано, что при действии нитратов никеля(II) и кобальта(II) на диметилмалонатный комплекс полимерного строения $[K_8Cu_4(H_2O)_8(DMM)_8]_n$ происходит частичное замещение атомов калия на атомы никеля(II) и кобальта(II) с образованием соединений слоистого $[K_2NiCu_2(H_2O-\kappa O)_5(\mu-H_2O)_4(\mu_3-DMM-\kappa^2 O, O')_2(\mu-DMM-\kappa^2 O, O')_2]_n$ и каркасного строения $[K_4Co_3Cu_4(H_2O-\kappa O)_{10}(\mu-H_2O)_6(\mu_3-OH)_2(\mu_3-DMM-\kappa^2 O, O')_6(\mu-DMM-\kappa^2 O, O')_2]_n$. Действие сульфата кадмия(II) на $[K_8Cu_4(H_2O)_8(DMM)_8]_n$ приводит к полному замещению атомов калия на атомы кадмия(II) с образованием 1D-полимера $[CdCu(H_2O-\kappa O)_4(\mu-DMM-\kappa^2 O, O')_2]_n$. Обнаружено, что бисхелатный структурный фрагмент $\{Cu(DMM)_2\}^{2-}$ выполняет функцию «строительного блока» при формировании выделенных гетерометаллических соединений полимерного строения.

Установлено, что введение атомов бария(II) в систему $M^{II}-DMM^{2-}$ ($M^{II} = Co$ или Zn) приводит к формированию цеолитоподобных структур $[BaM^{II}(H_2O-\kappa O)_3(\mu-H_2O)_2(\mu_3-DMM-\kappa^2 O, O')(DMM-\kappa^2 O, O')]_n$ ($M^{II} = Co$ или Zn).

Практическая значимость. Разработаны методики получения новых комплексов 3d-металлов с анионами замещённых малоновых кислот. Найден способ синтеза стехиометрических соединений, сочетающих в своем составе атомы меди(II) с атомами 3d-металлов и калия, атомы меди(II) и кадмия(II), а также атомы кобальта(II) и ни-

келя(II) с атомами щелочных металлов, атомы кобальта(II) и цинка(II) с атомами бария. Полученные соединения могут служить основой для синтеза новых гетерометаллических продуктов и получения оксидных материалов при их термолизе.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработка методов синтеза гомо- и гетероядерных комплексов 3d-металлов (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II}) с анионами замещённых малоновых кислот (25 новых координационных соединений);
2. Анализ особенностей строения молекул комплексов и кристаллических упаковок;
3. Результаты физико-химических исследований выделенных соединений.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА, обработка полученных результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на Ежегодной конференции-конкурсе ИОНХ РАН (г. Москва, 2010 г.), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Суздаль, 2011 г.), VIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2011 г.), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (г. Новосибирск, 2012 г.), VI Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Ростов-на-Дону, 2012 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства образования и науки РФ, Президиума РАН.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях (рекомендуемых к опубликованию ВАК) и тезисах 5 докладов на Российских и Международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка использованной литературы. Материал изложен на 156 страницах текста и содержит 76 рисунков, 11 схем и 28 таблиц. Список использованной литературы включает 145 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведены данные об апробации материалов диссертационной работы.

1. Литературный обзор

Эта глава посвящена гомо- и гетероядерным соединениям малоновой кислоты и её замещённых аналогов с атомами 3d-металлов ($\text{Co}^{\text{II,III}}$, Ni^{II} и Zn^{II}). Малоновая кислота является дикарбоновой кислотой, анионы которой могут проявлять большую, по сравнению с монокарбоновыми кислотами, дентатность (до 6), а также способны образовывать кислые соли. Способность малонат-анионов выполнять мостиковую

функцию делает возможным образование соединений полимерного строения – цепочечных, слоистых и каркасных. Кроме того, малонаты успешно сочетают с различными N-донорными лигандами, увеличивая тем самым разнообразие получаемых координационных соединений.

2. Экспериментальная часть

Представлены методики синтеза 25 новых соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, приведены результаты их элементного анализа¹ и ИК-спектроскопии, а также описаны приборы, используемые для выполнения рентгеноструктурного анализа² и спектроскопии ЭПР³, изучения магнитных⁴ свойств и термического поведения⁵ полученных соединений.

3. Обсуждение результатов

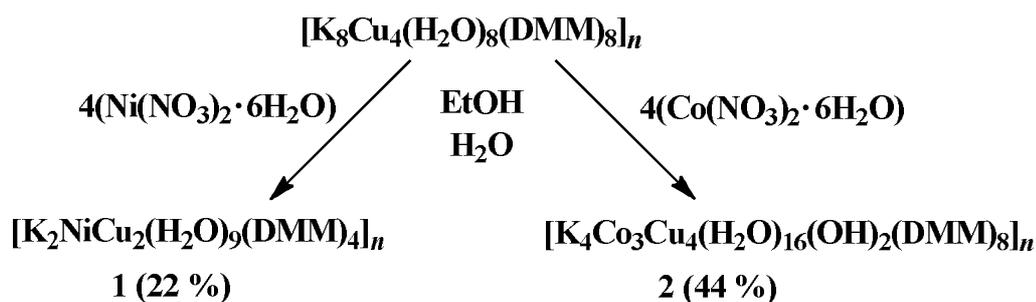
В качестве карбоксилатных лигандов при синтезе новых комплексов были использованы диметилмалоновая (H₂DMM), циклобутан-1,1-дикарбоновая (H₂CBDC) и диэтилмалоновая (H₂DEtM) кислоты.

3.1 Диметилмалонатные гетерометаллические комплексы {K-Ni^{II}-Cu^{II}}, {K-Co^{II}-Cu^{II}} и {Cd^{II}-Cu^{II}}

В нашей лаборатории ранее был получен диметилмалонатный комплекс полимерного строения, имеющий состав [K₈Cu₄(H₂O)₈(DMM)₈]_n, который уже проявил себя в качестве хорошего исходного для получения гетерометаллических соединений за счёт замещения атомов калия [1].

Опираясь на эти результаты, мы синтезировали гетерометаллические соединения, в которых атомы меди(II) сочетаются с парамагнитными металлоцентрами Ni^{II} и Co^{II} (схема 1).

Схема 1



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

² Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. Александровым Г.Г., к.х.н. Кискиным М.А. и к.х.н. Лермонтовым А.С. в ИОНХ РАН (г. Москва).

³ Исследования ЭПР выполнены д.х.н. Мининым В.В. и к.х.н. Ефимовым Н.Н. в ИОНХ РАН (г. Москва).

⁴ Магнетохимические исследования выполнены к.х.н. Богомяковым А.С. в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск) и к.х.н. Ефимовым Н.Н. в ИОНХ РАН (г. Москва). Интерпретация магнитных свойств соединений **4** и **5** выполнена к.ф.-м.н. Мироновым В.С. (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН).

⁵ ТГА и ДСК исследования проводились д.х.н. Доброхотовой Ж.В. в ИОНХ РАН (г. Москва).

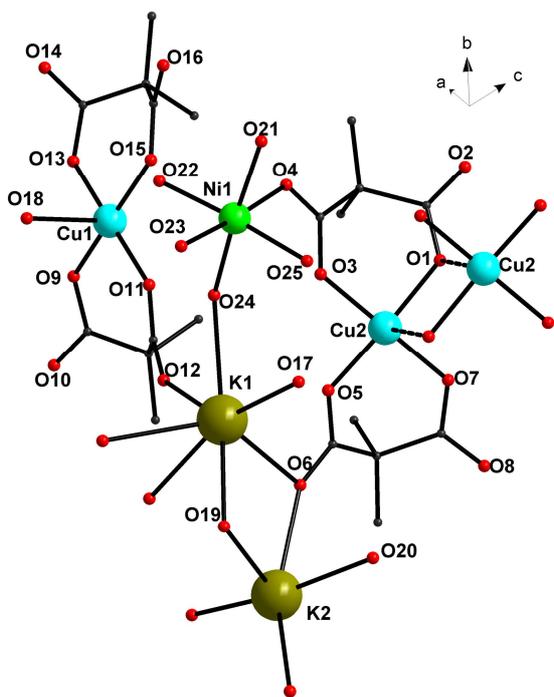


Рисунок 1 – Фрагмент структуры соединения **1** (атомы водорода не показаны)

Å). Все атомы меди(II) имеют тетрагонально-пирамидальное окружение, аксиальную позицию в котором занимает молекула воды (Cu-O 2.269(3)-2.290(3) Å).

В кристаллах комплекса **1** биядерные фрагменты {K(1)-K(2)} связаны с двумя атомами никеля(II) мостиковыми молекулами воды, образуя никель-калиевые цепи

(K-O 2.6853(18)-2.8876(16)

Å). Координационное окружение никеля(II) достраивается до октаэдрического мостиковым атомом

кислорода дианиона диметилмалоновой кислоты и тремя молекулами воды

(Ni-O(DMM) 2.0615(13) Å, Ni-O(H₂O) 2.0191(15)-2.0755(13) Å).

Никель-калиевые цепи связаны с бисхелатными фрагментами меди(II) через атомы

кислорода анионов кислоты и мостиковых молекул воды, образуя слоистую структуру.

В комплексе **2** также можно выделить зигзагообразные цепи {K-Co(2)}_n, в которых атомы кобальта(II) связаны с фрагментами {K(1)-K(2)} мостиковыми молекулами воды (K-O 2.791(4)-2.912(3) Å).

Атомы кобальта(II) находятся в искажённом октаэдрическом окружении, сформированном мостиковыми атомами кислорода диа-

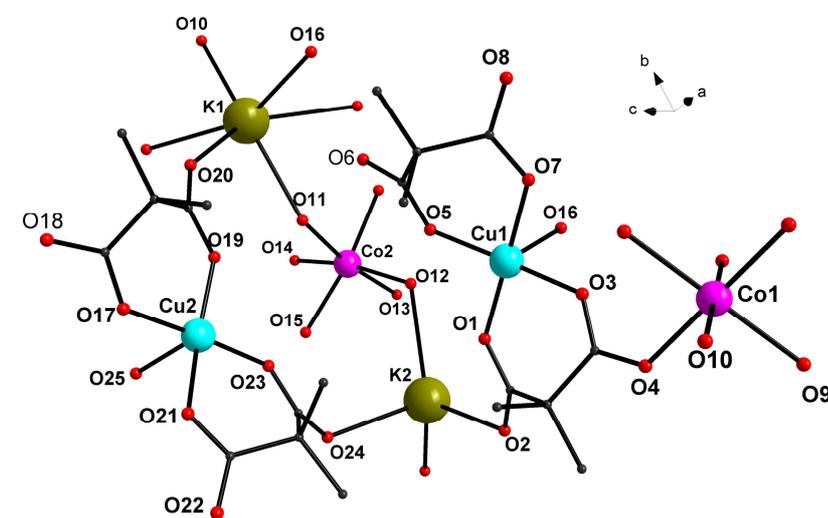


Рисунок 2 – Фрагмент структуры соединения **2** (атомы водорода не показаны)

ты и мостиковых молекул воды, образуя слоистую структуру.

В комплексе **2** также можно выделить зигзагообразные цепи {K-Co(2)}_n, в которых атомы кобальта(II) связаны с фрагментами {K(1)-K(2)} мостиковыми молекулами воды (K-O 2.791(4)-2.912(3) Å). Атомы кобальта(II) находятся в искажённом октаэдрическом окружении, сформированном мостиковыми атомами кислорода диа-

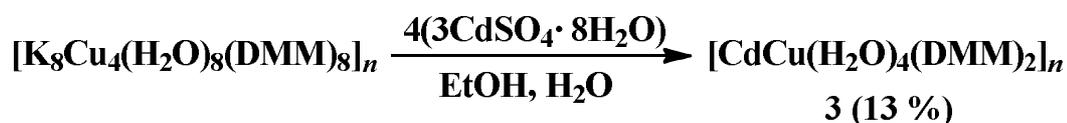
Действием нитратов никеля(II) и кобальта(II) на водно-этанольный раствор [K₈Cu₄(H₂O)₈(DMM)₈]_n получены соединения [K₂NiCu₂(H₂O-κO)₅(μ-H₂O)₄(μ₃-DMM-κ²O,O')₂(μ-DMM-κ²O,O')₂]_n (**1**) и [K₄Co₃Cu₄(H₂O-κO)₁₀(μ-H₂O)₆(μ₃-OH)₂(μ₃-DMM-κ²O,O')₆(μ-DMM-κ²O,O')₂]_n (**2**), являющиеся продуктами частичного замещения атомов калия в исходном комплексе на атомы никеля(II) или кобальта(II) соответственно.

Соединение **1** имеет слоистую структуру (рис. 1), а соединение **2** – каркасную (рис. 2). В обоих комплексах атомы меди(II) образуют бисхелатные дианионные фрагменты {Cu(DMM)₂}²⁻, в которых с металлоцентром связаны четыре атома кислорода двух хелатирующих анионов диметилмалоновой кислоты (Cu-O 1.9021(13)-1.963(3)

нионов кислоты и молекул воды (Co-O(DMM) 2.074(3)-2.101(3) Å, Co-O(H₂O) 2.049(3)-2.181(3) Å). Цепи {K-Co(2)}_n связываются в 2D-слои бисхелатными фрагментами {Cu(1)(DMM)₂}²⁻, а блоки {Cu(2)(DMM)₂}²⁻ объединяют отдельные слои в каркасную структуру за счет связывания μ₃,κ²-диметилмалонат-анионом атомов K(1) соседних слоёв.

Взаимодействие водно-этанольного раствора соединения [K₈Cu₄(H₂O)₈(DMM)₈]_n и сульфата кадмия(II) (Cu^{II}:Cd^{II} = 1:4) приводит к образованию Cd^{II}-Cu^{II}-комплекса цепочечного строения [CdCu(H₂O-κO)₄(μ-DMM-κ²O,O')₂]_n (3) (схема 2), где в отличие от соединений 1 и 2, наблюдается полное замещение атомов калия на атомы переходного металла.

Схема 2



В соединении 3 сохраняется исходный бисхелатный фрагмент {Cu(DMM)₂}²⁻ (Cu-O 1.898(3)-1.931(3) Å) (рис. 3). Оба дианиона кислоты проявляют μ,κ²-тип координации, связывая моноядерный фрагмент меди(II) с атомом кадмия(II) в полимерную цепь (Cd-O 2.279(3)-2.286(3) Å, Cu^{II}...Cd^{II} 4.652 Å). Окружение атомов кадмия(II) достраивается до искаженного октаэдрического четырьмя координированными молекулами воды (Cd-O 2.315(3)-2.371(3) Å).

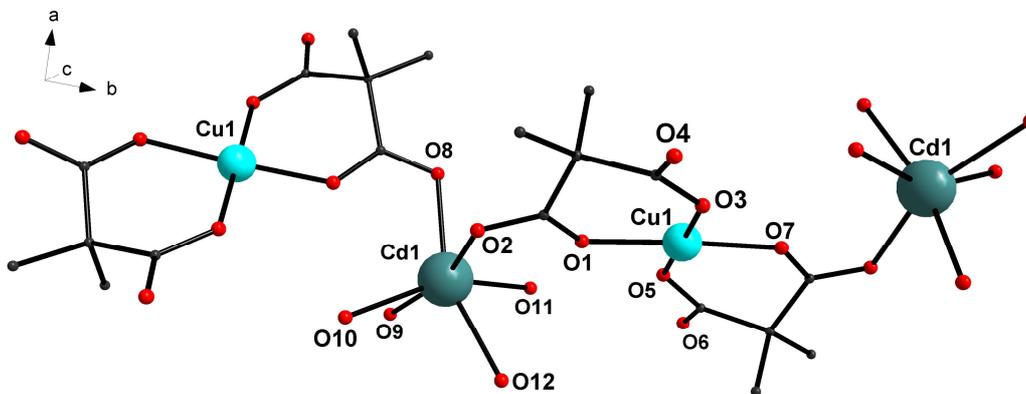


Рисунок 3 – Фрагмент полимерной цепочки соединения 3 (атомы водорода не показаны)

3.2 Комплексы Co^{II}, Ni^{II} и Zn^{II} с катионами щелочных металлов и тетрабутиламмония с анионами диметилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот

Выше было показано, что соединение [K₈Cu₄(H₂O)₈(DMM)₈]_n может быть использовано в качестве исходного вещества в синтезе комплексов полимерного строения, в которых могут сочетаться атомы различных переходных металлов. В рамках реализации этого метода, расширения его возможностей и поиска новых сочетаний

При перекристаллизации осадка, полученного взаимодействием $\{Co(piv)_2\}$ с диметилмалонатом калия, из разбавленного водного раствора на воздухе образуется смесь комплексов **4** и **5** (рисунки 4 и 5). Уменьшение объёма растворителя приводит к кристаллизации **4**. Кипячение суспензии осадка в этаноле в течение 90 минут позволило выделить кристаллы **5** в виде индивидуального вещества. Дальнейшие исследования показали, что замена пивалата кобальта(II) на ацетат также ведёт к образованию **5**.

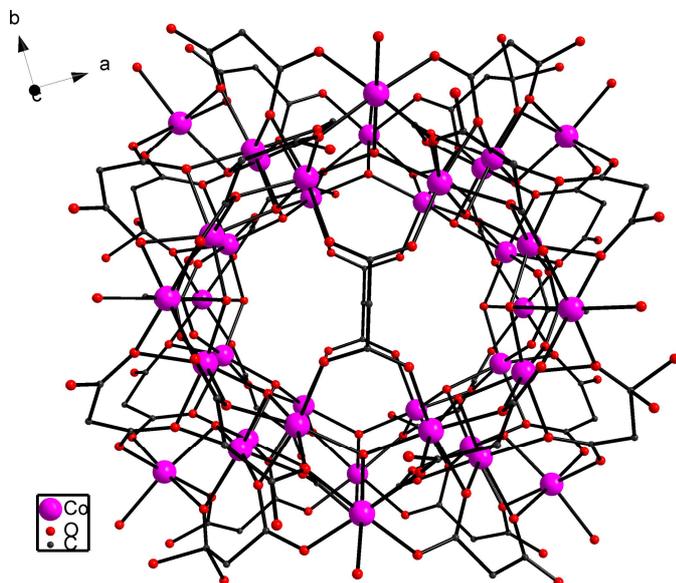


Рисунок 5 – Строение аниона $\{Co_{36}\}$ в соединении **5** (метильные группы и атомы водорода не показаны)

Двенадцать внешних атомов лежат в вершинах почти неискаженного кубооктаэдра (рис. 6), в который вложен внутренний полиэдр – сильно искаженный ромбокубооктаэдр, 24 вершины которого образованы оставшимися 24 атомами кобальта(II) (внешние атомы отмечены крестиком).

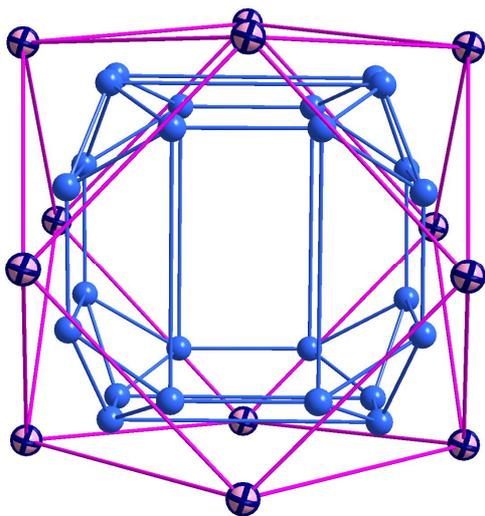


Рисунок 6 – Строение металлоостова соединения **5**

Связывание атомов кобальта(II) внутреннего фрагмента металлоостова между собой удобно продемонстрировать, разбив металлоостов на треугольные фрагменты (рис.8).

Можно выделить два типа таких фрагментов: первый тип – 8 практически равносторонних треугольников (со стороной 3.11(2)-3.17(2) Å), которые также являются треугольными гранями ромбокубоок-

таэдра (рис. 8). Второй тип – 12 треугольников, близких к равнобедренным (3.56(2)-3.59(2) Å, 2.99(2)-3.05(2) Å) (рис. 8). Все три атома кобальта(II), формирующие треугольники первого типа, в тоже время являются вершинами треугольников второго типа.

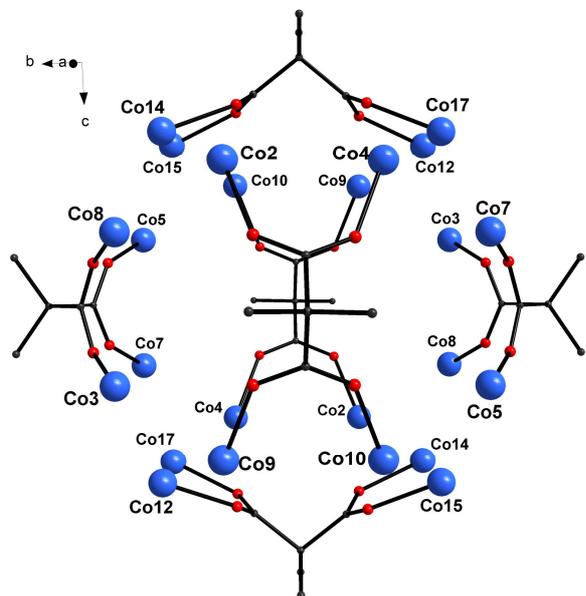


Рисунок 7 – Связывание внутренних атомов кобальта(II) μ_4 -дианионами в комплексе **5** (атомы водорода не показаны)

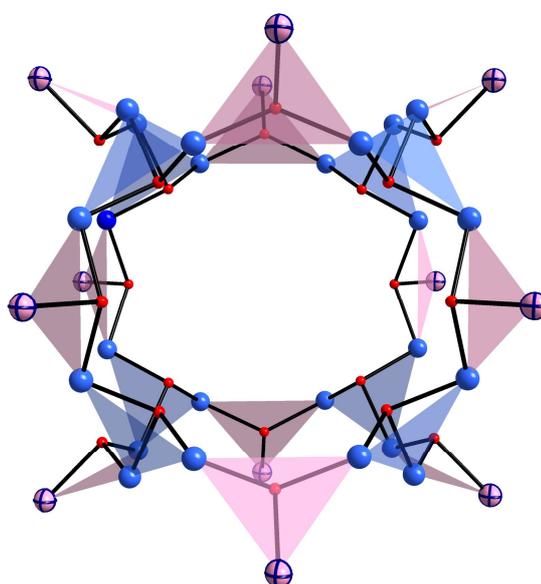


Рисунок 8 – Каркас, сформированный треугольными фрагментами кобальта(II) в комплексе **5**

На рисунке 9 изображен фрагмент из трёх внутренних атомов кобальта(II), образующих треугольник первого типа, и шести анионов диметилмалоновой кислоты. К каждому атому кобальта(II) координирован один μ_4 -анион кислоты и два μ_4, κ^2 -аниона. Три атома кобальта(II) связаны между собой атомом кислорода μ_3 -ОН-группы. Восемь треугольников первого типа, попарно соединяясь друг с другом двумя дианионами кислоты и гидроксомостиками, образуют в структуре 36-ядерного гексааниона внутренний ромбокубооктаэдр. Внутренние атомы кобальта(II) связаны с внешними через атомы кислорода дианионов кислоты, участвующих в образовании хелатного цикла, и гидроксомостика. Все 24 внутренних атома кобальта(II) находятся в одинаковом лигандном окружении. Окружение внешних атомов сформировано анионами кислоты, а также мостиковыми и монодентатно связанными молекулами воды.

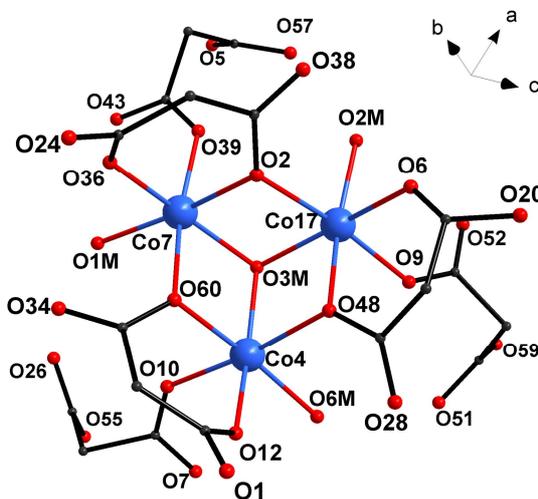


Рисунок 9 – Треугольник из внутренних атомов кобальта(II) с координационным окружением в комплексе **5** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

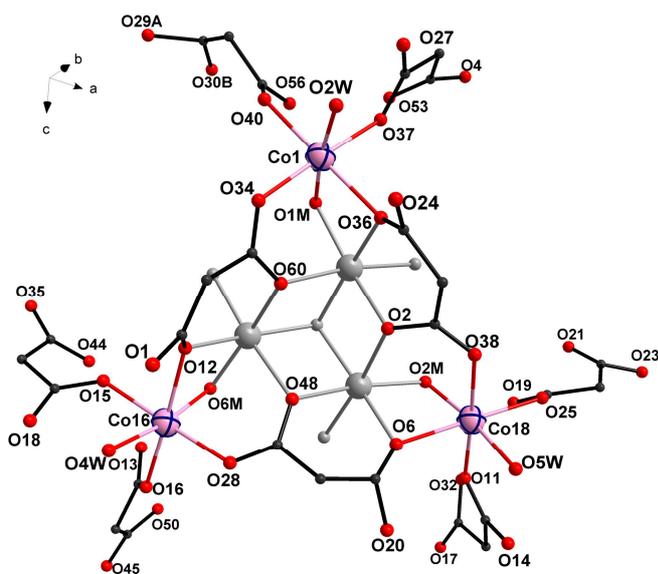


Рисунок 10 – Способ связывания треугольника из внешних атомов кобальта(II) с атомами внутреннего полиэдра в соединении **5** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

Внешние атомы кобальта(II) металлоостова соединения **5**, являясь вершинами треугольников второго типа, образуют треугольные фрагменты третьего типа (рис. 10), в которых атомы металлов попарно связаны дианионами диметилмалоновой кислоты. Следует еще раз подчеркнуть, что выделение при анализе геометрии 36-ядерных анионов внешнего и внутреннего полиэдров сделано только для удобства описания структуры, эти полиэдры не существуют сами по себе и входят в единый металлоостов.

В треугольниках первого типа μ_3 -мостиковые OH-группы направлены внутрь полости сферического 36-ядерного аниона молекулы. Анализ расстояний показал, что только атомы водорода OH-групп треугольников второго типа образуют бифуркатную водородную связь с атомами кислорода μ_4 -мостиковых дикарбоксилатных анионов (3.20-3.32 Å).

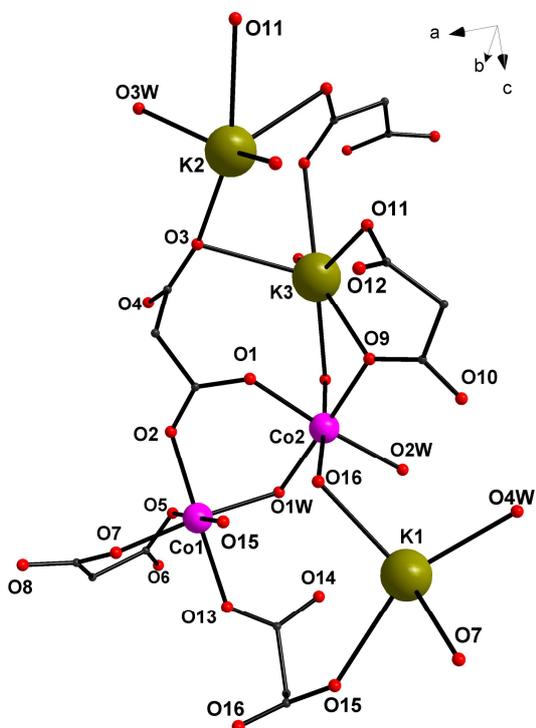
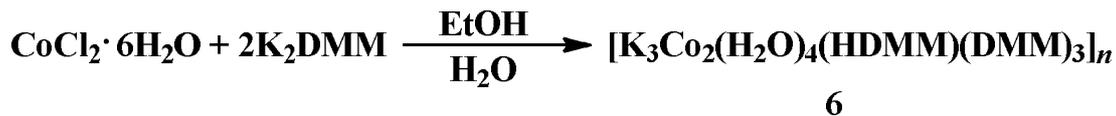


Рисунок 11 – Фрагмент структуры соединения **6** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

Атомы калия занимают в соединении **5** три структурно неэквивалентных позиции. Атомы K(1) и K(3) связаны только с одним 36-ядерным гексаанионом, а атомы K(2), координируя атомы кислорода дианионов диметилмалоновой кислоты, связывают в кристалле 36-ядерные фрагменты между собой (K-O(DMM) 2.652(8)-2.914(1) Å, K-O(H₂O) 2.692(1)-3.088(1) Å).

При использовании в качестве исходной соли хлорида кобальта(II) в условиях синтеза соединения **5** (схема 4) удалось получить комплекс каркасного строения [K₃Co₂(H₂O-κO)(μ-H₂O)₃(μ₃-HDMM)(μ₆-DMM)(μ₅-DMM-κ²O,O³)(μ₄-DMM)]_n (**6**), в котором наблюдается необычная координация диметилмалонат-аниона на атомах калия.

Схема 4



В соединении **6** (как и в **4**) можно выделить кобальтовые цепи, в которых каждый атом металла координирует по четыре диметилмалонат-аниона (Co-O 2.027(2)-2.140(2) Å) (рис. 11). С атомом Co(1) μ_5, κ^2 -диметилмалонат-анион образует шестичленный хелатный цикл, тогда как атом Co(2) связан только с мостиковыми атомами кислорода дианионов кислоты. Окружение атомов кобальта(II) достраивается до октаэдрического мостиковыми молекулами воды, одна из которых соединяет Co(1) и Co(2) между собой (Co-O 2.104(2)-2.118(2) Å).

Кобальтовые цепи связываются с атомами K(2) и K(3) через атомы кислорода дианионов кислоты, участвующих в образовании хелатного цикла, и мостиковые атомы кислорода дианионов, образуя слой.

В комплексе **6** атомы K(3) образуют с одним μ_3 - и двумя μ_6 -дианионами шестичленный хелатный цикл (K-O 2.623(2)-2.944(2) Å) (рис. 12). Также в соединении **6** один диметилмалонат-анион проявляет бисбидентатный тип координации, связывая два атома K(3) между собой. В 3D-структуру слои соединяют мостиковые молекулы воды, координированные к атомам K(1) (K-O 2.776(3)-2.944(2) Å).

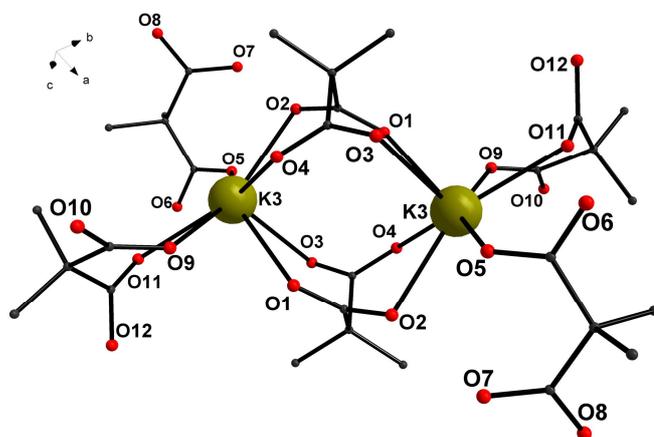


Рисунок 12 – Лигандное окружение атомов K(3) в комплексе **6** (атомы водорода не показаны)

Система $\text{M}^{\text{I}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{DMM}$ (где M^{I} – щелочной металл) оказалась весьма чувствительной к исходной соли кобальта(II). Для систем Li-Co^{II} и Na-Co^{II} варьирование исходного карбоксилата кобальта(II) также приводит к образованию разных соединений.

При действии $\{\text{Co}(\text{piv})_2\}$ на диметилмалонат лития Li_2DMM был получен 36-ядерный комплекс $\{\text{Li-Co}^{\text{II}}\}$, строение которого полностью расшифровать не удалось ввиду большого количества варьируемых параметров и относительно небольшого количества экспериментально измеренных отражений. По этой причине объективная локализация легких атомов лития оказалась существенно затруднена, хотя 36-ядерный кобальт-карбоксилатный фрагмент был выявлен и позиции более тяжелых атомов были уточнены.

Взаимодействие $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с диметилмалонатом лития в этаноле ($t = 50\text{ }^\circ\text{C}$) ведёт к образованию осадка, перекристаллизация которого из воды позволила выде-

лить соединение слоистого строения $[\text{Li}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-DMM})_2]_n$ (7) (схема 5).

Схема 5

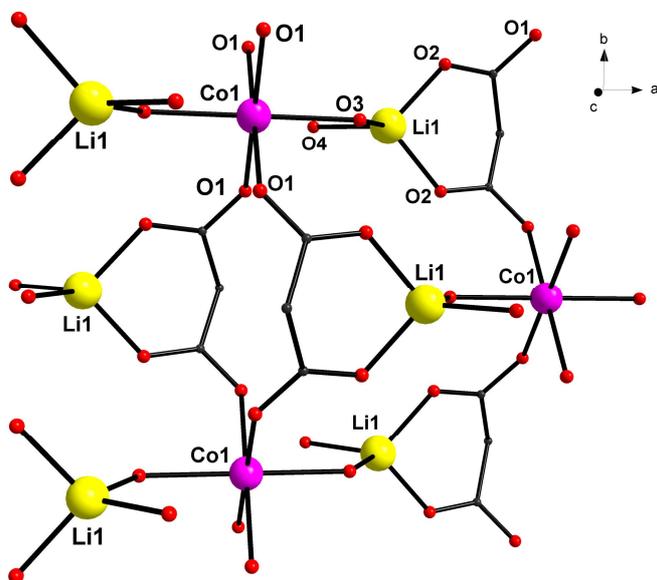
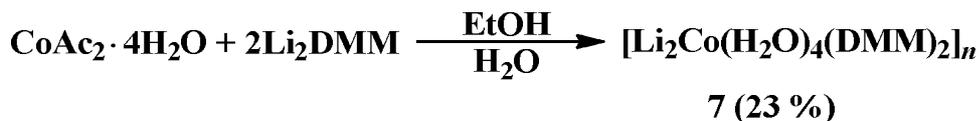


Рисунок 13 – Фрагмент слоя соединения 7 (атомы водорода и метильные группы не показаны)

Каждый дианион диметилмалоновой кислоты в 7 образует шестичленный хелатный цикл с атомом лития

(Li–O 1.897(3) Å) (рис. 13). Описанные в литературе комплексы, в которых малонатный лиганд замыкает шестичленный хелатный цикл с атомами лития, являются исключительно гомометаллическими [3].

Атомы кобальта(II) координируют четыре не участвующих в образовании хелатного цикла с литием атома кислорода μ_3 -диметилмалонатных анионов (Co–O 2.072(2) Å) четырех соседних

литий-содержащих фрагментов, связываясь попарно в полимерные цепи.

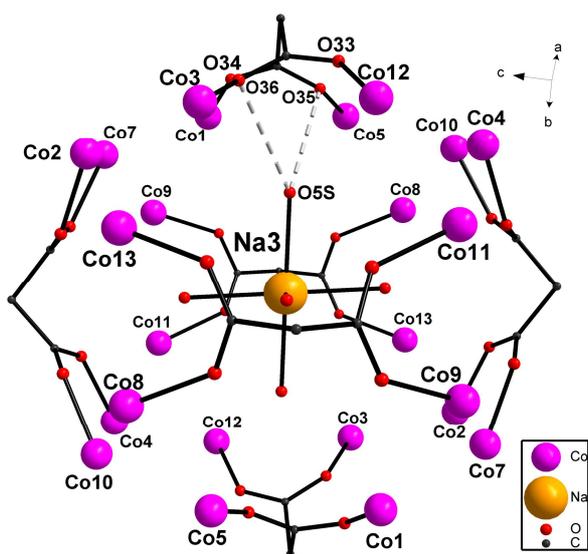


Рисунок 14 – Атом Na(3) с окружением и μ_4 -DMM²⁻-анионы в 8 (атомы водорода и метильные группы не показаны)

Каждый атом кобальта(II) достраивает свое окружение до октаэдрического атомами кислорода мостиковых молекул воды (Co–O 2.173(2) Å), связывающих его с двумя атомами лития двух соседних цепей в слой (Li–O 1.994(4) Å). Тетраэдрическое окружение атомов лития достраивается атомами кислорода координированных молекул воды (Li–O 1.919(4) Å).

При взаимодействии $\{\text{Co}(\text{piv})_2\}$ с диметилмалонатом натрия Na_2DMM в этаноле ($t = 50^\circ\text{C}$) с последующей перекристаллизацией из воды был получен островной комплекс $[\text{Na}_6\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_{26}(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_4\text{-HDMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_2(\mu_5\text{-DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_{10}(\mu_4\text{-DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_{12}(\mu_4\text{-DMM})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8) (схема 6), в котором строение металлокарбоксилатного остова полностью идентично наблюдаемому в соединении 5.

полностью идентично наблюдаемому в соединении 5.

Так же, как и в соединении **5**, здесь на один анион приходится шесть атомов щелочного металла. Атомы Na(1) и Na(2), находящиеся в искажённом октаэдрическом окружении, связаны с гексаанионом {Co₃₆} мостиковыми атомами кислорода диметилмалонат-анионов и молекул воды.

Атом Na(3) расположен внутри 36-ядерного аниона (рис. 14). Октаэдрическое окружение Na(3) построено координированными молекулами воды, которые связаны водородными связями с атомами кислорода нехелатирующих дианионов (на рис. 14 показана одна водородная связь). Длина водородной связи лежит в пределах 2.076(2)-2.265(2) Å.

Схема 6

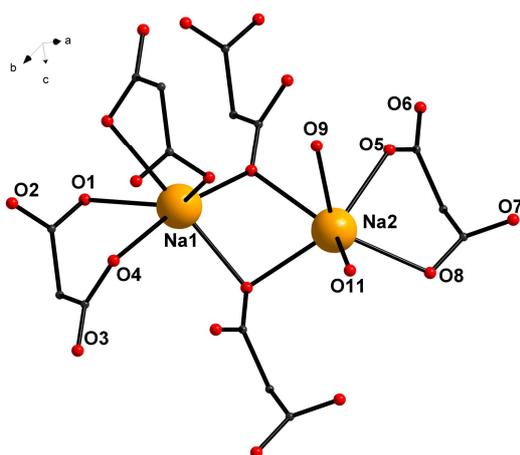
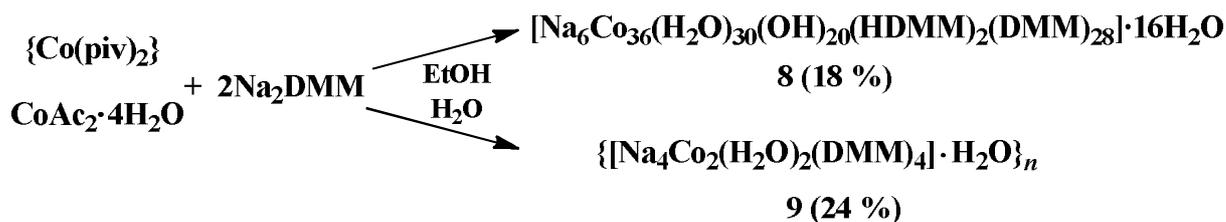


Рисунок 15 – Атомы натрия с лигандным окружением в **9** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

Следует отметить, что при использовании ацетата $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве исходного реагента в этой ситуации наблюдается образование комплекса полимерного строения $\{[\text{Na}_4\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_6\text{-DMM})_2(\mu_5\text{-DMM})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) (схема 6).

По данным РСА в комплексе **9** дианион кислоты образует шестичленный хелатный цикл только с атомом щелочного (как и для комплекса **7**) (рис. 15), а не переходного металла при их совместном присутствии в одном соединении. Образование шестичленных хелатных циклов дианионами малоновой кислоты с атомами натрия ранее описано только для его гомометаллических комплексов [4].

Каждый атом кобальта(II) в **9** связан с четырьмя диметилмалонат-анионами (рис. 16), один из которых замыкает на атоме кобальта(II) четырёхчленный хелатный цикл (Co-O 2.035(2)-2.237(1) Å), шестую позицию занимает мостиковая молекула воды (Co-O 2.089(2) Å). Атомы кобальта(II) образуют своеобразные цепи, в которые их попарно объединяют два дианиона кислоты.

Структурно неэквивалентные атомы натрия Na(1) и Na(2) связываются друг с другом атомами кислорода диметилмалонат-анионов (рис. 15). Искажённое октаэдрическое окружение атома Na(1) полностью сформировано четырьмя дианионами кислоты, два из которых, проявляя μ_6 -тип координации, образуют с Na(1) искажённый бисхелатный фрагмент (Na-O 2.273(2)-2.699(2) Å). Кобальтовые цепи и натрий-

содержащие фрагменты в кристалле связываются в полимерный слой диметилмалонат-анионами и мостиковыми молекулами воды (Na-O(H₂O) 2.356(2)-2.527(2) Å).

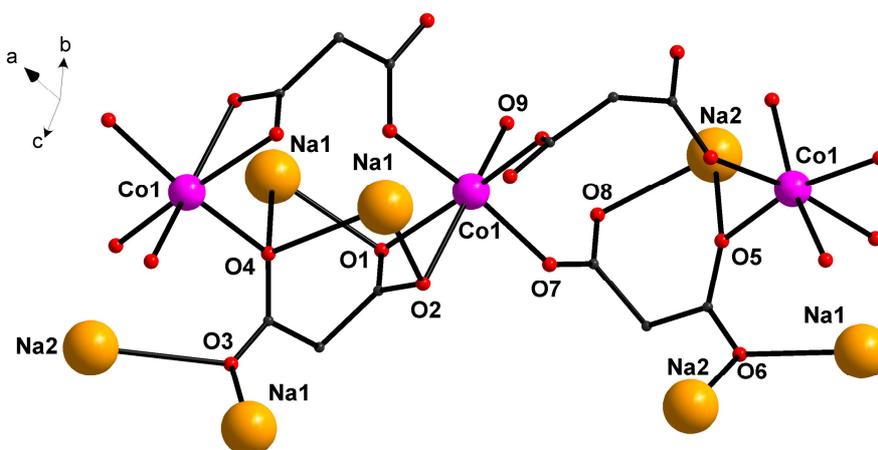
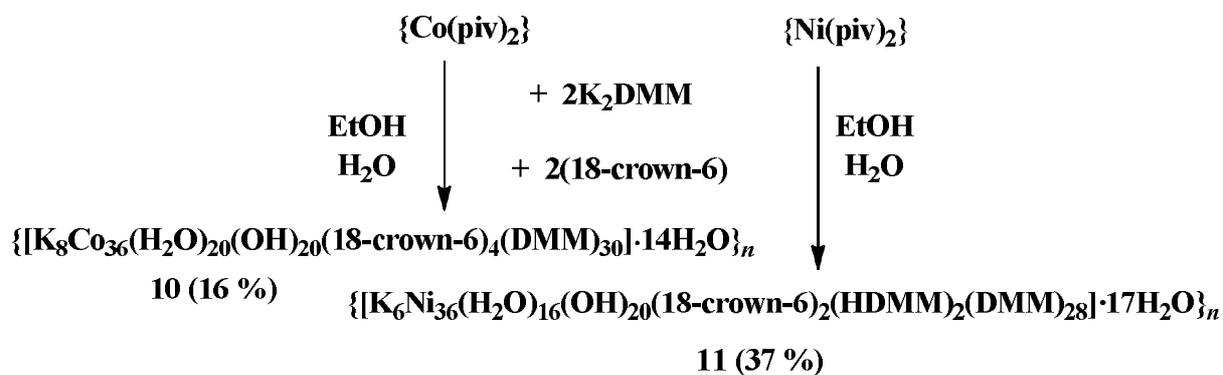


Рисунок 16 – Фрагмент структуры соединения **9** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

В отличие от кобальта(II) взаимодействие солей никеля(II) – {Ni(piv)₂}, NiAc₂·4H₂O, NiCl₂·6H₂O – с диметилмалонатом калия приводит к образованию соединения, которое кристаллизуется в группе высокой симметрии и расшифровать строение которого на основе рентгеноструктурных данных не представляется возможным. Чтобы понизить симметрию получаемого соединения, нами были осуществлены попытки введения в систему краун-эфира, который способен связывать часть атомов калия.

Оказалось, что взаимодействие пивалата кобальта(II) или никеля(II) с диметилмалонатом калия в присутствии 18-crown-6 в смеси этанол-вода (*t* = 50 °C) ведёт к образованию соединений $\{[K_8Co_{36}(H_2O-кO)_{16}(\mu-H_2O)_4(\mu_3-OH)_{20}(18-crown-6)_4(\mu_5-DMM-к^2O, O')_{10}(\mu_4-DMM-к^2O, O')_{14}(\mu_4-DMM)_6] \cdot 14H_2O\}_n$ (**10**) и $\{[K_6Ni_{36}(H_2O-кO)_{12}(\mu-H_2O)_4(\mu_3-OH)_{20}(18-crown-6)_2(\mu_4-HDMM-к^2O, O')_2(\mu_5-DMM-к^2O, O')_6(\mu_4-DMM-к^2O, O')_{16}(\mu_4-DMM)_6] \cdot 17H_2O\}_n$ (**11**) соответственно.

Схема 7



Строение металлоостова 36-ядерного аниона в **10** и **11** идентично строению анионов вышеописанных соединений **5** и **8**. В кристаллической структуре соединений **10** и **11** атомы K(1) связывают полиядерные анионы в цепь схожим образом.

В соединении **10** каждое простейшее звено содержит четыре фрагмента $[K(18\text{-crown-6})(H_2O\text{-}kO)]^+$ (рис. 17), причём два из них (с K(3)) связаны с 36-ядерным анионом исключительно водородными связями, два других (с K(2)) координируют атомы кислорода дианионов кислоты, соединяясь с октаанионом.

В соответствующем соединении никеля(II) (**11**) два атома калия образуют фрагмент $[(K(2))(18\text{-crown-6})]^+$, а ещё два атома K(1) в кристалле связывают 36-ядерные фрагменты в цепь.

Для обоих соединений с краун-эфирами внутри металлоостова из атомов M^{II} расположены два атома калия, которые связаны с нехелатирующими дианионами кислоты (рис. 17,18). Среди всех полученных нами соединений, имеющих 36-ядерный металлоостов, только для трёх наблюдается появление атома щелочного металла внутри 36-ядерного каркаса – это $\{Na\text{-}Co^{II}\}$ (**8**), и два рассматриваемых соединения $\{K\text{-}M^{II}\}$ с краун-эфирами (**10** и **11**).

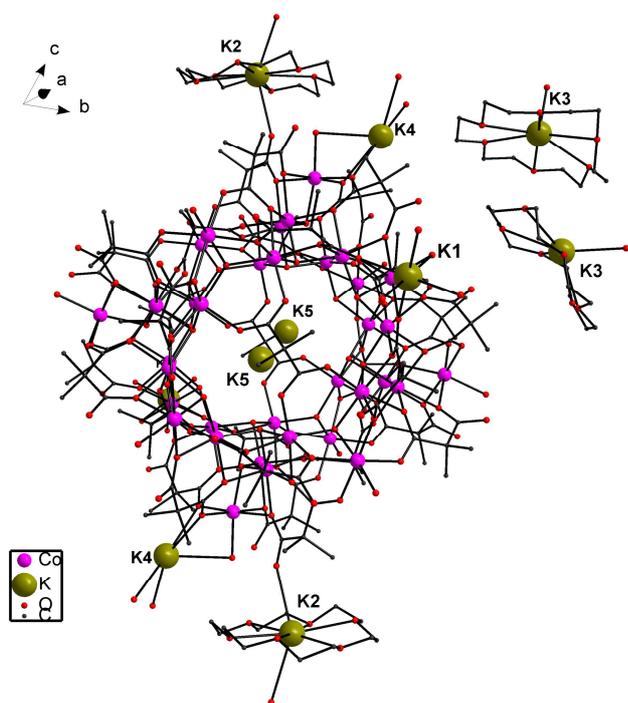


Рисунок 17 – Фрагмент структуры соединения **10** (атомы водорода не показаны)

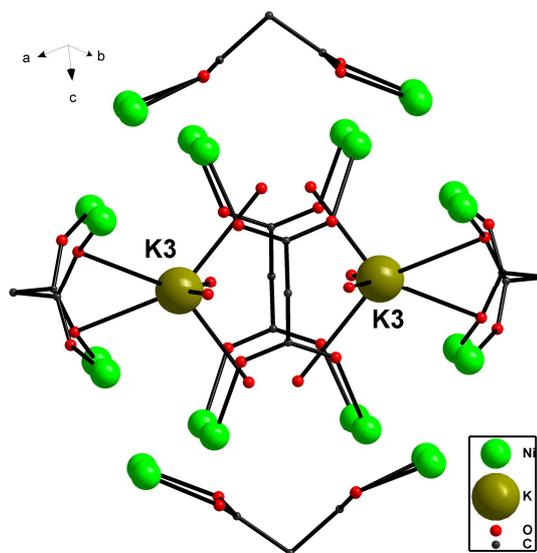
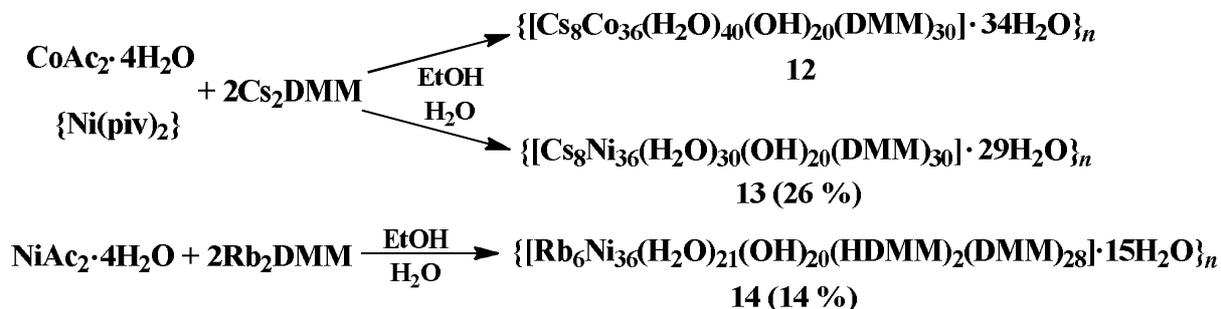


Рисунок 18 – Атомы K(3) и μ_4 -диметилмалонат-анионы в соединении **11** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

Варьирование атома щелочного металла позволило получить комплексы в системах, содержащих цезий $\{[Cs_8Co_{36}(H_2O\text{-}kO)_{16}(\mu\text{-}H_2O)_{24}(\mu_3\text{-}OH)_{20}(\mu_6\text{-}DMM\text{-}k^2O, O')_2(\mu_5\text{-}DMM\text{-}k^2O, O')_{10}(\mu_4\text{-}DMM\text{-}k^2O, O')_{12}(\mu_4\text{-}DMM)_6] \cdot 34H_2O\}_n$ (**12**), $\{[Cs_8Ni_{36}(H_2O\text{-}kO)_{16}(\mu\text{-}H_2O)_{14}(\mu_3\text{-}OH)_{20}(\mu_6\text{-}DMM\text{-}k^2O, O')_4(\mu_5\text{-}DMM\text{-}k^2O, O')_{10}(\mu_4\text{-}DMM\text{-}k^2O, O')_{10}(\mu_4\text{-}DMM)_6] \cdot 29H_2O\}_n$ (**13**) и рубидий $\{[Rb_6Ni_{36}(H_2O\text{-}kO)_{13}(\mu\text{-}H_2O)_8(\mu_3\text{-}$

$(\text{OH})_{20}(\mu_4\text{-HDMM-}\kappa^2\text{O, O}')_2(\mu_6\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_4(\mu_5\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_{12}(\mu_4\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_6(\mu_4\text{-DMM})_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}_n\}$ (**14**). Разница заключается в том, что в кристалле атомы цезия связывают 36-ядерные анионы в слой, как в случае соединения **5**, а атомы рубидия в цепь.

Схема 8



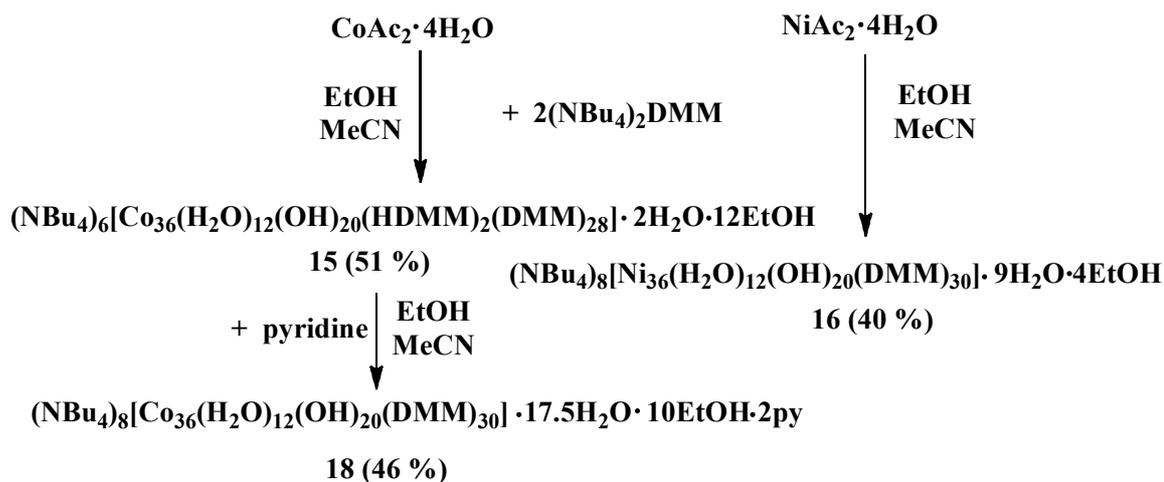
Учитывая стабильность системы $\{\text{M}^{\text{I}}\text{-M}^{\text{II}}_{36}\}$ (M^{I} – атом щелочного металла, M^{II} – атом 3d-металла (Co^{II} или Ni^{II})) можно было попытаться создать вещества аналогичного типа, растворимые в органических средах. Для решения этой задачи мы использовали вместо M^{I} органический катион, тетрабутиламмоний. Так, при взаимодействии $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с диметилмалонатом тетрабутиламмония $(\text{NBu}_4)_2\text{DMM}$ (здесь и далее $(\text{NBu}_4)_2\text{DMM}$ – условное обозначение продукта взаимодействия диметилмалоновой кислоты с раствором гидроксида тетрабутиламмония) в EtOH ($t = 50^\circ\text{C}$) с последующей перекристаллизацией из смеси EtOH-MeCN был получен комплекс $(\text{NBu}_4)_6[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O-}\kappa\text{O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_4\text{-HDMM-}\kappa^2\text{O, O}')_2(\mu_4\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_{22}(\mu_4\text{-DMM})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{EtOH}$ (**15**). Источником катионов тетрабутиламмония служит водный раствор (массовая доля 40%) гидроксида тетрабутиламмония. Строение 36-ядерного аниона полученного комплекса **15** совпадает с вышеописанными соединениями (**5**, **8**, **10-14**), но из-за отсутствия непосредственно координированных атомов щелочного металла, является более симметричным и состоит из шести идентичных фрагментов.

Для никеля(II) было получено соединение $(\text{NBu}_4)_8[\text{Ni}_{36}(\text{H}_2\text{O-}\kappa\text{O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_4\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_{24}(\mu_4\text{-DMM})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{EtOH}$ (**16**) строение которого схоже со строением **15**.

При использовании метанольного раствора гидроксида тетрабутиламмония, образуется ещё более симметричный 36-ядерный комплекс $(\text{NBu}_4)_8[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O-}\kappa\text{O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_4\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_{24}(\mu_4\text{-DMM})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**), в котором атомы кобальта(II) занимают всего две структурно неэквивалентные позиции Co(1) и Co(2).

Следует отметить, что 36-ядерный анион оказался весьма устойчивым к действию оснований Льюиса, например, пиридина. При взаимодействии **15** с пиридином (py) при нагревании ($t = 50^\circ\text{C}$) и соотношении $\text{Co}^{\text{II}}:\text{py}=1:2$ (схема 9) был выделен комплекс $(\text{NBu}_4)_8[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O-}\kappa\text{O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_4\text{-DMM-}\kappa^2\text{O, O}')_{24}(\mu_4\text{-DMM})_6] \cdot 17.5\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{EtOH} \cdot 2\text{py}$ (**18**), в котором сохраняется металлокарбоксилатный остов $\{\text{M}^{\text{II}}_{36}\}$, а молекулы пиридина в кристалле присутствуют в роли сольватов (рис. 19).

Схема 9



Исследования малонатных соединений меди(II) и оксованадия(IV), проведённые в нашей лаборатории [1,5], показали, что варьирование заместителя в малоновых кислотах может позволить получить соединения, строение которых различается. Мы выбрали для тестирования циклобутан-1,1-дикарбоновую кислоту. Действием $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на циклобутан-1,1-дикарбоксилат тетрабутиламмония $(\text{NBu}_4)_2\text{CBDC}$ (здесь и далее $(\text{NBu}_4)_2\text{CBDC}$ – условное обозначение продукта взаимодействия циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты с раствором гидроксида тетрабутиламмония) в EtOH ($t = 50^\circ\text{C}$) с последующей перекристаллизацией из смеси EtOH-MeCN был получен комплекс $(\text{NBu}_4)_8[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_{12}(\mu_3-\text{OH})_{20}(\mu_4-\text{CBDC}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_{24}(\mu_4-\text{CBDC})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{MeCN}$ (**19**). Оказалось, что структура металлокарбоксилатного остова в **19** принципиально не меняется по сравнению с **15**, что, можно полагать, указывает на незначительное влияние заместителя в кислоте на базовое строение металлокаркаса.

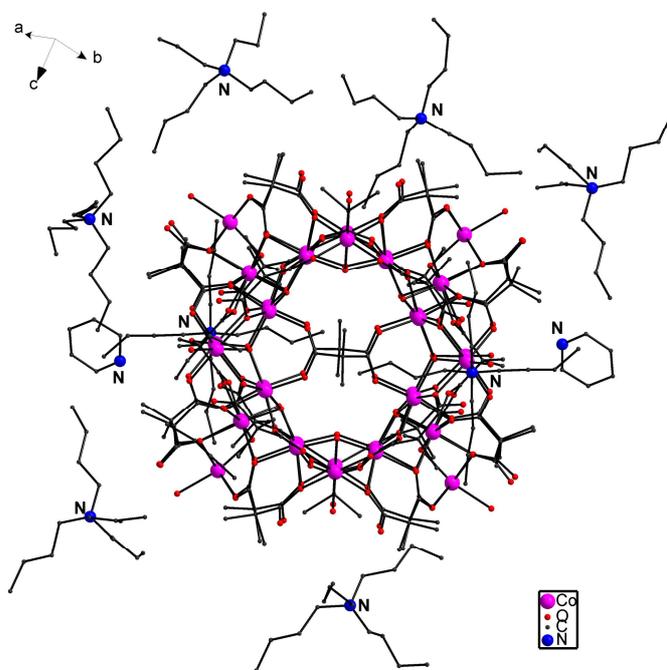


Рисунок 19 – Соединение 18

(не показаны атомы водорода и молекулы сольватных воды и этанола)

Было выявлено, что гораздо более существенное влияние в данном случае на строение получаемых соединений оказывает природа атома 3d-металла. Так, при использовании однозарядного катиона тетрабутиламмония, циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и ацетата цинка(II) был получен лишь моноядерный дианион в

комплексе $(\text{NBu}_4)_4[\text{Zn}(\text{CBDC}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**20**) (схема 10).

Соединение **20** (рис. 20) имеет достаточно простое строение. Циклобутан-1,1-дикарбоксилат-анионы образуют с каждым атомом цинка(II) два шестичленных хелатных цикла, формируя бисхелатный фрагмент. Атом цинка(II) находится в тетраэдрическом окружении, сформированном атомами кислорода дианионов кислоты ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.916(4)-1.943(3) Å).

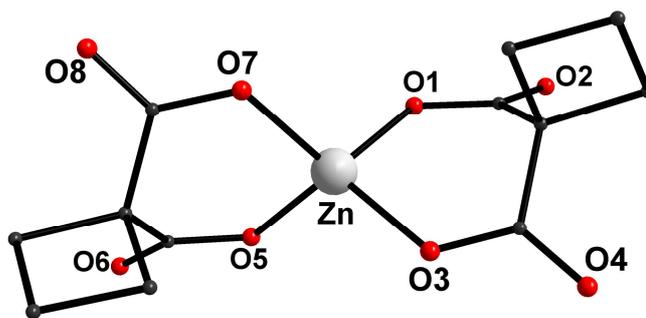
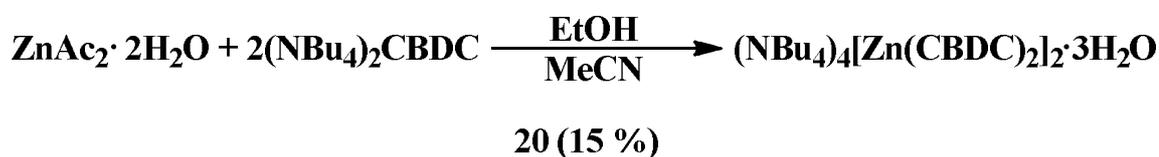


Рисунок 20 – Бисхелатный фрагмент с атомами Zn^{II} соединения **20** (атомы водорода не показаны)

Схема 10



3.3. Диэтилмалонатные моноядерные комплексы Co^{II} и Ni^{II}

Попытки получить комплексы кобальта(II) и никеля(II) с однозарядным катионом и диэтилмалонат-анионом не увенчались успехом вследствие образования мало растворимых осадков. Тогда как действием этанольного раствора диэтилмалоновой кислоты на раствор пивалата кобальта(II) или никеля(II) в ТГФ с последующей перекристаллизацией из воды были получены соединения, представляющие собой моноядерные комплексы соответствующего металла $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_4(\text{HDEtM}-\kappa\text{O})_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ (**21**) или Ni (**22**)) (схема 11).

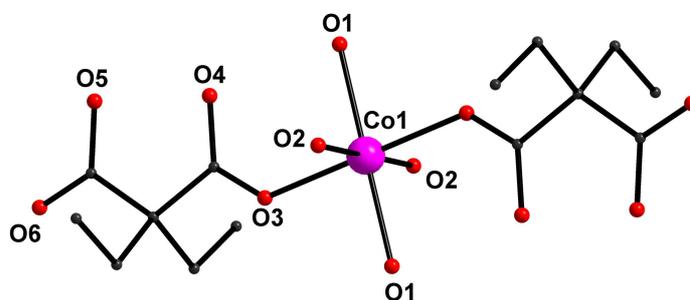
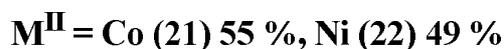


Рисунок 21 – Структура соединения **21** (атомы водорода не показаны)

Схема 11



Октаэдрическое окружение металлоцентра сформировано двумя атомами кислорода двух анионов диэтилмалоновой кислоты ($\text{Co}-\text{O}$ 2.0933(10) Å, $\text{Ni}-\text{O}$ 2.0435(16)

Å) и четырьмя атомами кислорода монодентатно связанных молекул воды (Co-O 2.0681(11)-2.0697(12), Ni-O 2.0317(17)-2.0466(18) Å).

3.4 Диметилмалонатные комплексы Ва-Сo^{II} и Ва-Zn^{II}

Еще одна возможность модификации образующихся соединений в системе Kt-M^{II}-DMM (Kt – катион, M^{II} = Co, Zn) – это замена щелочного металла или органического катиона на двухзарядный катион, допустим щелочноземельного металла. Мы исследовали возможность формирования новых соединений с использованием диметилмалоната бария BaDMM (здесь и далее BaDMM – условное обозначение продукта взаимодействия гидроксида бария и диметилмалоновой кислоты).

При взаимодействии сульфата кобальта(II) CoSO₄·7H₂O с диметилмалонатом бария в растворе H₂O-MeCN (3:1) кристаллизуется соединение

$\{[Ba_4Co_4(H_2O-kO)_6(\mu-H_2O)_3(\mu_4-DMM-k^2O,O')_4(\mu_3-DMM)_4] \cdot 8H_2O\}_n$ (**23**), имеющее слоистое строение (рис. 22). В комплексе **23** часть атомов кобальта(II) формирует трёхъядерные фрагменты {Co₃}, связываясь друг с другом через атомы кислорода дианионов кислоты (Co-O(DMM) 2.013(4)-2.171(4) Å). Все атомы кобальта(II) находятся в октаэдрическом окружении.

В состав фрагмента входят атомы Co(2) и Co(3). Атомы Co(2) связаны с четырьмя дианионами кислоты, один из которых формирует шестичленный хелатный цикл с металлоцентрами. Окружение атома Co(2) достраивается до октаэдрического атомом кислорода мостиковой молекулы воды, связывающей металлоцентр с атомом бария. С атомами Co(3) дианионы кислоты образуют искажённый бисхелатный фрагмент, причём апикальные позиции занимают мостиковые атомы кислорода ещё двух других диметилмалонат-анионов.

Трёхъядерные фрагменты соединяются через диметилмалонат-анион с атомами Co(1), образуя цепи. Окружение Co(1) сформировано четырьмя дианионами кислоты,

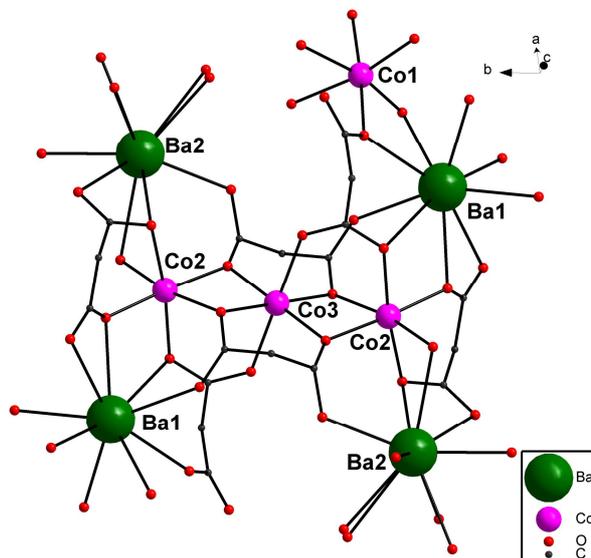


Рисунок 22 – Фрагмент структуры соединения **23** (атомы водорода и метильные группы не показаны)

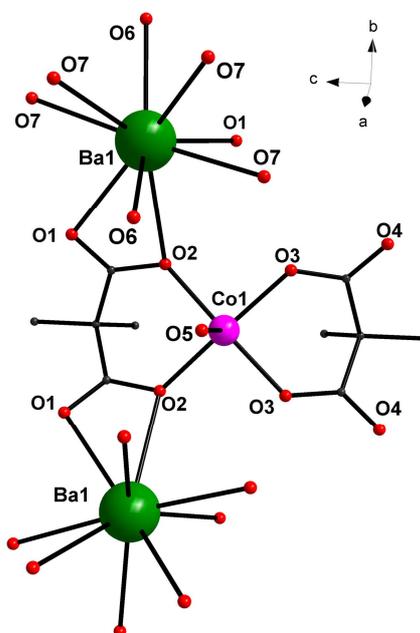


Рисунок 23 – Фрагмент структуры соединения **24** (атомы водорода не показаны)

ни один из которых не образует с ним хелатного цикла, а также двумя атомами кислорода мостиковых молекул воды.

Атомы бария, координируясь к атомам кислорода дианионов кислоты, связывают отдельные фрагменты в полимерный слой (Ba-O 2.678(5)-3.085(5) Å).

При взаимодействии сульфата кобальта(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с диметилмалонатом бария из смеси H_2O -MeCN (1:3) кристаллизуется соединение $[\text{BaCo}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_3(\mu-\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-DMM}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{DMM}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]_n$ (**24**), строение которого принципиально отличается от строения комплекса **23**, но изоструктурно с ранее полученным в нашей лаборатории соединением $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ba}\}$ [1].

В случае соединения **24** дианионы кислоты формируют с атомами кобальта(II) бисхелатные фрагменты (рис. 23). Атомы кобальта(II) имеют тетрагонально-

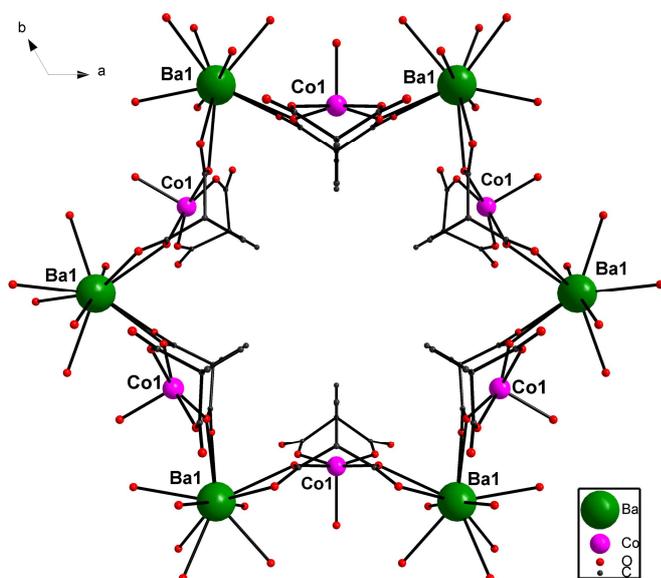


Рисунок 24 – Фрагмент слоя соединения **24** (атомы водорода не показаны)

пирамидальное окружение, в аксиальной позиции располагается атом кислорода монодентатно связанной молекулы воды (Co-O(DMM) 2.007(3)-2.038(3) Å, Co-O(H_2O) 2.066(5) Å). Шесть кобальтсодержащих фрагментов попарно соединяются атомами бария, которые координируют атомы кислорода диметилмалонат-анионов, образуя в кристаллической упаковке своеобразные «звёзды» (рис. 24).

Атомы Ba имеют координационное число 10. Четыре позиции в окружении занимают атомы кислорода двух диметил-

малонат-анионов, которые замыкают на атомах бария четырёхчленные хелатные циклы (Ba-O 2.812(3)-2.916(3) Å).

Мостиковые молекулы воды связывают атомы бария в цепи, объединяя таким образом «звёзды» между собой (Ba-O 2.843(3) Å) в каркасную пористую структуру.

Для цинка(II) было получено соединение $[\text{BaZn}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_3(\mu-\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-DMM}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\mu\text{-DMM}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]_n$ (**25**), изоструктурное **24**. Однако, при синтезе **25** в качестве исходного реагента вместо сульфата цинка(II) использовался ацетат.

3.5 Физико-химические исследования полученных соединений

Изучение магнитных свойств выделенных соединений **1**, **2**, **4**, **5**, **15** и **16** в интервале температур 2-300 К показало, что все эти комплексы являются парамагнитными с анти- или ферромагнитным типом обменных взаимодействий.

По данным измерений для гетерометаллического соединения $[\text{K}_2\text{NiCu}_2(\mu-\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_5(\mu_3\text{-DMM}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_2(\mu\text{-DMM}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_2]_n$ (**1**) был выявлен монотонный

рост величины эффективного магнитного момента (μ_{eff}) при понижении температуры в интервале 300-7 К. Анализ рентгеноструктурных данных показал, что в данном соединении можно выделить три типа изолированных парамагнитных фрагментов: два атома меди(II), которые изолированы и не участвуют в обменных взаимодействиях, и симметричный тетраядерный фрагмент $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$. Теоретический расчёт кривой χT в рамках данного подхода показала, что между атомами $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ реализуются ферромагнитные обменные взаимодействия $J_{\text{Ni-Cu}} = 2.5 \text{ см}^{-1}$ ($g_{\text{Ni}} = 2.03$, $g_{\text{Cu}} = 2.15$). Обменные взаимодействия между атомами меди(II) в тетраядерном фрагменте являются ферромагнитными $J_{\text{Cu-Cu}} = 4.9 \text{ см}^{-1}$ (рис. 25).

Температурная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для **2** характеризуется монотонным падением во всей области температур 300-5 К с 8.94 до 6.63 μ_{B} . Найденное значение эффективного магнитного момента при комнатной температуре выше расчетного значения (7.55 μ_{B}) для четырех парамагнитных центров Cu^{II} ($S = 1/2$) и трех центров Co^{II} ($S = 3/2$) при $g_{\text{M}} = 2$, что может быть связано с наличием спин-орбитального взаимодействия для атомов кобальта(II) в октаэдрическом окружении и отличием значений g -факторов от 2.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для соединения **4** подчиняется закону Кюри-Вейса с величиной параметров C и θ $2.921 \pm 0.006 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ и $-8.7 \pm 0.3 \text{ К}$ соответственно ($R^2 = 0.99984$). Завышенное значение константы C ($1.875 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ для атома с $S = 3/2$) указывает на присутствие спин-орбитального взаимодействия, типичного для атомов кобальта(II) в октаэдрическом окружении. Детальные расчёты показали, что обменный параметр пары $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ в **4** является слабо антиферромагнитным ($J = -0.6 \text{ см}^{-1}$).

Ход кривых $\chi T(T)$ для полиядерных соединений $\{\text{Co}_{36}\}$ **5** и **15** идентичен: на протяжении всего температурного интервала 300-2 К значение χT монотонно падает (рис. 26). Расчётные данные показали, что высоко симметричный сферический фрагмент $\{\text{Co}_{36}\}$ проявляет низкую магнитную анизотропию и антиферромагнитные об-

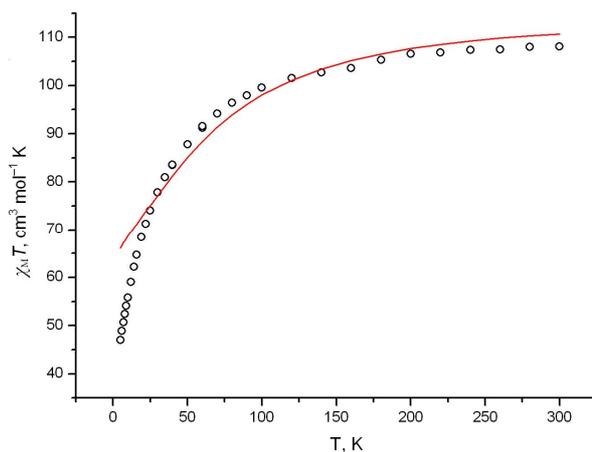


Рисунок 26 – Магнитные свойства соединения **5**: экспериментальная температурная зависимость χT (точки) и расчетные данные (линия)

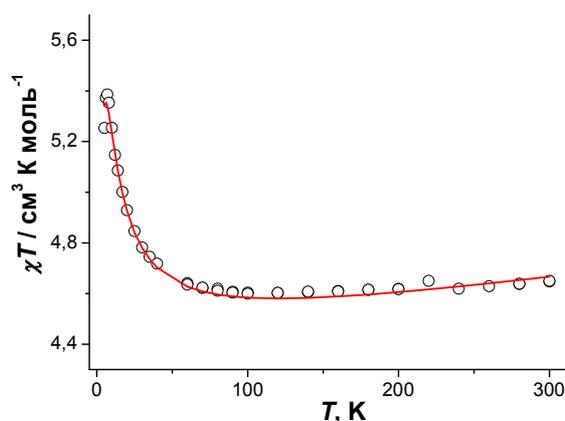


Рисунок 25 – Магнитные свойства соединения **1**: экспериментальная температурная зависимость χT (точки) и расчётные данные (линия)

менные взаимодействия между ионами кобальта(II). Величины обменных интегралов в данном соединении не превышают $|J| = 3.5 \text{ см}^{-1}$.

Стоит отметить тот факт, что замена атомов кобальта(II) в 36-ядерном фрагменте на атомы никеля(II), как показано на примере соединения **16**, радикально сказывается на магнитных характеристиках. На рисунке 27 представлена температурная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для **16**. В области температур 300-4.3 К значение μ_{eff} монотонно растёт с $19.81 \mu_{\text{B}}$ до $30.79 \mu_{\text{B}}$, что указывает на реализацию ферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами для изолированного фрагмента $\{\text{Ni}_{36}\}$. Это подтверждается положительным значением постоянной Вейсса θ , рассчитанной для обратной магнитной восприимчивости в интервале температур 50-300 К ($C = 47.0 \pm 0.1 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, $\theta = 11.8 \pm 0.4 \text{ К}$, $R^2 = 0.99993$).

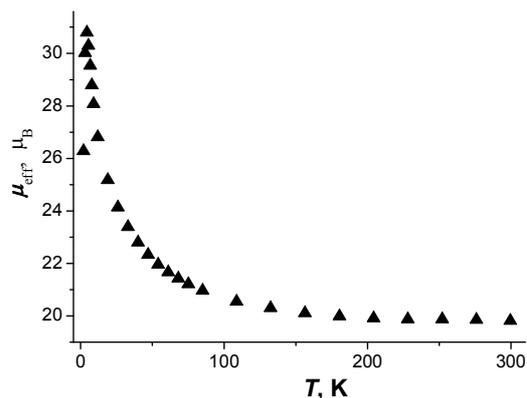


Рисунок 27 – Температурный зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для **16**

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы методом РСА:

- гомометаллические 36-ядерные гидроксокомплексы Co^{II} и Ni^{II} с анионами диметилмалоновой, циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот и катионами щелочных металлов и тетрабутиламмония;

- $\{\text{K-Cu}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{II}}\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ или Ni) гетерометаллические координационные соединения на основе бисхелатного дианионного фрагмента $\{\text{Cu}(\text{DMM})_2\}^{2-}$, связывающего атомы калия и Co^{II} или Ni^{II} в полимерные структуры;

- диметилмалонатные соединения полимерного строения с атомами Co^{II} и атомами щелочных металлов;

- комплексы полимерного строения, в которых фрагменты $\{\text{M}^{\text{II}}(\text{DMM})_2\}^{2-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) связаны атомами бария в пористую каркасную структуру;

и другие гомо- и гетерометаллические диметилмалонатные комплексы.

2. Разработаны методики синтеза гетерометаллических соединений $[\text{K}_2\text{NiCu}_2(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_5(\mu-\text{H}_2\text{O})_4(\mu_3-\text{DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_2(\mu-\text{DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_2]_n$, $[\text{K}_4\text{Co}_3\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_{10}(\mu-\text{H}_2\text{O})_6(\mu_3-\text{OH})_2(\mu_3-\text{DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_6(\mu-\text{DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_2]_n$ и $[\text{CdCu}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_4(\mu-\text{DMM}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')_2]_n$, основанные на частичном (в случае Ni^{II} и Co^{II}) или полном (в случае Cd^{II}) замещении атомов калия в исходном соединении $[\text{K}_8\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{DMM})_8]_n$.

3. Обнаружено, что комплексы кобальта(II) и никеля(II) с анионами замещённых малоновых кислот (диметилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой) в присутствии однозарядных катионов (щелочных металлов и тетрабутиламмония) склонны к образованию гидроксокомплексов, кристаллизующихся в виде соединений с 36-ядерным анионом $[\text{M}^{\text{II}}_{36}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_{12}(\mu_3-\text{OH})_{20}(\text{DMM})_{30}]^{6-}$ или $[\text{M}^{\text{II}}_{36}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_{12}(\mu_3-\text{OH})_{20}(\text{HDMM})_2(\text{DMM})_{28}]^{8-}$.

4. Показано, что комплекс $\{[K_2Co(H_2O-\kappa O)(\mu-H_2O)(\mu_6-DMM)(\mu_5-DMM)] \cdot 2H_2O\}_n$ при кипячении в этаноле способен переходить в 36-ядерное соединение $\{[K_6Co_{36}(H_2O-\kappa O)_{22}(\mu-H_2O)_6(\mu_3-OH)_{20}(\mu_4-HDMM-\kappa^2O, O')_2(\mu_6-DMM-\kappa^2O, O')_2(\mu_5-DMM-\kappa^2O, O')_8(\mu_4-DMM-\kappa^2O, O')_{12}(\mu_4-DMM)_6] \cdot 58H_2O\}_n$.

5. Атомы цинка(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты образуют только моноядерный дианион в комплексе с катионом тетрабутиламмония $(NBu_4)_4[Zn(CBDC-\kappa O, O')_2]_2 \cdot 3H_2O$.

6. Обнаружено, что в зависимости от соотношения компонентов в смеси вода – ацетонитрил атомы кобальта(II) с атомами бария и анионами диметилмалоновой кислоты образуют соединения слоистого $\{[Ba_4Co_4(H_2O-\kappa O)_6(\mu-H_2O)_3(\mu_4-DMM-\kappa^2O, O')_4(\mu_3-DMM)_4] \cdot 8H_2O\}_n$ или каркасного $[BaCo(H_2O-\kappa O)_3(\mu-H_2O)_2(\mu_3-DMM-\kappa^2O, O')(DMM-\kappa^2O, O')]_n$ строения.

7. Установлено, что в комплексах кобальта(II) с 36-ядерным остовом наблюдаются спин-спиновые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, тогда как в подобных соединениях никеля(II) реализуется ферромагнитный тип спин-спинового обмена.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Н.В. Заузолкова, Е.Н. Зорина, А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, А.С. Лермонтов, В.В. Минин, А.В. Ротов, Е.А. Уголкова, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Полимерные гетерометаллические диметилмалонатные комплексы Cu^{II} с ионами калия и кадмия. // Изв. АН., Сер. хим. – 2012. – № 7. – с.1404 – 1410.

2. N. Zauzolkova, Z. Dobrokhotova, A. Lermontov, E. Zorina, A. Emelina, M. Bukov, V. Chernyshev, A. Sidorov, M. Kiskin, A. Bogomyakov, A. Lytvynenko, S. Kolotilov, Y. Velikodnyi, M. Kovba, V. Novotortsev, I. Eremenko. Step-by-step thermal transformations of a new porous coordination polymer $[(H_2O)_5CuBa(Me_2mal)_2]_n$ (Me_2mal^{2-} =dimethylmalonate): Thermal degradation to barium cuprate. // J. Solid State Chem. – 2013. – V.197. – P.668-670.

3. Н.В. Заузолкова, Е.Н. Зорина, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, А.С. Лермонтов, А.А. Сидоров. Синтез и строение полимерных гетерометаллических комплексов меди(II) с анионами замещённых малоновых кислот. Тезисы докладов ежегодной конференции-конкурса ИОНХ РАН. Москва, 2010, с. 75.

4. Е.Н. Зорина, М.А. Кискин, А.С. Лермонтов, Г.Г. Александров, А.А. Сидоров, И.Л. Ерёменко. Синтез и строение нового гетерометаллического комплекса кобальта(II) с диметилмалоновой кислотой. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Суздаль, 2011, с. 50.

5. Е.Н. Зорина, Н.В. Заузолкова, М.А. Кискин, А.С. Лермонтов, А.А. Сидоров, И.Л. Ерёменко. Диметилмалонатные гетерометаллические комплексы $K^I-Cu^{II}-Co^{II}$ и $K^I-Cu^{II}-Ni^{II}$. Тезисы докладов VIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе, 2011, с. 115.

6. Е.Н. Зорина, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, А.С. Лермонтов, А.А. Сидоров, А.С. Богомяков, Н.Н. Ефимов, И.Л. Ерёменко. Диметилмалонатные комплексы Co^{II} и

Ni^{II} с катионами щелочных металлов и тетрабутиламмония. Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012». Новосибирск, 2012, с. 113.

7. E.N. Zorina, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, A.S. Lermontov, M.A. Kiskin, A.S. Bogomyakov, V.S. Mironov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Novel polynuclear architectures incorporating Co²⁺ and K⁺ ions bound by dimethylmalonate anions. Book of abstracts VI International conference high-spin molecules and molecular magnets. 2012, p. 155.

Список цитируемой литературы

1. Н.В. Заузолкова. Разработка способов синтеза гетерометаллических комплексов 3d-элементов (Co(II), Ni(II), Cu(II)) с карбоксилатными лигандами и их аналогами: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Москва, 2010. 165 с.

2. D.-Q. Wang. Poly[diaqua-di-μ-malonato-cobalt(II)disodium(I)]. // Acta Crystallogr., Sect.E :Struct. Rep. Online. – 2006. – V.62. – P.m1530 – 1532.

3. M. Soriano-Garcia, R. Parthasarathy. A short intramolecular hydrogen bond in the structure of the superacid salt lithium trihydrogen dimalonate. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1978. – V.2. – P.668-670.

4. A. Oskarsson. Structure of disodium malonate monohydrate. // Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1978. – V.34. – P.1350-1352.

5. Е.С. Бажина. Синтез, строение и свойства координационных соединений оксованадия(IV) с анионами карбоновых кислот: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Москва, 2012. 172 с.