

На правах рукописи



Бурковская Наталия Петровна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ФОСФОНОВЫХ 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,
заведующий лабораторией металлокарборанов
переходных металлов, Институт элементоорганических
соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
Чижевский Игорь Тимофеевич

доктор химических наук, профессор, заведующий
сектором кластерного катализа лаборатории
металлокомплексного катализа, Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Варгафтик Михаил Натанович

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Ивановский химико-технологический
университет»

Защита диссертации состоится «06» июня 2012 года в 11 часов на заседании 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 «28» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Химия комплексов с анионами фосфоновых кислот является одной из наиболее перспективных в области химического конструирования полиядерных соединений переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве сорбентов различных субстратов, катализаторов, магнитных материалов и прекурсоров для получения оксидов в виде пленок и порошков. Прежде всего, это связано с координационными возможностями анионов, способных связывать до шести атомов переходного металла. Из-за низкой растворимости молекулярных полиядерных соединений и склонности к формированию малорастворимых координационных полимеров, число примеров полиядерных соединений, содержащих только фосфонатные анионы крайне мало (около 20 соединений). Практически все известные примеры полиядерных островных комплексов с фосфонатными анионами имеют металлоостов, в котором все (или почти все) входящие в состав соединения атомы металла соединены между собой мостиковыми фосфонатными анионами, образуя макрополициклический скелет комплекса. Координационное окружение атомов металла такого металлоостова достраивается какими-либо другими мостиковыми анионными или нейтральными лигандами. Наиболее часто такими, дополнительными, лигандами являются анионы монокарбоновых кислот и/или координированные молекулы растворителя. Таким образом, в отличие от достаточно хорошо изученной химии полиядерных комплексов с карбоксилатными анионами, химия фосфонатных комплексов, в значительной степени, является химией полиядерных комплексов с двумя и более типами мостиковых анионных лигандов. Стратегия подбора дополнительных лигандов, разрабатываемая в химии фосфонатных комплексов, несомненно, может быть использована в случае необходимости получения других гетеролигандных полиядерных систем. Одним из эффективных способов синтеза координационных соединений является термолиз исходных продуктов в высококипящих растворителях. Учитывая координационные возможности фосфонатных анионов и высокую температуру кипения фосфоновых кислот, важно выяснить возможности синтеза фосфонатных комплексов в процессе такого термолиза.

Цель работы: разработка подходов к синтезу и исследование особенностей формирования гомо- и гетерометаллических полиядерных соединений переходных металлов (марганца(II, III), железа(III), кобальта(II) и никеля(II)) со структурообразующими фосфонатными анионами. Изучение их строения, химической активности и физико-химических свойств.

Научная новизна:

- Разработаны подходы к молекулярному конструированию высокоспиновых полиядерных координационных гетеролигандных соединений Mn(II, III), Fe(III), Co(II) и Ni(II) с фосфонат-анионами;
- Получены соединения марганца(II) и изучены продукты реакций окисления в синтезе полиядерных фосфонатных кластеров марганца(II), приводящие к формированию гомо- и смешанно-валентных комплексов марганца(III или II,III);
- Установлено, что реакции гомо- и гетерометаллических пивалатных комплексов железа(III) ($[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{Piv}$ и $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)) с $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}\text{Bu}^\dagger$ приводят к частичному замещению карбоксилатных анионов и образованию полиядерных карбоксилатно-фосфонатных комплексов с сохранением исходного треугольного металлоостова, его деструкцией или объединением нескольких исходных металлофрагментов;
- Изучено влияние природы мостикового лиганда L на термическую стабильность полиядерных соединений кобальта(II) $[(\mu\text{-L})_6\text{Co}_{12}(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu\text{-Piv})_{12}]$: мостиковые молекулы высококипящего 6-метил-2-гидроксипиридина обеспечивают более высокую термическую стабильность по сравнению с ТГФ, что позволило получить новые гомо- и гетерометаллические полиядерные комплексы с 6-метил-2-гидроксипиридином методом мягкого термолиза в высококипящих растворителях;
- На основании данных синтеза и строения, выделенных и структурно-охарактеризованных соединений переходных металлов (марганца, железа, кобальта и никеля) изучены особенности депротонирования координированной молекулы фосфоновой кислоты в зависимости от природы переходного металла, заместителя R в фосфонат-анионе ($\text{R} = \text{Bu}^\dagger, \text{Ph}$), природы основания, а также условий проведения реакции (температура, полярность растворителя).

Практическая значимость:

- Разработаны методики синтеза карбоксилатно-фосфонатных комплексов, которые могут быть использованы для молекулярного дизайна новых полиядерных систем, перспективных для решения практически важных задач: получение магнитных материалов, прекурсоров оксидных материалов, получение катализаторов.
- Разработана методика прямого синтеза фосфонатно-карбоксилатных комплексов из неорганических солей переходных металлов, позволяющая легко варьировать лиганды в изоструктурных соединениях при поиске веществ с заданными свойствами.

- Показана эффективность термоллиза в высококипящих алканах как перспективного метода синтеза растворимых полиядерных фосфонатных гомо- и гетерометаллических комплексов.

На защиту выносятся:

1. Разработка методов получения полиядерных пивалатных комплексов Mn(II,III), Fe(III), Co(II) и Ni(II) с фосфонатными анионами;
2. Результаты исследования химической активности синтезированных 12-ядерных соединений Co(II) по отношению к различным N- и O-донорным лигандам и влиянию условий проведения синтеза с целью определения путей трансформирования металлоостова разнолигандных кластеров с фосфонатными лигандами;
3. Результаты физико-химических исследований выделенных полиядерных соединений.

Личный вклад автора. Автором выполнен весь объем синтетических и спектральных исследований, проведено выращивание монокристаллов синтезированных комплексов, а также анализ полученных результатов.

Апробация материалов диссертации. Отдельные результаты исследований представлены на V Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (V Razuvaev Lectures, г. Нижний Новгород, 2010), II Международной школе-конференции "Супрамолекулярные системы на поверхности" (г. Туапсе, 2010), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Суздаль, 2011), VIII Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений" (г. Туапсе, 2011).

Работа поддержана программами Президиума Российской академии наук, грантами Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 10-03-90410 и 11-03-00642), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых ученых и ведущих научных школ – гранты НШ-2357.2012.3, МК-1185.2011.3 и НШ-3672.2010.3) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 14.740.11.0363).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в научных журналах рекомендованных перечнем ВАК и 5 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 177 страницах

машинописного текста и содержит 8 таблиц, 8 схем, 79 рисунков, 158 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы и ее финансировании, представлены научная новизна проведенных исследований и их практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор. Проведен анализ известных к настоящему времени методов синтеза и особенностей строения комплексов переходных металлов с анионами фосфоновых кислот.

Глава 2. Экспериментальная часть. Приведены методики синтеза обсуждаемых в диссертационной работе соединений, данные элементного анализа¹ и ИК-спектроскопии, а также описаны приборы, используемые для проведения рентгеноструктурного анализа², термогравиметрических исследований³, магнитных свойств⁴ и спектров Мёссбауэра⁵.

Глава 3. Обсуждение результатов.

3.1. Формирование гомо- и смешанно-валентных полиядерных фосфонатных соединений марганца(II, III).

Взаимодействием $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ с двумя эквивалентами $NaPiv$ и $\frac{1}{2}Bu^tPO_3H_2$ в $MeOH$ с последующей перекристаллизацией из системы растворителей $CH_2Cl_2-C_7H_{16}$ получены комплексы марганца(II) различного состава и строения $[(\eta-HPiv)_{12}Mn^{II}_4(\mu_3-O_3PBu^t)_4]$ (**1**), $[(\eta-HPiv)_8Mn^{II}_{10}(\mu-Cl)_4(\mu_5,\eta^2-O_3PBu^t)_4(\mu_5-Piv)_8]$ (**2**) и $[(\eta-HPiv)_8(\eta-H_2O)_8Mn^{II}_{20}(\mu-OH)_2(\mu-Cl)_2(\mu_5,\eta^2-O_3PBu^t)_2(\mu_4,\eta^2-O_3PBu^t)_6(\mu_5-O_3PBu^t)_4(\mu_3-Piv)_2(\mu-Piv)_{10}]$ (**3**). Образование этих комплексов определяется температурой проведения реакции (Схема 1).

Молекула тетраядерного комплекса **1** имеет кубановое строение металлоостова, вершины которого занимают чередующиеся друг с другом атомы фосфора и марганца ($Mn...Mn$ 4.799(2)–4.844(2) Å, $P...P$ 4.685(4)–4.732(4) Å) (рис. 1a). Каждый атом марганца(II) координирует три донорных атома O μ_3 -мостиковых фосфонат-анионов ($Mn-O$ 2.010(1)–2.050(1) Å) и достраивает окружение до искаженного октаэдрического координацией трех терминальных молекул $HPiv$ ($Mn-O$ 2.220(1)–2.250(1) Å).

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

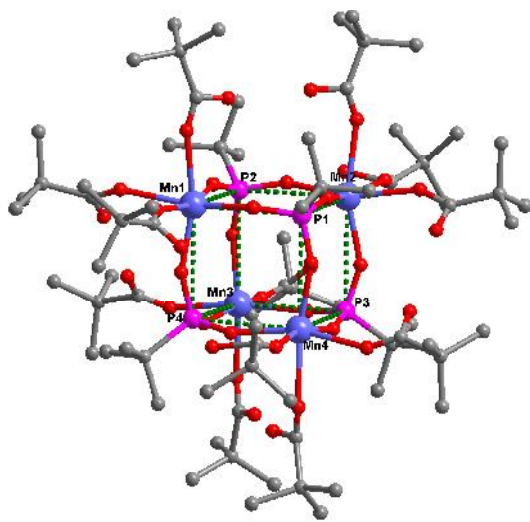
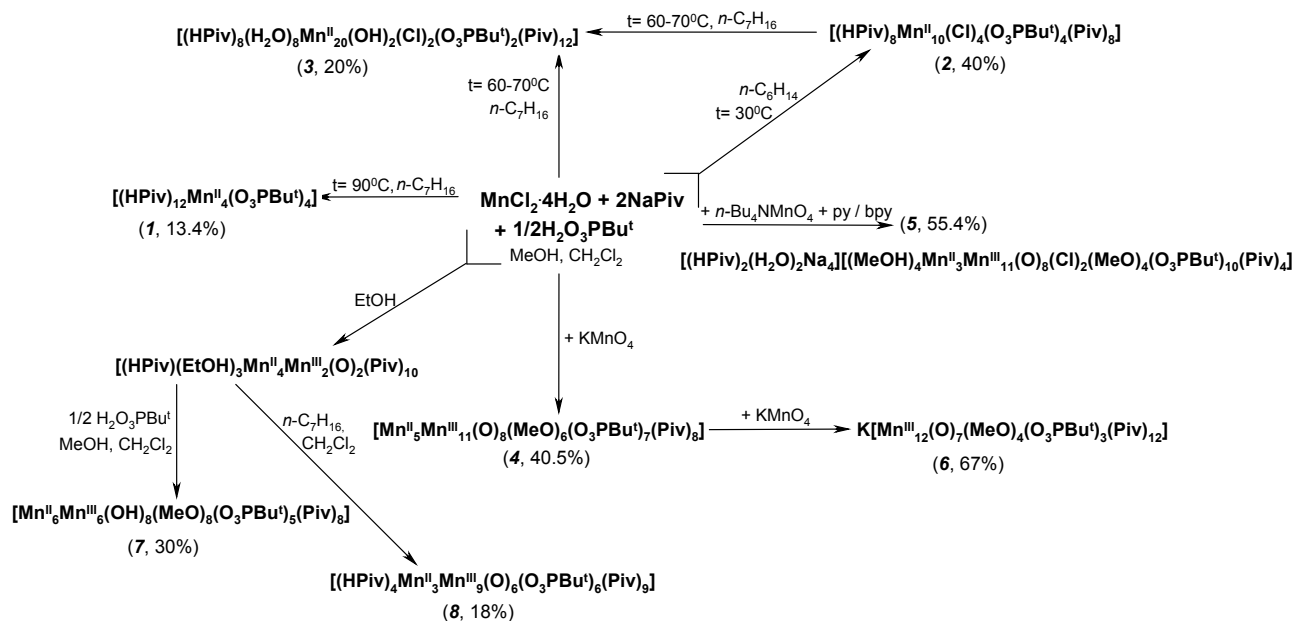
² Рентгеноструктурные исследования выполнены к.х.н. Александровым Г.Г., к.х.н. Кискиным М.А. и к.х.н. Лермонтовым А.С. в ИОНХ РАН (г. Москва).

³ Магнетохимические исследования выполнены к.х.н. Богомяковым А.С. в МТЦ СО РАН (г. Новосибирск) и Ефимовым Н.Н. в ИОНХ РАН (г. Москва).

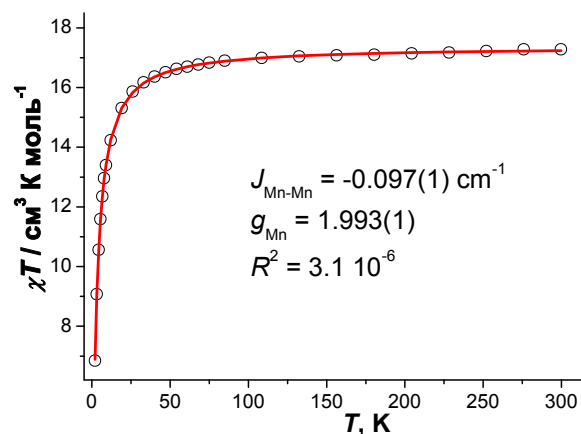
⁴ ТГА и ДСК исследования проводились д.х.н. Доброхотовой Ж.В. в ИОНХ РАН (г. Москва).

⁵ Мёссбауэровские спектры записаны д.ф.-м.н. Суздальевым И.П., д.х.н. Ю.В. Максимовым, к.ф.-м.н. В.К. Имшенником в ИХФ РАН (г. Москва).

Схема 1



a



б

Рис. 1. Структура комплекса 1 (а, атомы водорода не показаны) и зависимость $\chi_M T$ от T для комплекса 1 (о), рассчитанная кривая (-) (б).

Геометрию декаядерного комплекса 2 удобно рассматривать в виде системы двух взаимно-перпендикулярных тетрагональных пирамид с вершинами Mn(2) и Mn(2A) соответственно ($\text{Mn}_{\text{axis}} \dots \text{Mn}_{\text{basic}} 3.848(1) \text{ \AA}$), искаженное октаэдрическое окружение которых сформировано четырьмя атомами O двух хелатно-мостиковых фосфонат-анионов ($2.299(2) \text{ \AA}$) и двух атомов O тридентатно-мостиковых пивалат-анионов ($2.119(4) \text{ \AA}$). Металлоцентры оснований пирамид связаны попарно хлоридными мостиками, лежащими в одной плоскости ($\text{Mn}-\text{Cl} 2.467(1) \text{ \AA}$) и образующими квадрат со стороной $\text{Cl} \dots \text{Cl} 7.108(1) \text{ \AA}$, в то время как фосфонат-анионы обеспечивают связывание тетрагональных пирамид по ребрам (рис. 2а). Атомы марганца(II) в основаниях пирамид достраивают свое

лигандное окружение до искаженного октаэдра координацией двух мостиковых пивалат-анионов и терминальной молекулы HPrv .

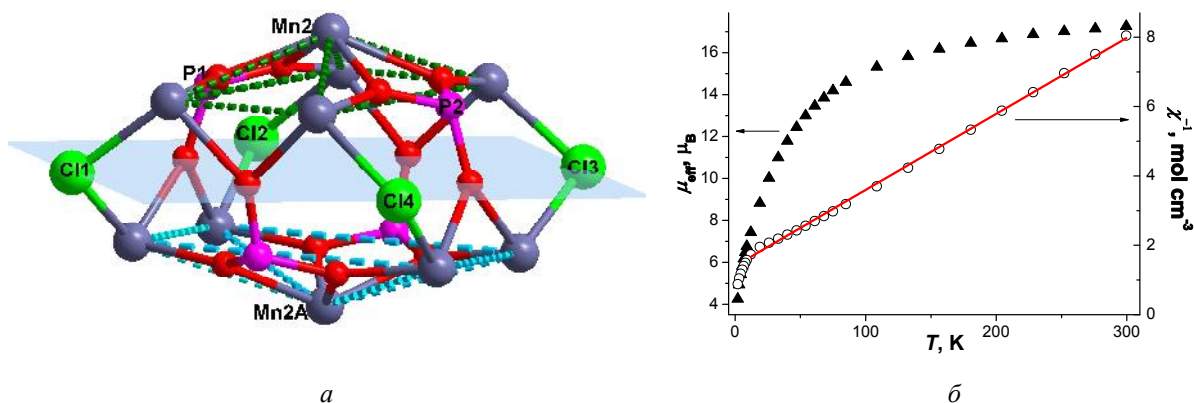


Рис. 2. Металлоостов молекулы комплекса **2** (а) и его магнитное поведение (б): зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (\blacktriangle) и $1/\chi(T)$ (\circ).

Не исключено, что соединение **2** является интермедиатом реакции формирования гомовалентных кластеров **1** и **3**. Данное предположение подтверждается тем, что нагревание комплекса **2** до $70\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к наращиванию металлоостова с образованием 20-ядерного комплекса марганца(II) **3**.

Как и в случае соединений **1** и **2** каркас молекулы **3** сформирован структурообразующими хелатно-мостиковыми фосфонатными анионами, которые связывают все двадцать атомов марганца(II) в замкнутую симметричную систему, а пивалат-анионы достраивают координационную сферу металлоцентров. Металлоцентры $\text{Mn}(6)$, $\text{Mn}(10)$ и симметрично-эквивалентные им связаны попарно мостиковой гидроксогруппой и лежат на плоскости боковых граней $\text{Mn}(3\text{A})\text{Mn}(2\text{A})\text{Mn}(4\text{A})\text{Mn}(8\text{A})$ и $\text{Mn}(3)\text{Mn}(2)\text{Mn}(8)\text{Mn}(4)$ (рис. 3). Хлорид-ионы и терминальные молекулы воды координированы металлоцентрами, образующими боковую поверхность параллелепипеда, перпендикулярную плоскости изображения ($\text{Mn}-\text{Cl}$ 2.529(1) и 2.541(1) Å; $\text{Mn}-\text{O}(\eta\text{-H}_2\text{O})$ 2.095(3)–2.268(3) Å).

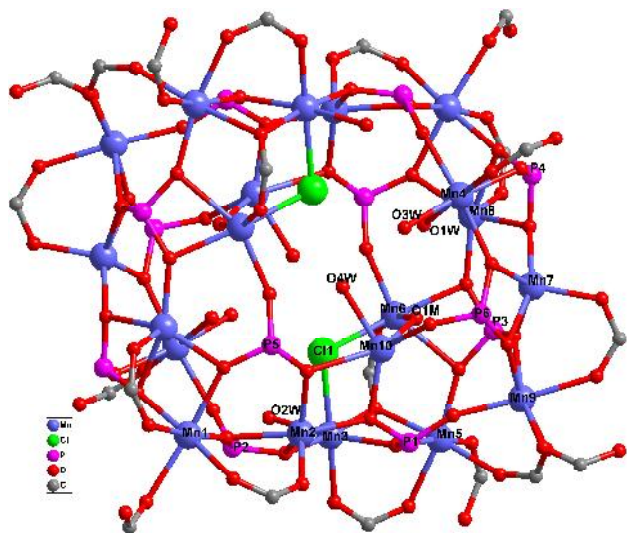


Рис. 3. Строение комплекса **3** (атомы H , Bu^t -заместители карбоксилат- и фосфонат-анионов не показаны).

По данным магнетохимических исследований для соединений **1–3** преобладает антиферромагнитный характер обменных взаимодействий (рис. 1б, 2б). Показано, что в **1** спин-спиновые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа между ионами

марганца(II) эквивалентны, наилучшее согласие экспериментальных данных и рассчитанной кривой достигнуто при параметрах $J_{\text{Mn-Mn}} = -0.097(1) \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{Mn}} = 1.993(1)$ (рис. 1б).

Известно, что повышение степени окисления марганца приводит к формированию гетеровалентных соединений и сопровождается наращиванием полиметаллического каркаса.

Реакция $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaPiv и $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}^t\text{Bu}$ в растворе $\text{MeOH-CH}_2\text{Cl}_2$, но в присутствии KMnO_4 (Схема 1) приводит к формированию гетеровалентного комплекса $[(\eta\text{-MeOH})(\mu\text{-MeOH})\text{Mn}^{\text{II}}_5\text{Mn}^{\text{III}}_{11}(\mu_4\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OMe})_5(\mu_6\text{-O}_3\text{P}^t\text{Bu})_3(\mu_3\text{-O}_3\text{P}^t\text{Bu})_4(\mu_4\text{-Piv})_3(\mu\text{-Piv})_5]$ (4).

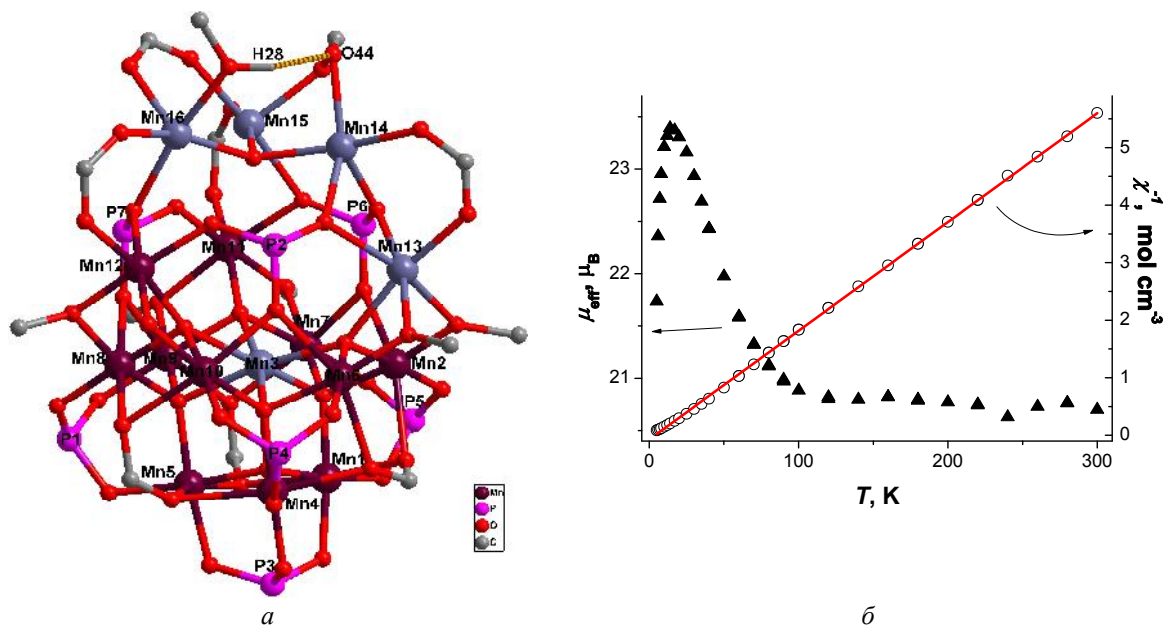


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса 4 (а) (атомы Н и Bu^t -заместители при карбоксилатных и фосфонатных группах не показаны) и его магнитное поведение (б): зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (\blacktriangle) и $1/\chi(T)$ (\circ).

Металлоостов 4 можно условно разделить на два фрагмента $\{\text{Mn}_{13}\text{O}_7\}$ и $\{\text{Mn}_3\text{O}\}$, связанных между собой двумя пента- и одним гексадентатными мостиковыми фосфонат-анионами в единую молекулу. Центральный атом марганца(II) ($\text{Mn}(3)$) в $\{\text{Mn}_{13}\text{O}_7\}$ находится в лигандном окружении семи атомов $\mu_4\text{-O}$ (Mn-O 2.107(4)–2.443(4) Å). Для атома марганца $\text{Mn}(13)$ значения длин связей Mn-O лежат в интервале 2.082(4)–2.263(4) Å, что также характеризует его как Mn^{II} . Остальные металлоцентры в $\{\text{Mn}_{13}\text{O}_7\}$ с К.Ч. = 6 находятся в степени окисления «3+»; Ян-Теллеровское осевое удлинение координационных полиэдров четко прослеживается при анализе значений длин связей (Mn-O 1.838(4)–1.999(4) и $\text{Mn}_{\text{axis}}\text{-O}$ 2.151(4)–2.354(4) Å).

Все металлоцентры в фрагменте $\{\text{Mn}_3\text{O}\}$ находятся в степени окисления «2+» ($\mu_3\text{-O}$ выходит из плоскости $\text{Mn}(14)\text{Mn}(15)\text{Mn}(16)$ на 0.514 Å, Mn-O 2.089(5)–2.111(5) Å) и имеют квадратно-пирамидальное лигандное окружение ($\text{Mn-O}(\text{Piv})$ 2.070(5)–2.173(6) Å, $\text{Mn-O}(\text{Bu}^t\text{PO}_3^{2-})$ 2.127(4)–2.234(6) Å).

Значение μ_{eff} для **4** при 300 К равно 20.70 μ_B , что соответствует расчетному значению (20.95 μ_B) для системы из невзаимодействующих ионов - пяти ионов с $S = 5/2$ и одиннадцати ионов с $S = 2$. Понижение температуры приводит к монотонному увеличению значения μ_{eff} до 23.39 μ_B при 14 К, которое сменяется падением до 21.74 μ_B при 5 К (рис. 4б). Поведение кривой $\mu_{\text{eff}}(T)$ указывает на реализацию ферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Падение кривой ниже 14 К может быть результатом конкурирующих антиферромагнитных обменных каналов и межмолекулярных взаимодействий.

Использование *n*-Bu₄NMnO₄ вместо KMnO₄ позволило не только существенно упростить синтез, но и сократить время протекания реакции, которая приводит к образованию анионного смешанно-валентного комплекса $[(\eta\text{-HPiv})_2(\eta\text{-MeOH})_2(\eta\text{-H}_2\text{O})_2\text{Na}_4(\eta\text{-Piv})_2][(\eta\text{-MeOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OMe})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{P}^{\text{t}}\text{Bu})_4(\mu_3\text{-O}_3\text{P}^{\text{t}}\text{Bu})_6(\eta\text{-Piv})_2]$, (**5**). Во всех описанных случаях депротонирование фосфоновой кислоты происходило за счет образования относительно слабой пивалиновой кислоты. В данном случае реакция образования соединения **5** протекает с участием пиридина (или 2,2'-bpy), поскольку в конечный продукт N-донорный лиганд не входит, по всей видимости, его участие ограничивается лишь ролью депротонирующего агента.

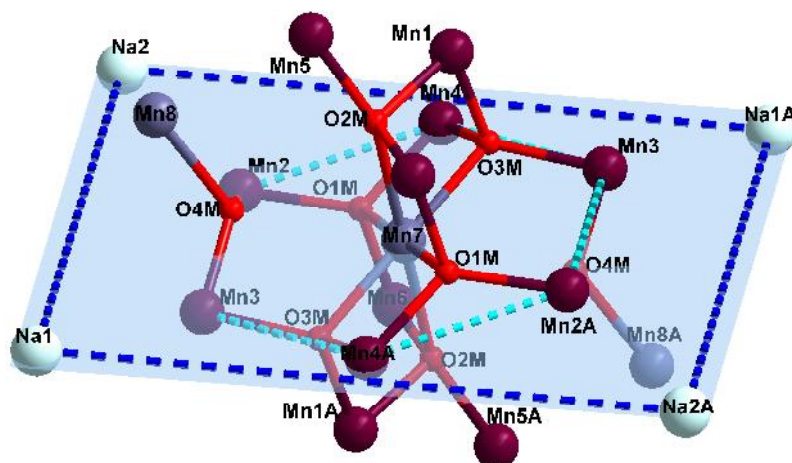


Рис. 5. Строение остова 15-ядерного аниона комплекса **5** в плоскости атомов Na.

Атом марганца(II) Mn(7)

в искаженном октаэдрическом окружении шести μ_4 -оксо-анионов (Mn–O 2.198(4)–2.438(4) Å) совпадает с центром инверсии C_i комплекса **5** и находится в центре шестиугольника из атомов: Mn(1), Mn(4), Mn(6) и симметрично-эквивалентных им Mn(1A), Mn(4A), Mn(6A) (Mn_{central}...Mn_{edge} 3.116(1)–3.214(1) Å, Mn_{edge}...Mn_{edge} 3.117(1)–3.300(1) Å) (рис. 5). Тригонально-бипирамидальное окружение атомов марганца(II) Mn(8) и Mn(8A) сформировано за счет координации трех атомов O фосфонат-анионов в экваториальной плоскости (Mn–O 2.094(5)–2.260(6) Å), μ_3 -мостикового атома O (Mn–O 2.200(4) Å) и атома O аксиальной молекулы MeOH (Mn–O 2.110(6) Å).

Остальные металлоцентры комплексного аниона комплекса **5** находятся в степени окисления «3+». Для Mn(1), Mn(4), Mn(6) и им эквивалентных атомов Mn(1A), Mn(4A), Mn(6A) имеет место Ян-Теллеровское осевое удлинение координационного

октаэдрического окружения ($Mn_{axis}-O$ 2.171(4)–2.677(2) и $Mn-O$ 1.869(5)–1.962(4) Å) и сжатие для атомов Mn(5), Mn(5A) ($Mn-O$ 2.016(5)–2.068(6) и $Mn_{axis}-O$ 1.902(5)–1.958(4) Å). Искаженное квадратно-пирамидальное окружение Mn(2), Mn(3) и Mn(2A), Mn(3A) сформированно тремя атомами O фосфонат-анионов и двух μ_3 - и μ_4 -мостиковых оксоанионов ($Mn_{axis}-O$ 2.117(5)–2.132(2) и $Mn-O$ 1.850(4)–1.988(4) Å).

Избыточный отрицательный заряд 15-ядерного аниона компенсируется четырьмя катионами натрия на периферии комплекса, которые занимают позиции в вершинах плоского прямоугольника (Na(1)...Na(2) 7.427(2) и Na(1)...Na(2A) 10.890(1) Å, Na...O($Bu^tPO_3^{2-}$) 2.504(1)–2.753(1) Å, рис. 5).

Последующее окисление комплекса 4 $KMnO_4$ (Схема 1) приводит к формированию 12-ядерного анионного комплекса марганца(III) сферического строения $K \cdot [Mn^{III}_{12}(\mu_3-O)_6(\mu-O)(\mu-OMe)_4(\mu_6-O_3PBu^t)_2(\mu_4-O_3PBu^t)(\mu_3-Piv)_2(\mu-Piv)_{11}]$ (6), который «инкапсулирует» катион калия подобно криптандам (рис. 6).

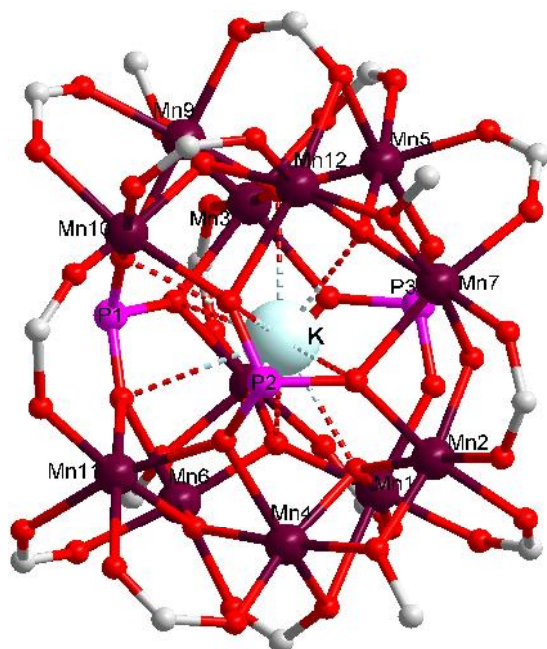


Рис. 6. Строение комплекса 6 (атомы H и Bu^t -заместители пивалатных и фосфонатных групп не показаны).

По данным PCA все атомы Mn находятся в степени окисления «3+» с типичным искажением октаэдрического лигандного окружения: осевое сжатие для атомов Mn(10) и Mn(11) ($Mn_{axis}-O$ 1.824(7)–1.997(1) и 2.078(5)–2.270(1) Å) и удлинение - для всех остальных металлоцентров ($Mn_{axis}-O$ 2.023(8)–2.427(8) и 1.854(6)–2.022(6) Å).

Катион калия находится внутри сферического каркаса 12-ядерного аниона ($K-O(\mu_3-O)$ 2.615(4)–2.704(4) Å, $K...O(Bu^tPO_3^{2-})$ 2.931(5)–3.074(4) Å, рис. 6).

Использование метанола играет важную роль, поскольку его замена на этанол приводит к кристаллизации пивалатного комплекса $[(HPiv)(EtOH)_3Mn^{II}_4Mn^{III}_2(O)_2(Piv)_{10}]$, в состав которого фосфонат-анион не входит.

Оказалось, что пивалат-анионы легко замещаются фосфонатными лигандами при действии метанольного раствора *трет*-бутилфосфоновой кислоты на уже выделенный комплекс $[(HPiv)(EtOH)_3Mn^{II}_4Mn^{III}_2(O)_2(Piv)_{10}]$ с образованием $[(\eta-HPiv)(\eta-MeOH)_2(\mu-H_2O)Mn^{II}_6Mn^{III}_6(\mu_3-O)(\mu_3-OH)_3(\mu-OMe)_8(\mu_6-O_3PBu^t)_2(\mu_4-O_3PBu^t)_2(\mu_3-O_3PBu^t)(\mu-Piv)_7]$ (7). В составе комплекса 7 содержатся шесть атомов Mn^{II} : Mn(1) в квадратно-пирамидальном лигандном окружении ($Mn-O$ 1.840(2)–2.060(3) Å) и Mn(4), Mn(5), Mn(7), Mn(9), Mn(12) в

искаженном октаэдрическом (Mn–O 1.860(2)–2.290(2) Å). Остальные металлоцентры следует отнести к Mn^{III}, для которых характерно осевое искажение октаэдрического окружения: Mn(8) – сжатие (Mn_{axis}–O 1.870(2)–1.900(2) и 2.010(2)–2.210(2) Å) и удлинение - для всех остальных (Mn_{axis}–O 2.120(3)–2.250(2) и 1.840(2)–2.060(3) Å). Молекула **7**, по-видимому, стабилизирована за счет системы внутримолекулярных Н-связей между мостиковыми ОН, ОН₂-группами, координированной молекулой HPiv и атомами кислорода О-донорных лигандов.

При проведении аналогичной реакции для **7** в неполярном гептане кристаллизуется 12-ядерный кластер [(η-HPiv)₄Mn^{II}₃Mn^{III}₉(μ₄-O)₂(μ₃-O)₄(μ₄,η²-O₃PBu^t)(μ₅-O₃PBu^t)(μ₄-O₃PBu^t)₂(μ₃-O₃PBu^t)₂(μ-Piv)₉] (**8**). В молекуле **8** атомы Mn(2), Mn(6) и Mn(4) расположены линейно (Mn...Mn 2.817(1) и 2.884(1)Å, угол Mn–Mn–Mn 174.64(4)°). Координационное число атомов Mn(6) и Mn(2) равняется 5 и соответствует искаженному квадратно-пирамидальному окружению (Mn_{axis}–O 2.107(4) и 2.274(4), Mn–O 1.862(3)–1.948(3) Å), периферийный Mn(4) находится в октаэдрическом окружении двух μ₄-мостиковых атомов О (Mn–O 1.892 (3) и 1.952 (4) Å), двух фосфонат- (Mn–O 1.907(4) и 2.217(4) Å) и двух пивалат-анионов (Mn–O 1.960(4) и 2.397(4) Å). Центральный атом Mn(6) является общим для двух тригональных пирамид {Mn₃(μ₄-O)} сопряженных по общему ребру Mn(4)Mn(6) с атомами Mn^{II}(9), Mn^{II}(12) в вершинах (Mn_{edge}...Mn_{edge} 3.139(1)–3.459(1) Å и (Mn_{axis}...Mn_{edge} 3.158(1)–3.816(1) Å) и для ромбического фрагмента {Mn₄(μ₃-O)₂} типа «бабочки» (Mn_{edge}...Mn_{edge} 3.168(1)–3.351(1) Å), образованного двумя треугольниками {Mn₃(μ₃-O)} с общим ребром Mn(6)Mn(2). Периферийные металлоцентры Mn(5), Mn(10) и Mn(1), Mn(3) попарно связаны тридентатно-мостиковым оксо-анионом и образуют ребра треугольников: {Mn(5)Mn(10)Mn(7)(μ₃-O(5M))} и {Mn(1)Mn(3)Mn(8)(μ₃-O(6M))} соответственно.

Остальные атомы марганца находятся в степени окисления «3+» с осевым искаженным октаэдрическим окружением: удлинение (Mn_{axis}–O 2.108(4) и 2.326(4), Mn–O 1.864(3)–1.977(4) Å) и сжатие (Mn_{axis}–O 1.885(4) и 1.890(4), Mn–O 2.025(4)–2.120(4) Å) для Mn(5).

В результате проведенных исследований было показано, что пивалатно-фосфонатные комплексы марганца(II, III) могут быть получены не только самосборкой из простых доступных компонентов, но и, что не менее важно, из ранее изученных пивалатных комплексов. Варьирование условиями синтеза (растворитель, температура, наличие или отсутствие окислителя) позволяет получать полиядерные комплексы двух-, трехвалентного марганца или смешанно-валентные соединения.

3.2. Синтез фосфонатных комплексов Fe(III).

Получение гетеролигандных фосфонатных комплексов железа проводилось с использованием методов отработанных при синтезе соединений марганца. Самосборкой из простых солей: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LiPiv и $\text{Li}_2\text{O}_3\text{PPh}$ был получен нонаядерный комплекс $[\text{Fe}_9(\mu_3\text{-O})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PPh})_3(\mu\text{-Piv})_{13}] \cdot \text{MeCN}$ (**9**·MeCN) (рис.7).

В металлоостове **9** три треугольных фрагмента $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$ сопряженных друг с другом в вершинах Fe(4), Fe(6), Fe(9) и сшиты фосфонатными мостиками с вершинами четвертого треугольного фрагмента $\{\text{Fe}_1\text{Fe}_2\text{Fe}_3\}$ в полиэдрический каркас.

Проведение реакции в присутствии 6-метил-2-пиридона (Hmhp) приводит к образованию октаядерного комплекса $[(\eta\text{-H}_2\text{O})(\eta\text{-Hmhp})_3\text{Fe}_8\text{Li}_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OH})(\mu_5, \eta^2\text{-PhPO}_3)(\mu_5\text{-O}_3\text{PPh})(\mu_4\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu\text{-Piv})_9]$ (**10**).

В молекуле **10** атом Fe одного из треугольных фрагментов замещается на два литиевых (рис. 8), что приводит к «раскрытию» исходного полиэдрического металлоостова, в котором атомы металлов находятся на несвязывающих расстояниях $\text{Fe} \dots \text{Fe}$ 3.292(2)–3.563(2) Å, $\text{Fe} \dots \text{Li}$ 2.887(2) и 3.320(2) Å, $\text{Li} \dots \text{Li}$ 3.080(3) Å. Атомы железа(III) имеют октаэдрическое окружение сформированное атомами O оксо-анионов (Fe-O 1.894(7)–1.982(8) Å), фосфонат- (Fe-O 1.943(9)–2.116(7) Å) и пивалат-анионов (Fe-O 1.990(1)–2.089(7) Å), а также атомами O концевых молекул Hmhp (Fe-O 2.063(1), 2.086(8) Å) и воды (Fe-O 2.110(1) Å).

В присутствии пиридина реакция $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Piv}$ с $\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh}$ протекает с замещением пивалатных групп на фосфонат-анионы и терминальных молекул на пиридин с образованием $[n(\text{H}_3\text{O}^+)] [\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_3\text{PPh})_3(\mu\text{-Piv})_3(\eta\text{-py})_3]^{n-} \cdot (6-n)(\text{H}_2\text{O})$ (**11**·(6-n)(H₂O)), в котором сохраняется треугольный остов исходного соединения (рис. 9).

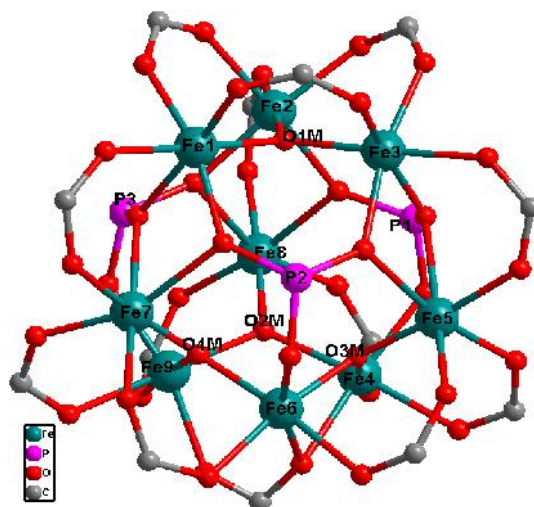


Рис. 7. Строение металлоостова комплекса **9** (Bu^t и Ph-заместители не показаны).

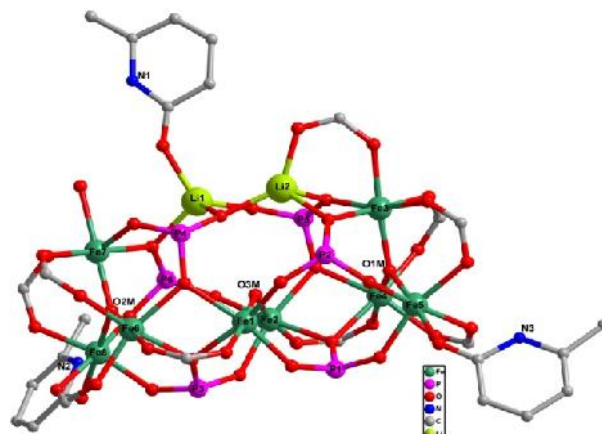


Рис. 8. Строение комплекса **10** (атомы H, Bu^t- и Ph- заместители не показаны).

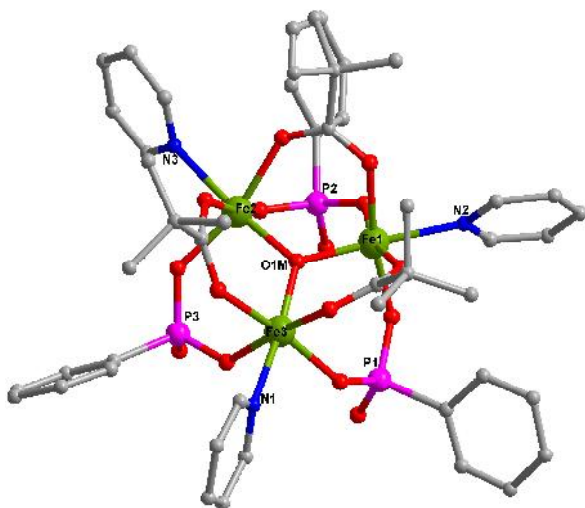
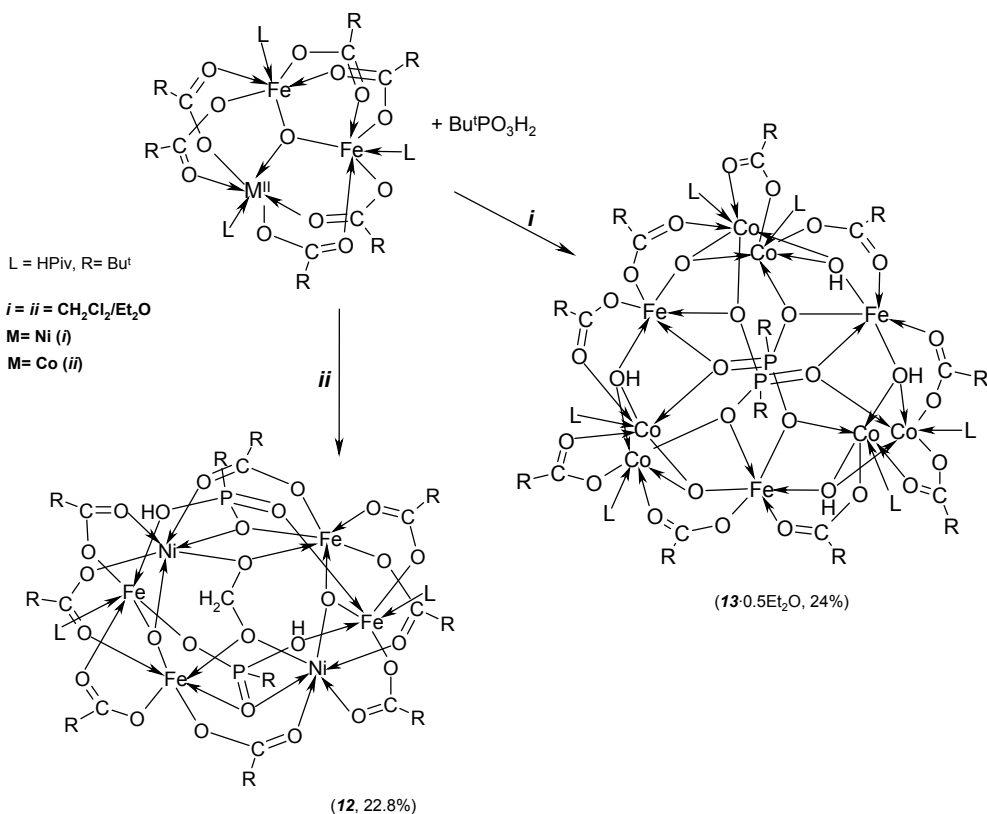


Рис. 9. Структура комплекса 11.

При взаимодействии $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ с $\text{Bu}^t\text{PO}_3\text{H}_2$ происходит замещение лишь части координированных карбоксилат-анионов, сопровождающееся депротонированием фосфоновой кислоты с удалением молекул HPiv , и в результате кристаллизуется гетерометаллический продукт $[(\eta\text{-HPiv})_2\text{Fe}_4\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_4\text{-CH}_2\text{O}_2)(\mu_4\text{-NO}_3\text{P}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-Piv})_8]$ (**12**, схема 2). В данном соединении трехъядерный фрагмент $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}$

практически полностью сохраняет свои структурные характеристики. Каркас **12** представляет два треугольных фрагмента $\{\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-O})\}$ связанных между собой двумя фосфонатными и одним метандиолатным анионами. В полученном продукте лишь незначительно меняются длины связей $\text{Fe-O}(\text{HPiv})$ и расстояния $\text{Fe}\dots\text{Fe}$ и $\text{Fe}\dots\text{Ni}$.

Схема 2



Полиядерный гетерометаллический комплекс $[(\eta\text{-HPiv})_6\text{Fe}_3\text{Co}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{P}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-Piv})_9]$ (**13**, рис. 10) представляет собой продукт трансформации кобальтсодержащего пивалатного комплекса $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ в реакции с $\text{Bu}^t\text{PO}_3\text{H}_2$. Нарастание металлоостова происходит за счет сшивки фрагментов $\{\text{FeCoO}\}$ с образованием объемного цикла из трех гетерометаллических искаженных ромбов

{Fe₂Co₂} сопряженных по общим периферийным атомам Fe. Внутреннюю полость цикла с двух сторон закрывают два μ₆-фосфонат-аниона, связывая при этом шесть атомов металла каждый.

Металлоостов молекулы **13** можно рассматривать как искаженную тригональную антипризму, вершины которой занимают атомы кобальта, в экваториальной плоскости, которой лежат три атома железа Fe(5), Fe(7) и Fe(8). Плоскости антипризмы повернуты на 29.82(6)–32.13(6)° друг относительно друга (рис. 10б). Атомы металлов в молекуле **13** расположены на несвязывающих расстояниях Co...Co 3.000(2)–3.011(2) Å, Fe...Fe 4.602(3)–4.623(3) Å и Co...Fe 3.104(3)–3.758(3) Å.

Исследования магнитных свойств соединений **9–13** в диапазоне температур 2–300 К показали, что для всех комплексов преобладают антиферромагнитный тип обменных взаимодействий. Значение магнитных моментов для этих соединений при комнатной температуре ниже расчетных (**9**: μ_{eff} = 9.59 μ_B, μ_{cacl} = 17.75 μ_B; **10**: μ_{eff} = 10.04 μ_B, μ_{cacl} = 16.37 μ_B; **11**: μ_{eff} = 5.57 μ_B, μ_{cacl} = 10.25 μ_B; **12**: μ_{eff} = 6.37 μ_B, μ_{cacl} = 12.49 μ_B, **13**: μ_{eff} = 13.55 μ_B, μ_{cacl} = 13.96 μ_B), что типично для оксо-связанных систем треугольного строения и является результатом сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между парамагнитными центрами.

Значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений при исследовании спектров мёссбауэровской ⁵⁷Fe-спектроскопии соединений **9** и **11–13** позволяют однозначно сделать вывод о наличии в комплексах только ионов высокоспинового железа(III): ΔE_{Q1} = 0.79 мм·с⁻¹, δ₁ = 0.44 мм·с⁻¹ и ΔE_{Q2} = 1.83 мм·с⁻¹, δ₂ = 0.44 мм·с⁻¹ (для **9**), ΔE_Q = 0.75 мм·с⁻¹, δ = 0.38 мм·с⁻¹ (для **11**) и ΔE_Q = 0.48 мм·с⁻¹, δ = 0.42 мм·с⁻¹ (для **12**) и ΔE_Q = 0.68 мм·с⁻¹, δ = 0.54 мм·с⁻¹ (для **13**). Следует подчеркнуть, что при комнатной температуре для комплекса **9** наблюдаются два квадрупольных дублета характерных для высокоспинового железа(III). При понижении температуры площадь дублета с большим квадрупольным расщеплением уменьшается и полностью исчезает при 16 К. Вероятно дублет высокоспинового атома Fe(III) с большим квадрупольным расщеплением

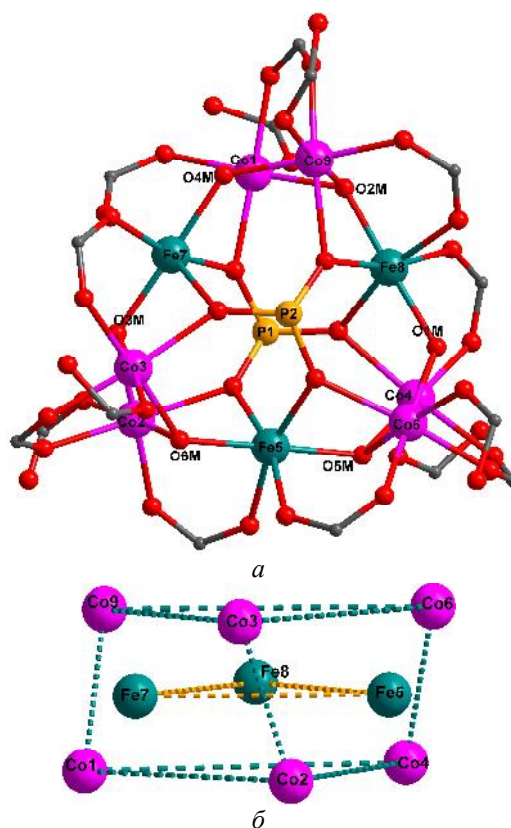


Рис. 10. Строение молекулы комплекса **13** (а) (атомы водорода ОН-групп, Bu^t-заместители при карбоксилат- и фосфонат-анионах не показаны) и строение металлоостова (б).

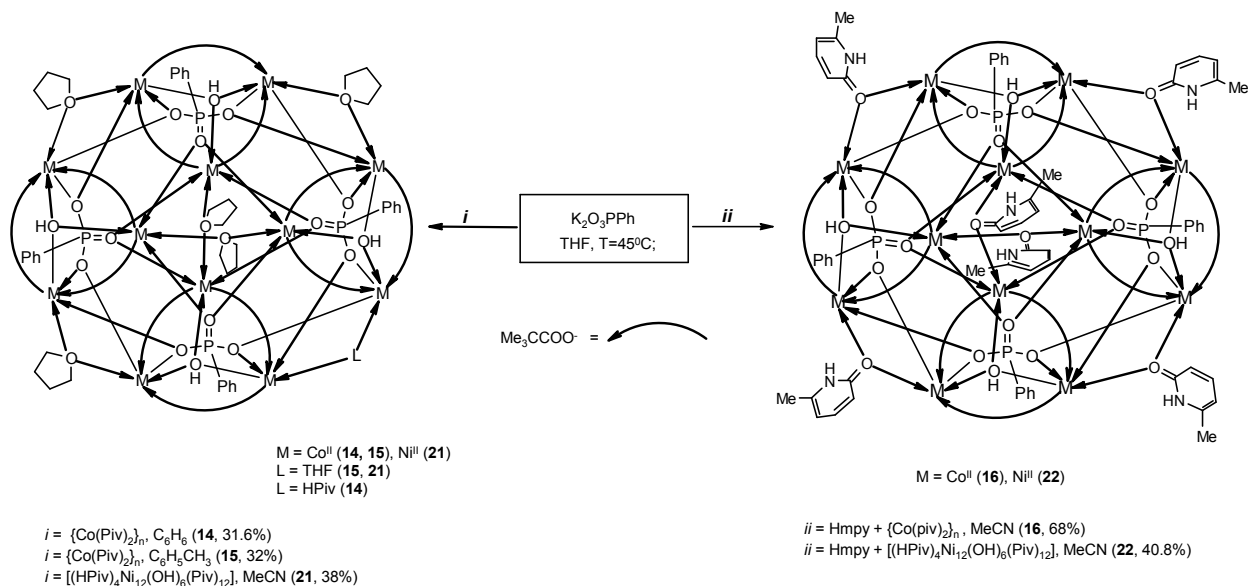
соответствует атомам металла с наиболее сильно искаженным октаэдрическим полиэдром, однако данное предположение требует более детального изучения.

3.3. Полиядерные разнолигандные комплексы кобальта и никеля, содержащие триметилацетатные, пиридонатные и фосфонатные мостики.

Взаимодействие $\{Co(Piv)_2\}_n$ с K_2O_3PPh в смеси C_6H_6 -THF (1 : 3) приводит к формированию кристаллов 12-ядерного комплекса $[(\mu-THF)_5(\eta-HPiv)Co_{12}(\mu_3-OH)_4(\mu_6-O_3PPh)_4(\mu-Piv)_{12}]$ (**14**). В случае замены бензола на толуол в аналогичных условиях образуется 12-ядерный комплекс $[(\mu-THF)_6Co_{12}(\mu_3-OH)_4(\mu_6-O_3PPh)_4(\mu-Piv)_{12}]$ (**15**), имеющий строение подобное комплексу **14** (Схема 3).

При введении в реакцию систему $\{Co(Piv)_2\}_n$ - K_2O_3PPh в MeCN-THF 6-метил-2-пиридон (Hmhp) образуется схожее по строению соединение $[(\mu-Hmhp)_6Co_{12}(\mu_3-OH)_4(\mu_6-O_3PPh)_4(\mu-Piv)_{12}]$ (**16**·6.5MeCN, схема 3). Следует отметить, что кристаллы комплексов **14-16** с соотношением Co : P равным 3 : 1 образуются независимо от соотношения исходных реагентов, $\{Co(Piv)_2\}_n$ и K_2O_3PPh .

Схема 3



В реакции с триметилацетатом никеля $[(HPiv)_4Ni_9(OH)_6(Piv)_{12}]$ были получены комплексы $[(\mu-THF)_6Ni_{12}(\mu_3-OH)_4(\mu_6-O_3PPh)_4(\mu-Piv)_{12}]$ (**21**, схема 3) и $[(\mu-Hmhp)_6Ni_{12}(\mu_3-OH)_4(\mu_6-O_3PPh)_4(\mu-Piv)_{12}]$ (**22**) аналогичного строения.

Перекристаллизация соединений **14-16** из малополярных растворителей: $C_6H_5CH_3$, $CHCl_3$, THF, CH_2Cl_2 не приводит к изменению их строения и состава. Этанол приводит к их деструкции с образованием известных соединений $[(EtOH)_2Co_4(OH)_2(Piv)_4]$ (для **14** и **15**) или $[(EtOH)_6Co_{10}(O)(OH)_2(Hmhp)_6(Piv)_6]$ (для **16**) соответственно. Действие Hmhp на

14 или **15** приводит к замещению мостиковых молекул THF с образованием более стабильного комплекса **16**.

3.4. Синтез гомо- и гетерометаллических полиядерных соединений Co(II) методом термолитза в декане.

Термолиз полиядерных молекул в высококипящих растворителях является одним из способов наращивания их металлоостова [1].

При термолитзе комплекса **16** имеет место частичная деградация металлоостова: удаление двух гидроксогрупп O(1M), O(3M) и трех атомов кобальта Co(2), Co(3), Co(4) приводит к сильной деформации остова исходной молекулы 12-ядерного комплекса. В результате деградации в конечном продукте два идентичных фрагмента {Co₉} сочленены μ₃- и μ₆-фосфонатными лигандами в наноразмерную «гантелеподобную» молекулу комплекса $[(\eta\text{-Hmhp})_2(\mu\text{-Hmhp})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Co}_{18}(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_5\text{-O}_3\text{PPh})_6(\mu_3\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_2,\eta^2\text{-Piv})_8(\mu\text{-Piv})_4(\eta\text{-Piv})_2]$ (**17**) (~22 Å вдоль оси молекулы) (рис. 11).

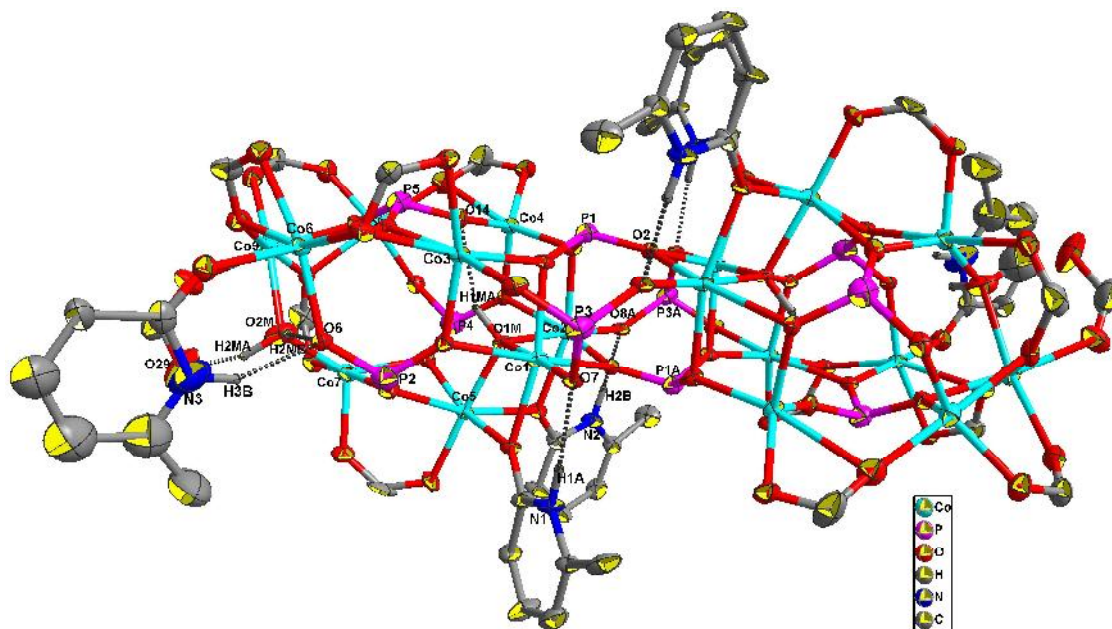


Рис. 11. Молекулярное строение соединения **17** (Ph-, Bu^t – заместители не показаны).

Вероятно, процесс формирования 18-ядерного комплекса **17** в этой термической реакции также предполагает обмен лигандов и/или образование более сложных структур обеднённых фосфонат-анионами. Формально наращивание металлоостова комплекса **17** можно рассматривать подобно «удвоению» анионов Кеггина.

Предположение о формировании соединений с недостатком фосфонат-анионов при термолитзе **16** подтверждается фактом выделения из маточного раствора 11-ядерного

[1] А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Г.Г.Александров, М.О.Понина, С.Е.Нефёдов, И.Л.Ерёменко, И.И.Моисеев. *Изв. АН, сер. хим.* 2000. № 5. с. 960-961

комплекса состава $[(\mu\text{-Hmhp})\text{Co}_{11}(\mu_3\text{-OH})(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_5\text{-O}_3\text{PPh})(\mu_3, \eta^2\text{-mhp})_5(\mu_2, \eta^2\text{-Piv})_8(\mu\text{-Piv})_4]$ (**18**), в котором дефицит фосфонатных лигандов компенсирован наличием в его структуре пиридонат-анионов, проявляющих различные типы связывания с атомами кобальта.

Полидентатная функция дианиона фосфоновой кислоты способствует образованию гетерометаллических комплексов как с атомами 3d-, так и других металлов. Однако подбор условий получения такого рода гетероядерных соединений является трудоемким, поскольку возможно образование нескольких продуктов. Для направленного получения целевых соединений необходимо нахождение

оптимального соотношения солей металлов, кислоты (или соли кислоты), а так же поиск дополнительных лигандов и подбор условий проведения реакции, способствующих образованию гетерометаллических соединений.

Нагревание в декане реакционной смеси $\{\text{Co}(\text{Piv})_2\}_n : \text{Na}_2\text{O}_3\text{PPh} : \text{Hmhp}$ (6 : 2 : 3) позволило выделить комплекс $[(\eta\text{-HPiv})_2(\mu\text{-Hmhp})_4\text{Na}_6\text{Co}_5(\mu_6, \eta^2\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_3, \eta^2\text{-Piv})_2(\mu_3\text{-Piv})_3(\mu\text{-Piv})_7]$ (**19**, рис. 13), в составе которого отсутствуют оксо-, гидроксо- и аква лиганды.

В условиях дефицита лигандов наблюдалось увеличение дентатности фосфонат-иона (μ_6, η^2 -тип координации) и понижение координационного числа кобальта. В результате в молекуле **19** только центральный атом кобальта Co(3) находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении, два атома кобальта Co(1) и Co(4) имеют искаженное тригонально-бипирамидальное лигандное окружение образованное пятью атомами O одного хелатно-мостикового фосфонат-аниона и четырех пивалат-анионов,

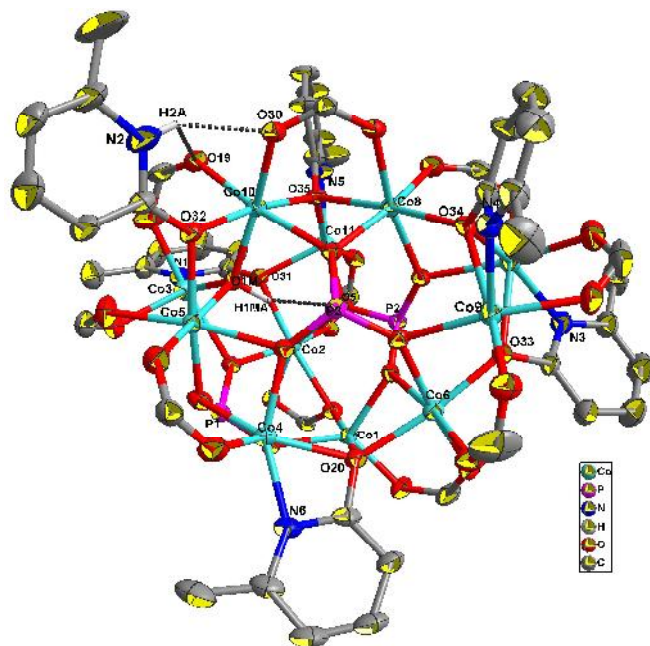


Рис. 12. Строение молекулы комплекса **18**.

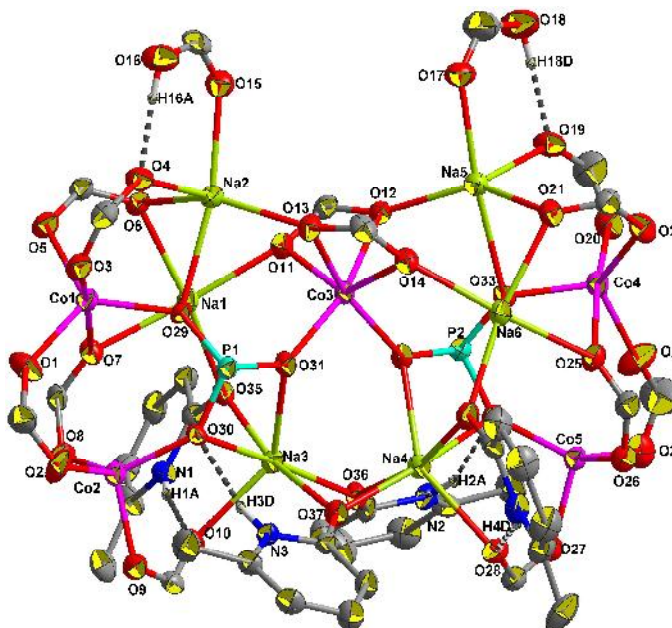


Рис. 13. Молекулярное строение комплекса **19**.

остальные атомы кобальта Co(2) и Co(5) находятся в тетраэдрическом лигандном окружении, сформированном атомами O фосфонат- и пивалат-анионов. Четыре нейтральные молекулы 6-метил-2-пиридона выполняют мостиковую функцию между атомами натрия Na(1), Na(3), Na(4) и Na(6).

В условиях, аналогичных получению соединения **19**, но с использованием небольшого количества NaOH, наблюдается образование кристаллов другого комплекса $[(\eta\text{-H}_2\text{O})_4\text{Na}_{12}\text{Co}_{12}(\mu_5, \eta^2\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu_3, \eta^2\text{-mhp})_8(\mu\text{-Piv})_4(\mu_3\text{-Piv})_8]$ (**20**, рис. 14а).

Дианионы фенилфосфоновой кислоты в молекуле **20** связывают атомы Co и Na, проявляя μ_6 - и μ_5, η^2 -мостиково-хелатный тип координации (рис. 14а). Атомы Na находятся в искаженном квадратно-пирамидальном (Na(4), Na(5), Na(6), Na(7), Na(8) и Na(10)) и тригонально-бипирамидальном (Na(1), Na(2), Na(3), Na(9), Na(11), Na(12)) окружениях. Атомы Co(1), Co(6), Co(9), Co(10) имеют тетраэдрическое лигандное окружение сформированное четырьмя атомами O: хелатно-мостиковых O, O', O'' -фосфонат- и O, N -пиридонат-ионов, а также мостиковых O, O', O'' -фосфонат- и O, O' -пивалат-ионов, в то время как остальные атомы кобальта находятся в искаженном тригонально-бипирамидальном лигандном окружении. Восемь 6-метил-2-пиридонатных анионов хелатно связаны с атомами Co и в то же время выполняют

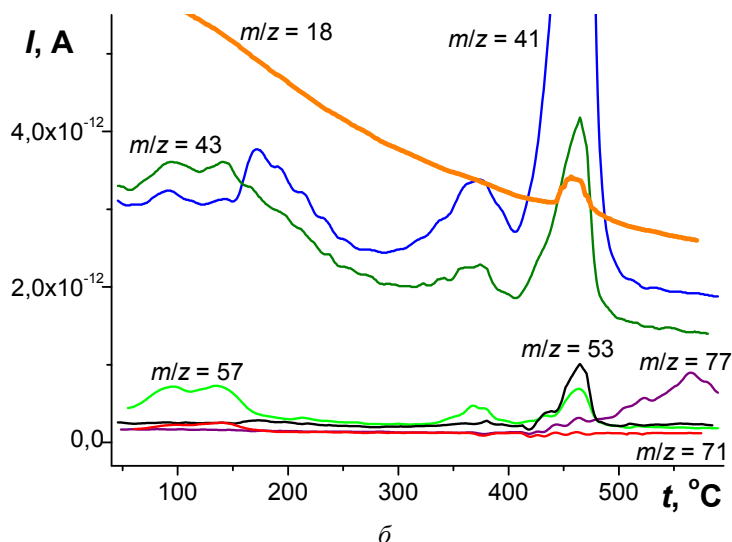
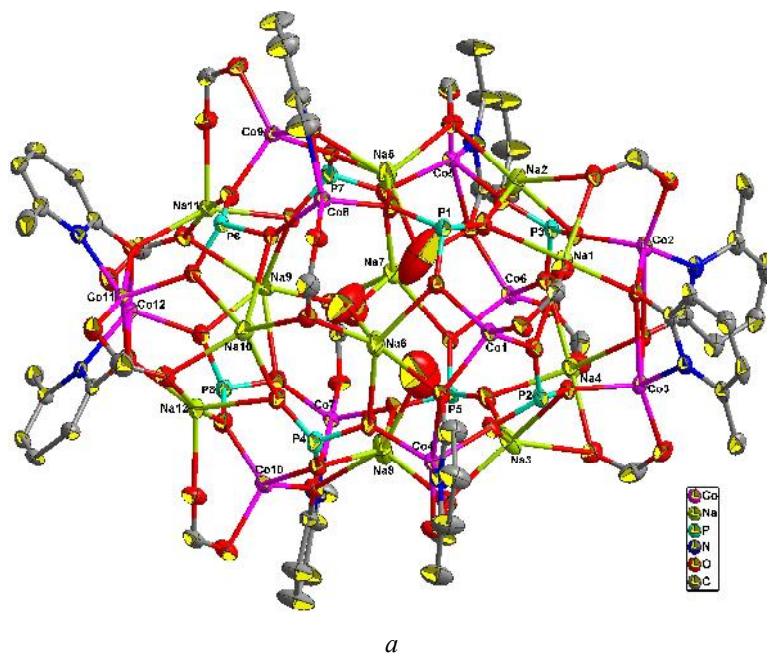


Рис. 14. Молекулярное строение комплекса **20** (а, Ph- и Bu^t-группы не показаны) и наиболее характерные пики регистрируемых ионных токов в газовой фазе в условиях термогравиметрического эксперимента при нагревании комплекса **20** в инертной атмосфере (б): C₃H₅⁺(41), C₃H₇⁺(43), C₄H₉⁺(57), C₅H₁₁⁺(71), C₃H₃N⁺(53), C₆H₅⁺(77).

мостиковую функцию между атомами Na и Co. Оставшиеся двенадцать пивалат-анионов проявляют μ - и μ_3 -мостиковый тип координации.

Для оценки термической стабильности кластеров **19** и **20** мы провели их термораспад. Отсутствие координированных нейтральных лигандов в структуре комплекса **20** заметно повышает его стабильность по сравнению с **19** (полная деструкция комплексов **19** и **20** в атмосфере аргона наблюдается при 500 и 540 °С соответственно). Распад соединений сопровождается удалением нейтральных молекул (для **19**) и окислительно-восстановительной деструкцией органических лигандов. Следует особо отметить, что удаление координированной воды из структуры комплекса **20** начинается при температуре 470 °С (рис. 14б, кривая для пика с $m/z = 18$). Такой неожиданный эффект, вероятно, обусловлен спецификой его структуры, поскольку координированная вода оказывается внутри «многослойной капсулы» молекулы **20**.

3.5. Формирование полиядерных комплексов никеля(II) островного строения.

При получении никелевых соединений эффективным оказался синтез с использованием девятиядерного триметилацетата $[(\text{HPiv})_4\text{Ni}_9(\text{OH})_4(\text{Piv})_{12}]$ и различных фосфонатных лигандов.

Соединения близкого строения $[(\mu\text{-L})_6\text{Ni}_{12}(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu\text{-Piv})_{12}]$ (L = THF (**21**), Hmhp (**22**)) формируются при взаимодействии $[(\text{HPiv})_4\text{Ni}_9(\text{OH})_4(\text{Piv})_{12}]$ с $\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh}$ в системе растворителей THF-MeCN (схема 3), образование которых не зависит от соотношения исходных компонентов. Строение выделенных комплексов подобно кобальтсодержащим аналогам **14–16**. Проведенные эксперименты показали, что решающим фактором, предопределяющим образование того или иного соединения, является используемый в синтезе растворитель, в частности его полярность и чистота.

При использовании вместо свежеперегнанного MeCN при кристаллизации комплекса **22** из коммерчески доступного ацетонитрила 99.7% чистоты наблюдается формирование кристаллов комплекса состава: $[(\mu\text{-Hmhp})_7(\eta\text{-HPiv})_4\text{Ni}_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu\text{-Piv})_6]$ (**23**, рис. 15а), что требует дальнейших исследований.

Показано, что взаимодействие пивалата никеля $[\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4]$ с фенилфосфоновой кислотой при соотношении реагентов $\text{Ni}_{\text{at}} : \text{O}_3\text{PPh} = 4 : 1$ в EtOH при комнатной температуре позволяет получить октаядерный комплекс никеля(II) $[(\eta\text{-HPiv})_6\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu\text{-Piv})_8(\mu\text{-EtOH})_2]$ (**24**). Металлоостов **24** представляет собой систему двух искаженных ромбов $\{\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ связанных посредством двух мостиковых молекул этанола (Ni-O 2.107(4)-2.149(4) Å, Ni...Ni 2.294(1) и 2.965(1) Å) и двух μ_5 -фосфонат-анионов (Ni-O 2.019(4)-2.103(4) Å). Вероятно, переход к сильнополярному этанолу на первоначальном этапе приводит к образованию описанного ранее комплекса

состава $[(\eta\text{-EtOH})_6\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_4(\eta^2\text{-Piv})_2]$. Подтверждением данного предположения служит аналогия структурного мотива комплекса $[(\text{EtOH})_6\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-Piv})_4(\eta^2\text{-Piv})_2]$ в виде плоского ромба $\{\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$, над и под плоскостью которого располагаются две $\mu_3\text{-OH}$ -группы. В **24** два фрагмента $\{\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ «сшиваются» μ_5 -мостиковыми фосфонатными группами с образованием октаядерной молекулы (расстояния $\text{Ni}_{\text{cent}}\dots\text{Ni}_{\text{cent}}$ 3.128(1)–3.175(1), $\text{Ni}_{\text{edge}}\dots\text{Ni}_{\text{edge}}$ 3.021(1)–3.800(1) Å, рис. 15б) и, как результат, наблюдается деформация фрагментов $\{\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ по типу «бабочки».

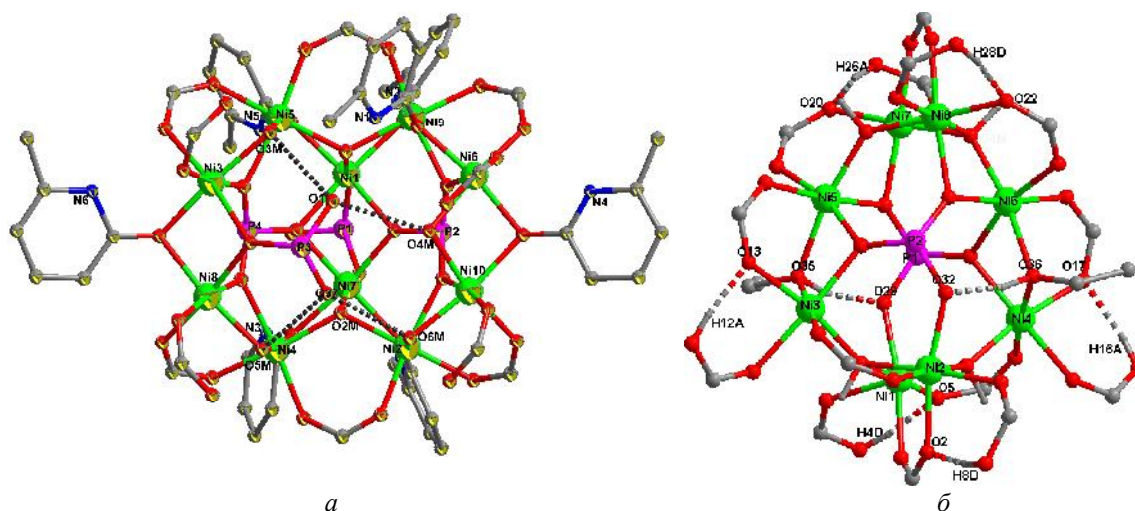


Рис. 15. Строение молекул комплексов **23** (а) и **24** (б) (Ph- и Bu^t -группы не показаны).

Замена $\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh}$ на более слабые кислоты $\text{H}_2\text{PO}_3\text{Bu}^n$ и $\text{H}_2\text{PO}_3\text{Bu}^t$, содержащие донорные алкильные группировки, способные в той или иной мере компенсировать потерю электронной плотности на атомах кислорода, в реакции с $[\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4]$ приводит к формированию совершенно разных соединений: $[(\eta\text{-HPiv})_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^n)_2(\mu\text{-Piv})_8][(\eta\text{-THF})_2(\eta\text{-HPiv})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^n)_2(\mu\text{-Piv})_8]$ (**25**) и $[(\mu\text{-H}_2\text{O})_6(\mu\text{-THF})_4\text{Ni}_{11}(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_6\text{-O}_3\text{PBU}^t)(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^t)(\mu_4\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu\text{-Piv})_9(\eta\text{-Piv})_2]$ (**26**, $\text{Ni}\dots\text{Ni}$ 2.887(5)–3.813(7), $\text{Ni}\text{-O}(\mu_4\text{-O})$ 2.098(3)–2.179(4), $\text{Ni}\text{-O}(\mu_3\text{-O})$ 1.988(4)–2.117(3), $\text{Ni}\text{-O}(\mu_3\text{-OH})$ 1.993(4)–2.554(4), $\text{Ni}\text{-O}(\mu\text{-H}_2\text{O})$ 1.993(3)–2.025(5), $\text{Ni}\text{-O}(\text{Bu}^t\text{PO}_3^{2-})$ 2.0441(5)–2.1524(4), $\text{Ni}\text{-O}(\text{Piv})$ 1.982(2)–2.052(3), $\text{Ni}\text{-O}(\text{HPiv})$ 2.153(3) Å).

Соединение **25** является сокристаллизатом молекул со структурой близкой к **24**: $[(\eta\text{-HPiv})_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^n)_2(\mu\text{-Piv})_8]$ (**25a**) и $[(\eta\text{-THF})_2(\eta\text{-HPiv})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^n)_2(\mu\text{-Piv})_8]$ (**25b**), в которых мостиковую функцию вместо этанола выполняют молекулы воды.

Обнаружено, что введение дополнительного лиганда Nmhr в реакцию $[(\text{HPiv})_4\text{Ni}_9(\text{OH})_4(\text{Piv})_{12}]$ с $\text{H}_2\text{PO}_3\text{Bu}^t$, вероятно, вызывает стерические затруднения в процессе формирования металлоостова, что приводит к образованию 10-ядерного соединения в форме «полусферы» $[(\mu\text{-Nmhr})_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_4\text{Ni}_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH})(\mu_6\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu\text{-$

$\text{O}_3\text{P}^t\text{Bu}^t)(\mu\text{-Piv})_9(\eta\text{-Piv})_2]$ (**27**, Ni–O($\mu_3\text{-OH}$) 2.010(7)–2.044(7) Å; Ni–O($\mu\text{-OH}$) 2.053(9) и 2.022(9) Å; Ni–O($\mu\text{-H}_2\text{O}$) 2.062(7)–2.085(9) Å; Ni–O(Hmhp) 2.031(9)–2.135(9) Å; Ni–O(Piv) 2.000(9)–2.068(8) Å; Ni–O(HPiv) 2.010(1)–2.045(9) Å; Ni–O($\text{Bu}^t\text{PO}_3^{2-}$) 2.047(6)–2.138(6) Å). При этом молекула комплекса **27** стабилизирована за счет внутримолекулярного водородного связывания между атомами водорода монодентатно-координированных мостиковых молекул 6-метил-2-пиридона и атомами кислорода мостиковых карбоксилатных лигандов: $\text{NH}\cdots\text{O}(\text{Piv})$ 2.00(1)–2.14(1) Å или протонов молекул воды и гидроксогрупп и атомов O фосфонат-анионов $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(\text{Bu}^t\text{PO}_3^{2-})$ 1.81(1)–2.33(1) Å).

Кроме того показано, что замена карбоксилатного лиганда также способна определять строение конечного продукта. Хотя нам и не удалось выделить кристаллические продукты при взаимодействии $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{Otf})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с фосфоновыми кислотами (в первом случае из-за образования нерастворимых продуктов, а во втором случае из-за высокой растворимости конечного продукта с переходом в стеклообразную массу); реакция $\text{H}_2\text{O}_3\text{Bu}^t$ с трифенилацетатом никеля(II) $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}_2(\text{Ph}_3\text{CCOO})_4]$ в THF протекает с образованием трехъядерного

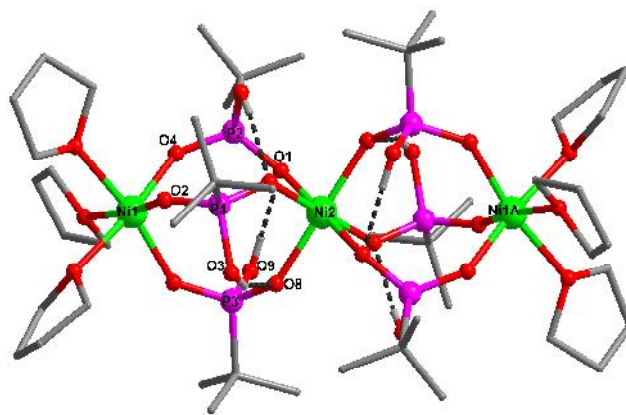


Рис. 16. Строение молекулы **28**.

молекулярного комплекса линейного строения $[(\eta\text{-THF})_6\text{Ni}_3(\mu\text{-HO}_3\text{P}^t\text{Bu}^t)_6]$ (**28**, рис. 16). Атомы металла находятся в искаженном октаэдрическом лигандном окружении (центральный атом Ni(2) в окружении шести атомов O шести мостиковых фосфонат-анионов, периферийные атомы Ni(1) и Ni(1A) в окружении шести атомов кислорода трех мостиковых фосфонат-анионов и трех молекул THF (Ni...Ni 4.640(2) Å, Ni–O(Bu^tHPO_3) 2.000(1) и 2.015(1) Å, Ni–O(THF) 1.139(1) Å). Образованная лигандная сфера дополнительно стабилизирована внутримолекулярными водородными связями между свободными атомами O и протонами гидроксильных групп мостиковых фосфонат-анионов ($\text{O}\cdots\text{HO}$ 1.93(1) Å, $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.707(2) Å).

Выводы:

- Разработаны методы получения комплексов марганца(II, III), железа(III), кобальта(II) и никеля(II) с фосфонатными лигандами позволила выделить ряд новых полиядерных гомо- и гетерометаллических соединений (**28** комплексов), рентгеноструктурное исследование которых позволило обнаружить новые структурные типы металлоостова карбоксилатно-фосфонатных комплексов: $[(\eta\text{-HPiv})_8\text{Mn}^{\text{II}}_{10}(\mu\text{-Cl})_4(\mu_5, \eta^2\text{-O}_3\text{P}^t\text{Bu}^t)_4(\mu_5\text{-}$

Piv)₈], $[(\eta\text{-HPiv})_8(\eta\text{-H}_2\text{O})_8\text{Mn}^{\text{II}}_{20}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu_5, \eta^2\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu_4, \eta^2\text{-O}_3\text{PBU}^t)_6(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^t)_4(\mu_3\text{-Piv})_2(\mu\text{-Piv})_{10}]$, $[(\eta\text{-HPiv})_2(\eta\text{-MeOH})_2(\eta\text{-H}_2\text{O})_2\text{Na}_4(\eta\text{-Piv})_2][(\eta\text{-MeOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OMe})_4(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^t)_4(\mu_3\text{-O}_3\text{PBU}^t)_6(\eta\text{-Piv})_2]$, $\text{K} \cdot [\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\mu_3\text{-O})_6(\mu\text{-O})(\mu\text{-OMe})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu_4\text{-O}_3\text{PBU}^t)(\mu_3\text{-Piv})_2(\mu\text{-Piv})_{11}]$, $[(\eta\text{-HPiv})_6\text{Fe}_3\text{Co}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu\text{-Piv})_9]$, $[(\eta\text{-Hmhp})_2(\mu\text{-Hmhp})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Co}_{18}(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_5\text{-O}_3\text{PPh})_6(\mu_3\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_2, \eta^2\text{-Piv})_8(\mu\text{-Piv})_4(\eta\text{-Piv})_2]$, $[(\eta\text{-HPiv})_2(\mu\text{-Hmhp})_4\text{Na}_6\text{Co}_5(\mu_6, \eta^2\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_3, \eta^2\text{-Piv})_2(\mu_3\text{-Piv})_3(\mu\text{-Piv})_7]$, $[(\eta\text{-H}_2\text{O})_4\text{Na}_{12}\text{Co}_{12}(\mu_5, \eta^2\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu_3, \eta^2\text{-mhp})_8(\mu\text{-Piv})_4(\mu_3\text{-Piv})_8]$.

- Показано, что реакции окисления соединений марганца(II) при синтезе полиядерных фосфонатных комплексов приводят к образованию гетеровалентных комплексов марганца(II,III) и комплексов марганца(III), которое сопровождается формированием жесткого металлокислородного остова, который, по-видимому, определяет геометрию комплекса.
- Обнаружено, что реакции трехъядерного пивалатного комплекса железа(III) $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Piv}$ с $\text{H}_2\text{O}_3\text{PBU}^t$ протекают с частичным замещением карбоксилатных анионов и сохранением исходного металлоостова $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_3\text{PPh})_3(\mu\text{-Piv})_3(\text{py})_3]^{n-}$. Реакция кислоты $\text{H}_2\text{O}_3\text{PBU}^t$ с гетерометаллическими комплексами $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$) сопровождается наращиванием металлоостова и образованием гетерометаллических смешаннолигандных молекулярных соединений.
- На примере 12-ядерных соединений кобальта общего состава $[(\mu\text{-L})_6\text{Co}_{12}(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu\text{-Piv})_{12}]$ ($\text{L} = \text{HPiv}, \text{THF}, \text{Hmhp}$) показано влияние мостикового лиганда L на термическую стабильность полиядерной молекулы. Наибольшая устойчивость наблюдается в случае высококипящего Hmhp.
- Найдено, что термолиз реакционной смеси $\{\text{Co}(\text{Piv})_2\}_n$, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{PPh}$ и Hmhp, используемой для синтеза $[(\mu\text{-Hmhp})_6\text{Co}_{12}(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu\text{-Piv})_{12}]$ при температуре кипения декана приводит к формированию гетерометаллических $\{\text{Na-Co}\}$ молекулярных комплексов.
- Показано, что решающим фактором при образовании полиядерных комплексов кобальта с анионами фосфоновой кислоты является температура проведения реакции, тогда как вариации соотношения исходных компонентов не влияют на состав и строение кристаллизующегося продукта. Повышение температуры приводит к дефициту лигандов за счет их удаления при нагревании в декане, что сопровождается увеличением дентатности фосфонат-аниона, понижением координационного числа кобальта, что связано с образованием координационно-дефицитных металлосодержащих фрагментов.

- Показано, что в большинстве выделенных соединений преобладает антиферромагнитный тип обменных взаимодействий. Для смешанно-валентного соединения марганца $[(MeOH)_2Mn^{II}_5Mn^{III}_{11}(O)_8(OMe)_5(O_3P^tBu)_7(Piv)_8]$ выявлен ферромагнитный вклад в обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. N.P. Burkovskaya, M.E. Nikiforova, M.A. Kiskin, A.S. Lermontov, A.S. Bogomyakov, V.S. Mironov, Zh.V. Dobrokhotova, V.I. Pekhnyo, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko «New dodecanuclear phenylphosphonate-bridged Co(II) complexes» // Polyhedron, V. 30. 2011. P. 2941-2949.
2. N.P. Burkovskaya, M.E. Nikiforova, M.A. Kiskin, Zh.V. Dobrokhotova, A.S. Bogomyakov, P.S. Koroteev, V.I. Pekhnyo, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko «New cobalt- and sodium-containing heteronuclear phosphonate clusters: synthesis, structure and properties» // Polyhedron, V. 35. 2012. PP. 116-123.
3. Бурковская Н.П., Никифорова М.Е., Кискин М.А., Пехньо В.И., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. «Новый карбоксилатно-фосфонатный кластер никеля(II): синтез, строение» // Координационная химия, том 38, № 5, 2012, С. 345-350.
4. N.P. Burkovskaya, M.A. Kiskin, M.E. Nikiforova, Zh.V. Dobrokhotova, A.S. Bogomyakov, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko «Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) complexes containing pivalate and phenylphosphonate ligands: structure and properties» // Book of Abstracts of Topical problems of organometallic and coordination chemistry, N. Novgorod, 2010, P. 13.
5. N.P. Burkovskaya, M.A. Kiskin, M.E. Nikiforova, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko «Cobalt and nickel polynuclear complexes with anions of organo-phosphonic acids (R = Bu^t, Ph): synthesis and structure» // Book of Abstracts of Topical problems of organometallic and coordination chemistry, N. Novgorod, 2010, P. 15.
6. Бурковская Н.П., Кискин М.А., Никифорова М.Е., Сидоров А.А., Еременко И.Л. «Полиядерные металлофосфонаты Co(II), Ni(II): синтез и строение» // Тезисы докладов II Международной школы-конференция "Супрамолекулярные системы на поверхности", Туапсе, 2010, С. 41.
7. Бурковская Н.П., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Кискин М.А., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. «Гетероядерный фосфонатный комплекс железо(III)-литий: синтез, строение и свойства» // Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференции-школы "Физико-химические методы в химии координационных соединений", Суздаль, 2011, С. 161.

8. Бурковская Н.П., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Кискин М.А., Ефимов Н.Н., Суздалев И.П., Сидоров А.А., Еременко И.Л «Гомо- и гетероядерные кластеры железа(III) с фосфонатными лигандами» // Тезисы докладов VIII Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений", Туапсе, 2011, С. 106-107.

Автор выражает глубокую признательность заведующему лабораторией координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, академику **Игорю Леонидовичу Еременко** за возможность выполнения данной работы, научному руководителю к.х.н. **Михаилу Александровичу Кискину** за поддержку в обсуждении результатов и написании работы, д.х.н. **Алексю Анатольевичу Сидорову** и к.х.н. **Марине Евгеньевне Никифоровой** за содействие в процессе выполнения работы, ценные рекомендации, поддержку и понимание, д.х.н. **Игорю Борисовичу Барановскому** за внимание и участие к данной работе.

Огромная благодарность к.х.н. **Григорию Григорьевичу Александрову**, к.х.н. **Анатолию Сергеевичу Лермонтову**, д.х.н. **Жанне Вениаминовне Доброхотовой**, к.х.н. **Артему Сергеевичу Богомякову** (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск), **Николаю Николаевичу Ефимову**, д.ф.-м.н. **Игорю Петровичу Суздальеву** (ИФХ РАН), д.х.н. **Юрию Васильевичу Максиму** (ИФХ РАН), к.ф.-м.н. **Владимиру Константиновичу Имшеннику** (ИФХ РАН), **Сергею Владимировичу Новичихину** (ИФХ РАН) и сотрудникам центра коллективного пользования ИОНХ РАН за неоценимый вклад при проведении данного исследования.