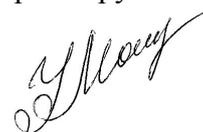


На правах рукописи



Уварова Марина Александровна

Гетерометаллические пиразолат-мостиковые комплексы

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва -2011

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Нефедов Сергей Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Лысенко Константин Александрович

доктор химических наук, профессор
Пасынский Александр Анатольевич

Ведущая организация: Институт органической химии им. И. Я. Постовского
Уральского Отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 14 декабря 2011 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН 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 разослан 14 ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Возникновение пиразолатных мостиков в результате реакции депротонирования координированных на атомах переходного металла молекул пиразола и его аналогов приводит к образованию би- и полиядерных комплексов вплоть до металлсодержащих полимеров, сочетающих в своем составе мостиковые ненасыщенные органические фрагменты и атомы переходных металлов.

Для пиразолат-содержащих соединений переходных металлов можно ожидать необычных магнитных, каталитических и электронно-оптических свойств, так как двухатомный пиразолатный мостик с делокализованной электронной плотностью отличается от изоэлектронных ему традиционных трехатомных карбоксилатных мостиков, уникальные координационные способности которых формируют большой класс карбоксилатов металлов, химические и физические свойства которых достаточно хорошо изучены [1 - 4].

В отличие от карбоксилатов, одной из важных проблем образования пиразолатных комплексов является депротонирование менее кислых, по сравнению с большинством карбоновых кислот, молекул пиразола и его аналогов в зависимости от природы переходного металла, карбоксилат-аниона и условий проведения реакции.

Цель работы:

Выявление закономерностей образования пиразолат-мостиковых гетерометаллических димеров и полиядерных соединений в результате реакций депротонирования координированной молекулы 3,5-диметилпиразола (Hdmpz) в присутствии карбоксилат-содержащих моноядерных комплексов.

Научная новизна

На основании данных синтеза и исследования строения 47 пиразол, пиразолат-, пиразолил-мостиковых соединений переходных металлов (цинка, меди, никеля, кобальта и палладия) изучены особенности депротонирования координированной молекулы Hdmpz в зависимости от природы переходного металла, заместителя R в карбоксилат-анионе ($R = \text{Bu}^t, \text{Me}, \text{Ph}$), природы депротонирующего моноядерного карбоксилата, а также условий проведения реакции (температура, полярность растворителя).

1. Halcrow M.A. // Dalton Trans. 2009. P.2059

2. Raptis R.G. et al // Eur.J.Inorg.Chem.2008.V.30.P.4745

3. Nefedov S.E. // Russ. J. of Inorg. Chem. 2006. V.51. Suppl. 1. P.S49

4. Перова Е.В. // Дисс. ганд.хим.наук., М.2009

Синтезированы и изучены методом РСА моноядерные комплексы общего состава $L_2M(OOCR)_2$ ($M=Zn, Cu, Co, Pd$; $L_2=1,10$ -фенантролин (Phen), 2,2'-дипиридил (dipy); $R= Bu^t, Me, Ph; O_3SCF_3^-$ (otf)), используемые в качестве депротонирующих реагентов по отношению к координированным молекулам Hdmpz.

Показано, что в отличие от реакций в полярном и координирующем ацетонитриле, реакции $Pd(Hdmpz)_4(OOCR)_2$ ($R= Bu^t$) с $Cu_2(\mu-OOCR')_4L_2$ ($R'=Bu^t$) приводят в тетрагидрофуране к комплексу $Pd[(\mu-dmpz)_2Cu(OOCBu^t)(thf)]_2$, в полярном CH_2Cl_2 к соединению $Pd[(\mu-dmpz)_2Cu(\eta^2-OOCBu^t)]_2$, а в неполярном бензоле, так же как и в случае $R'=Ph$, образуются биядерные гетерометаллические комплексы $PdCu(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCR')_2$. В бензоле смесь комплексов с остовами Pd-Cu₂ и Pd-Cu образуется при использовании в качестве исходного соединения моноядерного $Pd(Hdmpz)_4(otf)_2$.

Изучены реакции (Phen)Pd(OOCMe)₂ с моноядерными пиразол-карбоксилатами меди $Cu(Hdmpz)_2(OOCR)_2$, приводящие к депротонированию Hdmpz с образованием гетерометаллических димеров (Phen)Pd(μ -dmpz)₂Cu(OOCR)₂ ($R=Me, Ph$). Соединения близкого строения (Phen)Pd(μ -dmpz)₂Co(OOCR)₂ ($R=Bu^t, Me, Ph$) получены в реакциях фенантролин-ацетата палладия(II) с $Co_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCBu^t)_2$, $Co_3(\mu-dmpz)_4(Hdmpz)_2(OOCMe)_2$ и $Co(Hdmpz)_2(OOCPh)_2$, соответственно. Аналогичные реакции $L_2Pd(OOCMe)_2$ ($L_2=Phen, dipy$) с $Zn_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCR')_2$ ($R'=Bu^t, Me$), а для $R=Ph$ удается выделить ионный комплекс $\{[(Phen)Pd(\mu-dmpz)]_2\}[Zn(OOCPh)_2(OOCMe)(OH_2)]_2$. Трехядерный комплекс с металлоостовом Pd₂Cu - $(dipy)Pd(\mu-dmpz)_2Pd(\mu-dmpz)_2Cu(OOCMe)_2$ был получен в реакции $Pd(Hdmpz)_4(OOCMe)_2$ с $(dipy)Cu(OOCMe)_2$, причем вторым продуктом этой реакции оказался комплекс $[(Hdmpz)_2Pd(\mu-dmpz)_2Cu(Hdmpz)(OOCMe)](OOCMe)$ образовавшийся в результате депротонирования двух из четырех молекул пиразола, координированных на атомах палладия и являющийся возможным промежуточным продуктом образования комплексов с остовом Pd-Cu₂. Все синтезированные комплексы содержат четырехэлектродонорный фрагмент $L_2Pd(dmpz)_2$, однако выделить его в свободном состоянии, например в реакциях с dipy или phen не удалось. Такой моноядерный пиразолат (Phen)Pd[(CF₃)₂pz]₂ был получен при взаимодействии фенантролин-ацетата палладия(II) с более кислым по сравнению с Hdmpz 3,5-бис(трифторметил)пиразолом ((CF₃)₂pzH).

Обнаружено, что водные ацетаты цинка, никеля и кобальта могут быть использованы как депротонирующий реагент по отношению к молекулам Hdmpz координи-

рованными на атомах кобальта(II) в комплексе $(\text{Hdmpz})_2\text{Co}(\text{OOCPh})_2$, причем в кипящем *o*-ксилоле образуются биядерные комплексы $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}$), а реакции в кипящем ацетонитриле, при той же стехиометрии, неожиданно приводят к образованию полиядерных комплексов $\text{Co}_{12}\text{M}_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_{18}(\mu, \eta^2\text{-OOCPh})_6(\mu^3\text{-OH})_{12}(\text{Hdmpz})_{12}$ ($\text{M}=\text{Co}; \text{Zn}$), которые при взаимодействии с Hdmpz или $(\text{CF}_3)_2\text{pzH}$ переходят в соответствующие димеры $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ и $\text{CoM}[\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz}]_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$. Комплекс никеля $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_{18}(\mu, \eta^2\text{-OOCPh})_6(\mu^3\text{-OH})_{12}(\text{Hdmpz})_{12}$ образуется с высоким выходом в кипящем ксилоле, и его деградация в реакциях с Hdmpz также приводит к гетерометаллическому димеру $\text{CoNi}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$. Основным продуктом взаимодействия $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}$ с $(\text{CF}_3)_2\text{pzH}$ оказался необычный димер пиразол-пиразолатный моноядерный комплекс $(\text{Hdmpz})_2\text{Co}[(\text{CF}_3)_2\text{pz}]_2$. При лигандном обмене мостиковых dmpz-анионов на $(\text{CF}_3)_2\text{pz}$ -анионы биядерном $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ образуются комплексы $\text{CoM}[\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz}]_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$. Гетерометаллические биядерные комплексы $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$) образуются при реакции растворов водных ацетатов в метаноле с моноядерным пиразол-бензоатом кобальта.

Практическая значимость

Разработаны методики синтеза би- и трехядерных пиразолат-, пиразолил-мостиковых гетерометаллических комплексов переходных металлов, в которых несколько парамагнитных центров «сшиты» органическими фрагментами с делокализованной электронной плотностью. Полученные соединения являются удобными исходными молекулами для построения пиразолат-мостиковых, карбоксилат-пиразолат-мостиковых металлсодержащих полимеров, для которых возможно направленное регулирование физических и физико-химических свойств за счет варьирования природы входящих в их состав переходных металлов.

На защиту выносятся

Результаты исследований закономерностей формирования и строения пиразолат-, пиразолил-мостиковых гетерометаллических комплексов в зависимости от природы используемых переходных металлов, карбоксилат-анионов, пиразолов, условий проведения реакций.

Личный вклад автора

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

Апробация работы

Отдельные результаты исследований были представлены на IV Международной конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики" (Екатеринбург, 2008 г.), VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009 г.), конференции молодых ученых ИОНХ РАН (апрель 2011 г.), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль 2011).

Работа поддержана грантами Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программы «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов») и РФФИ 10-03-90420, 11-03-00824, 11-03-01157.

Публикации

По результатам диссертации опубликованы 6 статей и 7 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (125 ссылок). Материал изложен на 134 страницах машинописного текста и содержит 44 рисунка.

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.

В обзоре литературы

проведен анализ известных к настоящему времени методов синтеза и особенностей строения комплексов переходных металлов, содержащих координированные молекулы пиразола и его аналогов.

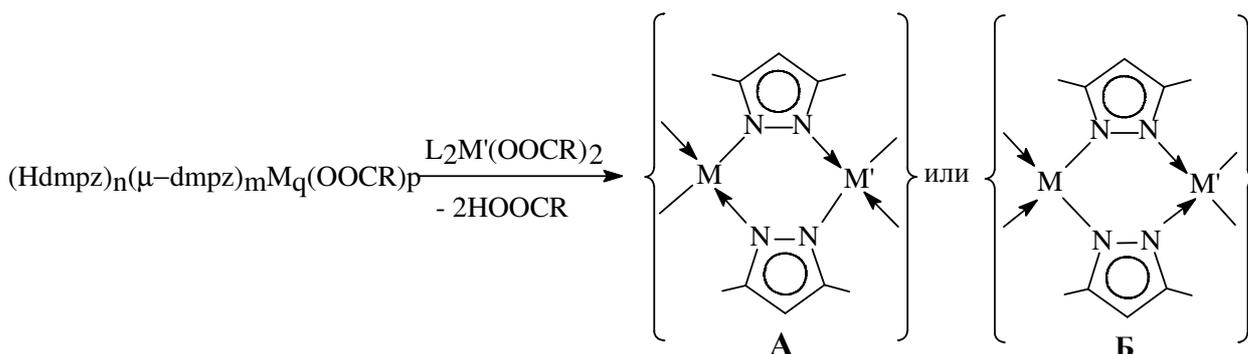
В экспериментальной части

представлены методики синтеза обсуждаемых в диссертационной работе соединений и фактические данные физико-химических исследований. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M-80 и ИК-Фурье спектрометре Nexus фирмы Nicolet в таблетках KBr ($392-4000\text{ см}^{-1}$). Определение концентрации металлов проводили методом ICP AES на приборе IRIS Advantage фирмы Thermo Jarrell Ash. Рентгеноструктурные

исследования выполнены по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках выполнения работы исследовались основная реакция, состав и строение продуктов которой, как предполагалось, определяется природой переходного металла, донорной способностью карбоксилат-аниона и заместителей в 3,5-положениях пиразола, а также ее условиями (температура, полярность и координирующая способность растворителя). Такая реакция могла приводить к соединениям, содержащим мостиковые пиразолатные (**A**) или пиразоллильные гетерометаллические фрагменты (**B**):



В качестве источника пиразолат-аниона, необходимого для образования гетерометаллических комплексов, предполагалось использовать следующие пиразол-, пиразолат-содержащие моно-, би-, трехядерные комплексы, синтезированные ранее: **M=Zn**: $n=2$, $m=2$, $q=2$, $p=2$, $R=\text{Bu}^t$, Me, Ph; **M=Cu**: $n=2$, $m=0$, $q=1$, $p=2$, $R=\text{Bu}^t$, Me, Ph; **M=Cu**: $n=2$, $m=2$, $q=2$, $p=2$, $R=\text{Bu}^t$; **M=Co**: $n=2$, $m=2$, $q=2$, $p=2$; $R=\text{Bu}^t$; **M=Co**: $n=2$, $m=4$, $q=3$, $p=2$; $R=\text{Me}$; **M=Co**: $n=2$, $m=0$, $q=1$, $p=2$; $R=\text{Ph}$; **M=Pd**: $n=4$, $m=0$, $q=1$, $p=2$; Bu^t , Me, Ph.

1. Синтез, особенности строения и химического поведения, исходных моноядерных комплексов

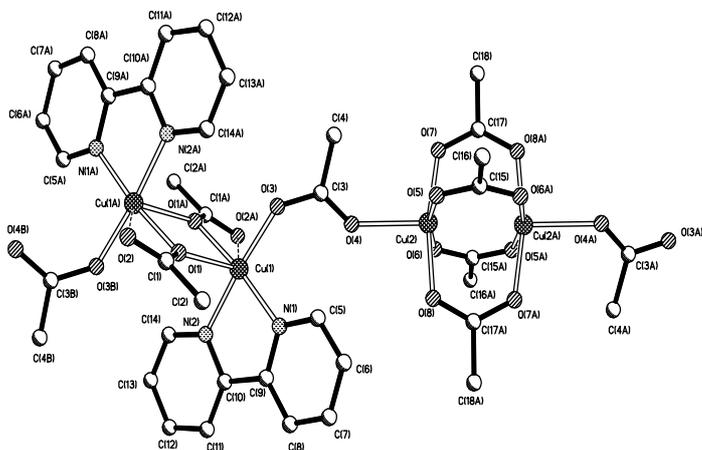
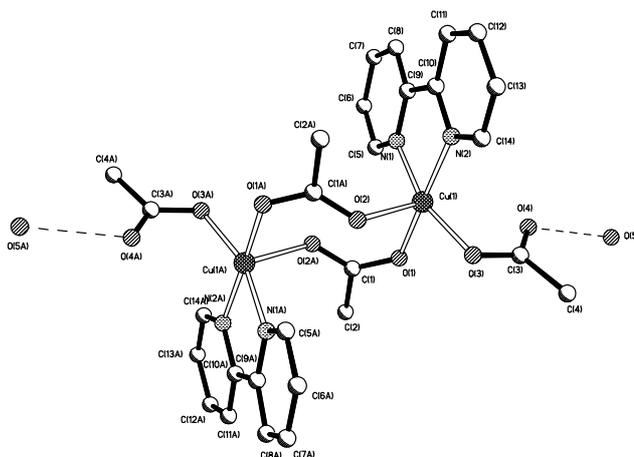
На предварительном этапе исследований были изучены особенности превращений карбоксилатов переходных металлов в присутствии бидентатных феноантролина и дипиридила, которые должны были приводить к моноядерным комплексам $\text{L}_2\text{M}(\text{OOCR})_2$ ($\text{L}_2=\text{Phen}$, Dipy), способным выступать в качестве потенциальных депротонирующих реагентов по отношению к молекулам координированного пиразола.

Однако, оказалось, что реакция суспензии водного ацетата цинка с 2 молями феноантролина в хлористом метиле при нагревании дает ионный комплекс $[(\text{Phen})_2\text{Zn}(\eta^2\text{-OOCMe})](\text{OOCMe})$ (**1**, выход 65%, Zn-O 2.182(2), 2.197(2)Å, Zn-N 2.133(3)-2.140(3)Å), содержащий 5 сольватных молекул воды. Аналогичная реакция «безводного ацетата цинка» $[\text{Zn}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-OOCMe})_{10}][\eta\text{-OC}(\text{Me})\text{OHNEt}_3]_2$ в бензоле приводит к образованию трехядерного комплекса $\text{Phen}_2\text{Zn}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ (**2**, выход 49%,

Zn...Zn 3.2791(6), Zn-N2.108(2), 2.182(2)Å, Zn-O 2.0843(19)-2.1043(16)Å), а в ацетонитриле, - мооядерного комплекса PhenZn(η^2 -OOCMe)₂(**3**, выход 71%, Zn-N 2.0941(17), 2.0974(18), Zn-O 1.9657(16), 1.9734(18)Å).

Реакция водного ацетата меди с моём дипиридила в аналогичных условиях дает биядерный комплекс [(Dipy)Cu(OOCMe)₂]₂(μ -OH₂)(**4**, выход 71%, Cu-N 2.012(2), 2.024(2)Å, Cu-O 1.951(2), 1.9640(19)Å), в котором два мооядерных фрагмента связаны мостиковой молекулой воды(O-Cu 2.2882(12)Å), и такие димеры в монокристалле образуют полимер за счет водородных связей атомов кислорода ацетат-анионов и сольватной молекулы воды.

Уменьшение количества воды при использовании аддукта Cu₂(μ -OOCMe)₄(NCMe)₂ в реакции с 2 молями дипиридила приводит к молекулам димера [(Dipy)Cu(μ -OOCMe)(OOCMe)]₂ (**5**, выход 31%, Cu- N 2.012(5), 2.030(5)Å, Cu- μ -O 1.939(4), 1.976(4)Å, Cu-O 2.296(4)), которые также связаны в полимеры за счет сольватной молекулы воды, присутствующей в исходном лиганде.



и в **5**, присутствует биядерный дипиридил-карбоксилатный комплекс, а положение молекул воды занимает димер-фонарик (Cu...Cu 2.6658(8)Å, Cu- μ -O 1.968(2)-1.974(2)Å).

Переход от метильного к более донорному трет-бутильному заместителю в карбоксилат-анионе при соотношении реагентов 1:1, исходя из безводного Cu₂(μ -OOCBu^t)₄(NCMe)₂, приводит к мооядерному (Dipy)Cu(η^2 -OOCBu^t)(OOCBu^t)(OH₂) (**7**,

Уменьшение количества дипиридила в реакции ведет к образованию необычного полимера $\{[(Dipy)Cu(\mu, \eta^2-OOCMe)(OOCMe)]_2(\mu-Cu(\mu-OOCMe)_4)\}_n$ (**6**, выход 55%, Cu-N 1.999(2), 2.011(2)Å, Cu- μ -O 1.9617(19), 2.361(2)Å, Cu-O 1.937(2)Å), в котором, также как

выход 78%, Cu-N2.0052(19), 2.0346(19)Å, Cu-O 1.9116(18), 1.9665(18)Å, Cu-O_w 2.3186(17)Å).

При замене в карбоксилате трет-бутила на акцепторный фенил в аналогичной реакции ацетонитрильного аддукта с Dipy выделена смесь комплексов (1:1): охарактеризованного ранее водного (Dipy)Cu(OOCPh)₂(OH₂) и безводного (Dipy)Cu(η²-OOCPh)₂ (**8**, выход 44%, Cu-N 1.993(2), 1.996(2)Å, Cu-O 1.964(2), 1.967(2)Å)

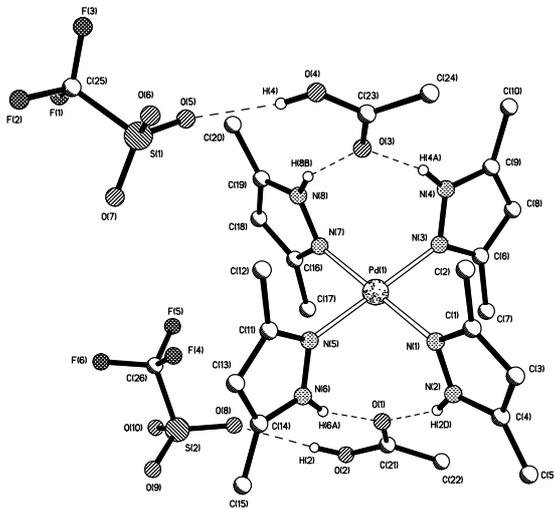
В **4** ацетат-анионы легко обмениваются в бензоле на трифлат-анионы (otf) при реакции с трифторметансульфоновой кислотой с образованием комплекса (Dipy)Cu(otf)₂(OH₂)₂ (**9**, выход 58%, Cu-N1.9887(13)Å, Cu-O_{otf} 2.4216(12) Cu-O_w 1.9850(12)Å).

Безводный трехядерный бензоат кобальта Co₂(μ-OOCPh)₆(OC(Ph)OHNEt₃)₂ в присутствии триэтиламина в реакции с фенантролином, содержащем воду, дает в бензоле (Phen)₂Co₂(μ-OOCPh)₄(μ,η²-OOCPh)₂ (**10**, выход 51%, Co-N 2.106(4), 2.142(4)Å, Co-O2.015(3)-2.171(3)Å). В реакции с избытком Hdmpz образуется комплекс (Phen)Co(Hdmpz)₂(OOCPh)₂ (**11**, выход 65%, Co-N_{pz} 2.118(2), 2.124(2)Å, Co-N 2.161(2), 2.168(2)Å, Co-O 2.0746(18), 2.0826(19)Å) и неизвестный полиморф (моноклинная модификация) комплекса (Hdmpz)₂Co(OOCPh)₂ (**12**, выход 11%, Co-N 1.997(3), Co-O 2.038(2)Å]. В реакции безводного Co₃(μ-OOCBu^t)₆(NEt₃)₂ с Dipy с последующим

добавлением 6 молей Hdmpz получен (Dipy)Co(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂ (**13**, выход 58%, Co-N_{pz} 2.143(3), 2.153(3)Å, Co-N 2.165(4) 2.184(3)Å, Co-O 2.058(3), 2.079(3)Å)..

Реакция трехядерного ацетата палладия(II) с 2 молями Hotf с последующим добавлением 4 молей Hdmpz в ацетонитриле приводит к комплексу Pd(Hdmpz)₄(otf)₂ (**14**, выход 78%, Pd-N 2.013(2), 2.016(2)Å), а в бензоле, при тех же соотношениях реагентов,

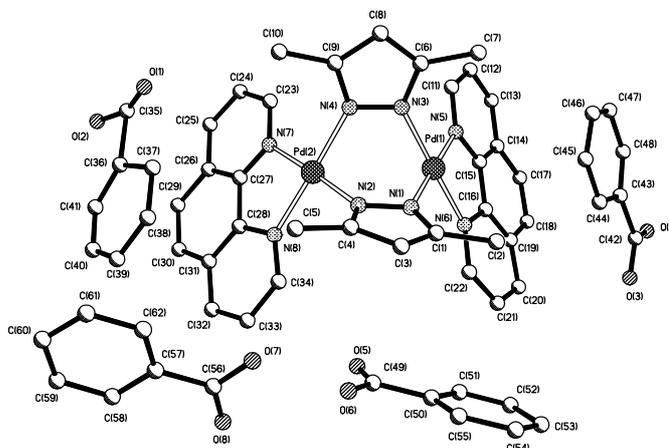
получен комплекс Pd(Hdmpz)₄(HOOCMe)₂(otf)₂ (**15**, выход 62%, Pd-N 2.012(2), 2.014(2), 2.0175(18), 2.0192(18) Å), содержащий сольватные молекулы слабой уксусной кислоты, связанные водородными связями с координированными пиразолами и otf-анионами. Отметим, что **15** при растворении в ацетонитриле переходит в **14**. Аналогичная реакция Hotf с (Phen)Pd(OOCMe)₂ в MeCN дает [(Phen)Pd(NCMe)₂](otf)₂ (**16**, выход 71%, Pd-N_{phen} 2.008(3)Å, Pd-N1.999(3)Å), в котором молекулы лабильного ацетонитрила в мягких условиях замещаются на молекулы Hdmpz с образованием



$[(\text{Phen})\text{Pd}(\text{Hdmpz})_2](\text{otf})_2$ (**17**, выход 82%, Pd-N_{phen} 2.018(2), 2.033(2)Å, Pd-N 2.011(2), 2.012(2)Å).

Попытка вытеснить на внешнюю сферу в комплексе $(\text{Phen})\text{Pd}(\text{OOCPh})_2$ сильным донором Hdmpz слабоосновные бензоат-анионы в присутствии координированного бидентатного лиганда неожиданно привела к образованию пиразолат-мостикового биядерного комплекса $[(\text{Phen})\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{OOCPh})_2(\text{HOOCPh})_2]$ (**18**,

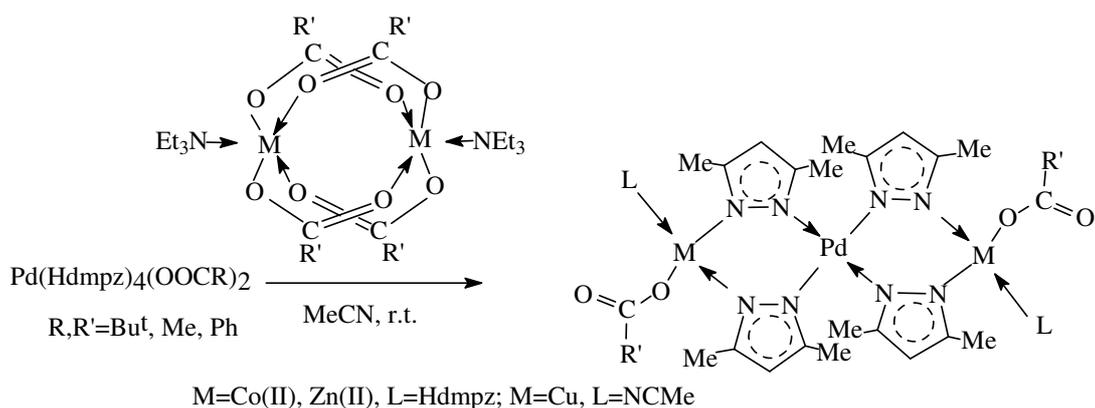
выход 33%, Pd...Pd 3.2560(18)Å, Pd-N_{phen} 2.018(13), 2.046(14)Å, Pd-μ-N 1.983(14) – 2.017(4)Å). В его кристаллической ячейке оказались и продукты реакции: связанные в классические димеры молекулы бензойной кислоты, присоединяющие протон в результате депротонирования пиразола, и два внешнесферных бензоат-аниона, фенильные фрагменты которых образуют короткие контакты с координированным на палладию(II) фенантролином (3.348(8)–3.458(8)Å). Возможно, в ходе реакции происходит ожидаемое вытеснение слабого бензоат-аниона на внешнюю сферу с возникновением пиразолатного комплекса $(\text{Phen})\text{Pd}(\text{dmpz})(\text{OOCPh})$ и его последующей димеризацией с вытеснением бензоат-аниона на внешнюю сферу. Такие реакции не наблюдаются в присутствии значительно более слабого донора - трифлат-аниона.



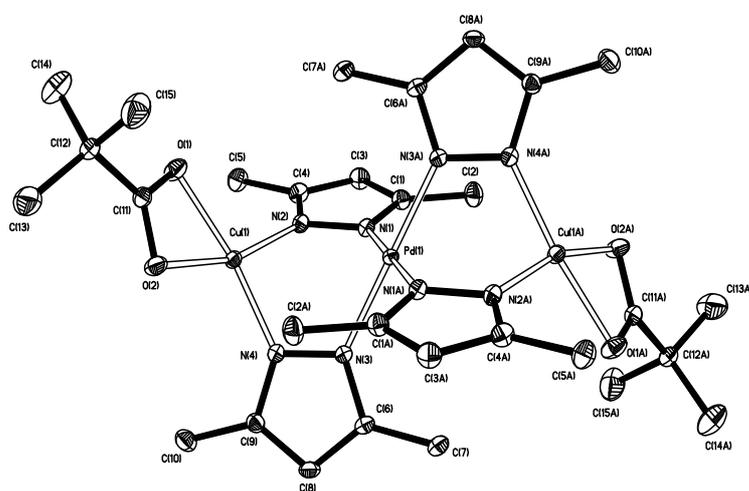
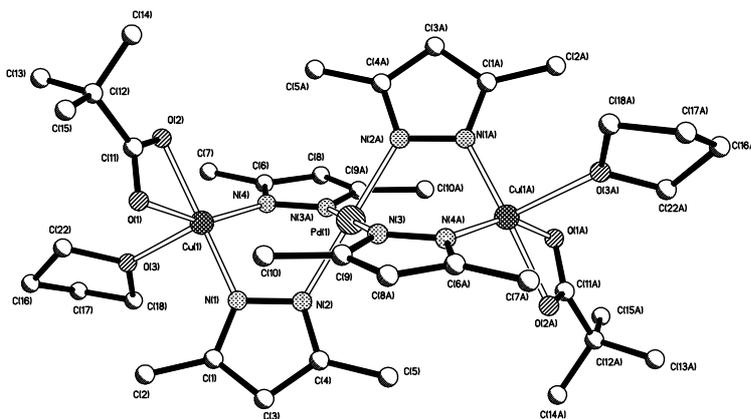
Таким образом, предварительные исследования на стадии синтеза исходных соединений показали, что состав и строение продуктов простейших реакций с сильными бидентатными донорными молекулами определяется не только природой переходного металла, но и природой используемого растворителя, а также присутствием воды. При этом введение в комплекс сильного донора приводит к заметному ослаблению связей металла с карбоксилат-анионом и его возможному вытеснению на внешнюю сферу.

2. Влияние природы растворителя на строение трехядерных пиразолат-мостиковых комплексов с металлоостовом PdCu₂

Ранее было показано, что депротонирование Hdmpz в комплексах $\text{Pd}(\text{Hdmpz})_4(\text{OOCR})_2$ биядерными $\text{M}_2(\mu\text{-OOCR}')_4(\text{NEt}_3)_2$ (M=Zn, Cu, Co; R,R'= Bu^t, Me, Ph) в ацетонитриле приводит к трехядерным комплексам с остовом $\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4\text{M}_2$:



Обнаружено, что использование в реакции (M=Cu, R=R'=Bu^t) координирующего, полярного ТГФ приводит к образованию крайне неустойчивого комплекса PdCu₂(μ-dmpz)₄(thf)₂(OOCBu^t)₂ (**19**), геометрия которого практически совпадает с обнаруженной для пиразолат-пивалата с L=MeCN (Pd...Cu 3.3131(7)Å, Pd-N2.007(6)- 2.013(6), Cu-N 1.952(6)- 1.957(6), Cu-O 2.025(5), 2.035(5), Cu-O_{thf} 2.306(6)Å).



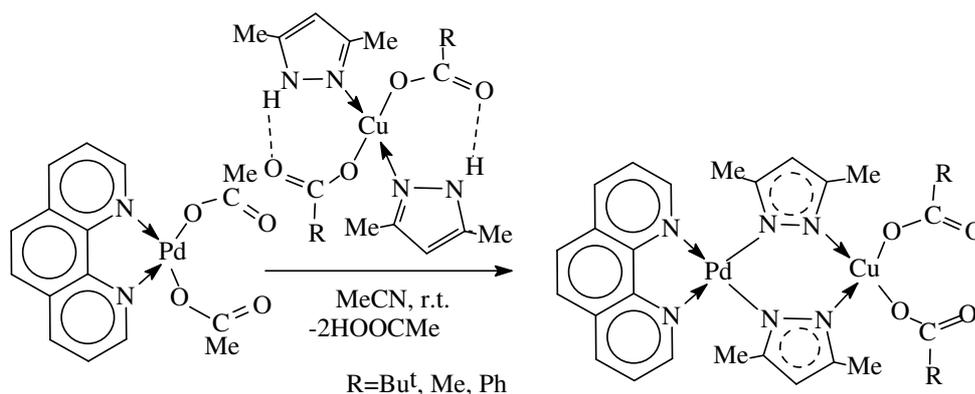
Замена ТГФ на полярный CH₂Cl₂ дает комплекс PdCu₂(μ-dmpz)₄(η²-OOCBu^t)₂ (**20**) с η²-координированным пивалат-анионом, причем длины связей М-О оказываются заметно укороченными и выровненными по сравнению с изученными соединениями с остовом Pd(μ-dmpz)₄Cu₂ (Pd...Cu 3.2104(8), Pd-N 2.0061(19), 2.0178(19), Cu-N 1.929(2), 1.937(2), Cu-O 1.9940(18), 1.9988(18)Å):

И, наконец, ранее было показано, что в неполярном не координирующем бензоле эта реакция приводит к биядерному гетерометаллическому комплексу PdCu(μ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂. Биядерный комплекс PdCu(μ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂ также образуется в бензоле вместе с трехядерным **20** в реакции пивалата меди с тетрапирозол-трифлатом палладия(II) **14**.

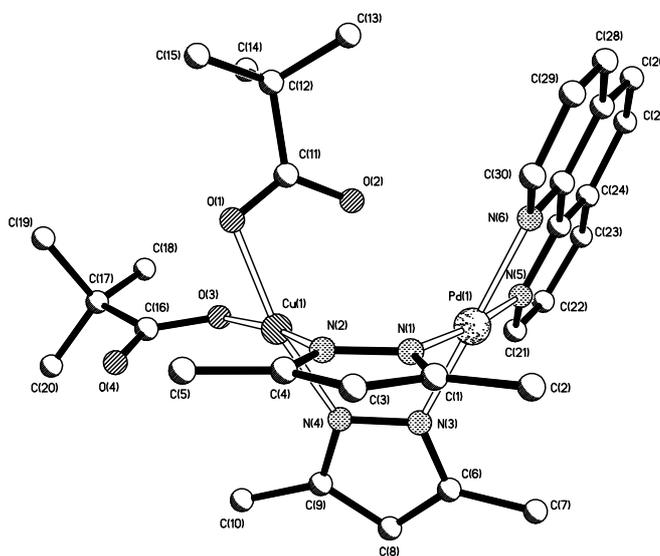
Таким образом, показано, что состав и строение продуктов реакции депротонирования координированного пиразола определяются природой используемого в реакции растворителя.

3. Гетерометаллические комплексы бис(пиразолил)палладий - переходный металл

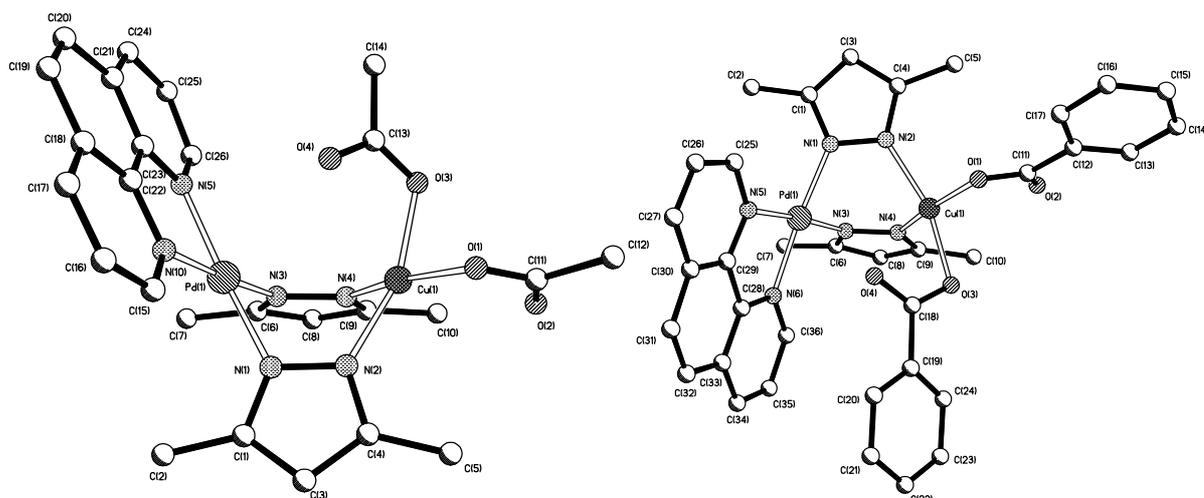
В отличие от комплексов $\text{Pd}(\text{Hdmpz})_4(\text{OOCR})_2$ для карбоксилатов меди известны соединения $(\text{Hdmpz})_2\text{Cu}(\text{OOCR})_2$ [4]. Обнаружено, что координированный в них пиразол может депротонироваться $(\text{Phen})\text{Pd}(\text{OOCMe})_2$ с образованием гетерометаллических комплексов бис(пиразолил)палладий-меди(II) $(\text{Phen})\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_2\text{Cu}(\text{OOCR})_2$ ($\text{R}=\text{Bu}^t$ (**21**), Me (**22**), Ph (**23**)):



В комплексе **21** фрагмент $(\text{Phen})\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_2$ атом палладия(II) имеет плоскочватратное окружение четырех атомов азота, два из которых принадлежат координированной молекуле фенантролина ($\text{Pd}-\text{N}$ 2.008(1) Å), а два, - пиразолил-анионам ($\text{Pd}-\mu\text{-N}$ 1.984(6)-2.052(7)Å), хелатно-связанным с моноядерным фрагментом $\text{Cu}(\text{OOCBu}^t)_2$ ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.948(6)-1.989(4) Å). В итоге атом меди оказывается формально также в плоскочватратном окружении ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.971(7)-2.009(6) Å), а расстояние металл-металл – несвязывающим ($\text{Pd}\dots\text{Cu}$ 3.2173(6) Å). Обнаружено, что близкое строение имеют комплексы **22** ($\text{Pd}-\text{Cu}$ 3.2234(9)Å, $\text{Pd}-\mu\text{-N}$ 1.987(2), 1.989(2)Å, $\text{Pd}-\text{N}$ 2.035(2), 2.035(2)Å, $\text{Cu}-\text{N}$ 1.978(2), 2.005(2)Å, $\text{Cu}-\text{O}$ 1.9689(19), 1.9795(19)Å) и **23** ($\text{Pd}-\text{Cu}$ 3.2231(8)Å, $\text{Pd}-\mu\text{-N}$ 1.9920(17), 1.9856(16)Å, $\text{Pd}-\text{N}$ 2.0273(17), 2.0282(16)Å, $\text{Cu}-\text{N}$ 1.9712(17), 2.0047(17)Å, $\text{Cu}-\text{O}$ 1.9513(14), 1.9844(14)Å). В комплексах присутствуют



контакты концевых атомов кислорода карбоксилат-аниона с атомом меди(II) 2.761(3), 2.898(3) Å в **21**, 2.621(3), 2.673(3) Å в **22**, 2.608(4), 2.724(4) в **23**.



Бензоат кобальта **12**, также содержащий две координированные молекулы Hdmpz, депротонируется (Phen)Pd(OOCMe)₂ в мягких условиях (MeCN, 22°C) с образованием пиразолил-мостикового

димера

(Phen)Pd(μ-dmpz)₂Co(OOCPh)₂ (**24**,

Pd...Co 3.2495(4) Å, Pd-μ-N

1.9846(18), 1.9946(18) Å, Pd-N

2.044(2), 2.0248(19) Å, Co-O

1.9352(16), 1.9560(17) Å, Co-μ-N

2.019(2), 2.0295(19) Å. Такой же гетерометаллический комплекс ко-

бальта(II), но уже с концевыми

ацетат анионами (Phen)Pd(μ-dmpz)₂Co(OOCMe)₂ (**25**, в 2 независимых молекулах

Pd...Co 3.2148(9), 3.2151(9) Å, Pd-μ-N 1.981(5)-1.989(5) Å, Pd-N 2.031(5)- 2.033(5) Å, Co-

μ-N 2.019(5), 2.063(5) Å, Co-O 1.950(5)-

2.001(4) Å) получен реакцией трехядерного

пиразолат-мостикового ацетата ко-

бальта(II) Co₃(μ-dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂

с (Phen)Pd(OOCMe)₂ (по аналогии с

известной реакцией образования

(Phen)Pd(μ-dmpz)₂Co(OOCMe)(OOCBu^t) из

пиразолат-мостикового Co₂(μ-

dmpz)₂(Hdmpz)₂ (OOCBu^t)₂ и

(PhenPd(OOCMe)₂[4])

ацетат анионами (Phen)Pd(μ-dmpz)₂Co(OOCMe)₂ (**25**, в 2 независимых молекулах

Pd...Co 3.2148(9), 3.2151(9) Å, Pd-μ-N 1.981(5)-1.989(5) Å, Pd-N 2.031(5)- 2.033(5) Å, Co-

μ-N 2.019(5), 2.063(5) Å, Co-O 1.950(5)-

2.001(4) Å) получен реакцией трехядерного

пиразолат-мостикового ацетата ко-

бальта(II) Co₃(μ-dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂

с (Phen)Pd(OOCMe)₂ (по аналогии с

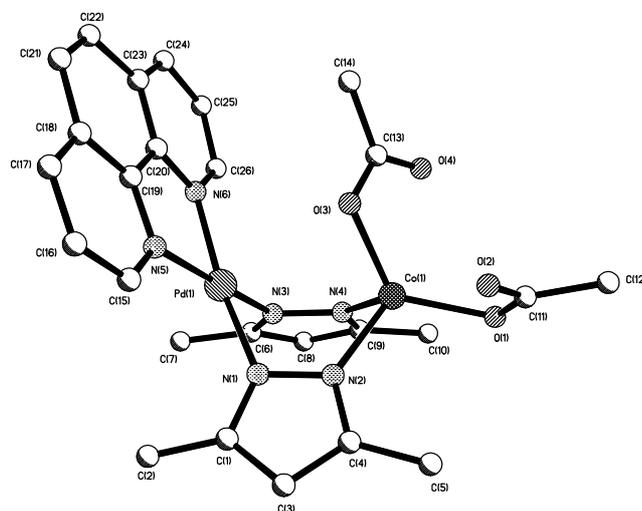
известной реакцией образования

(Phen)Pd(μ-dmpz)₂Co(OOCMe)(OOCBu^t) из

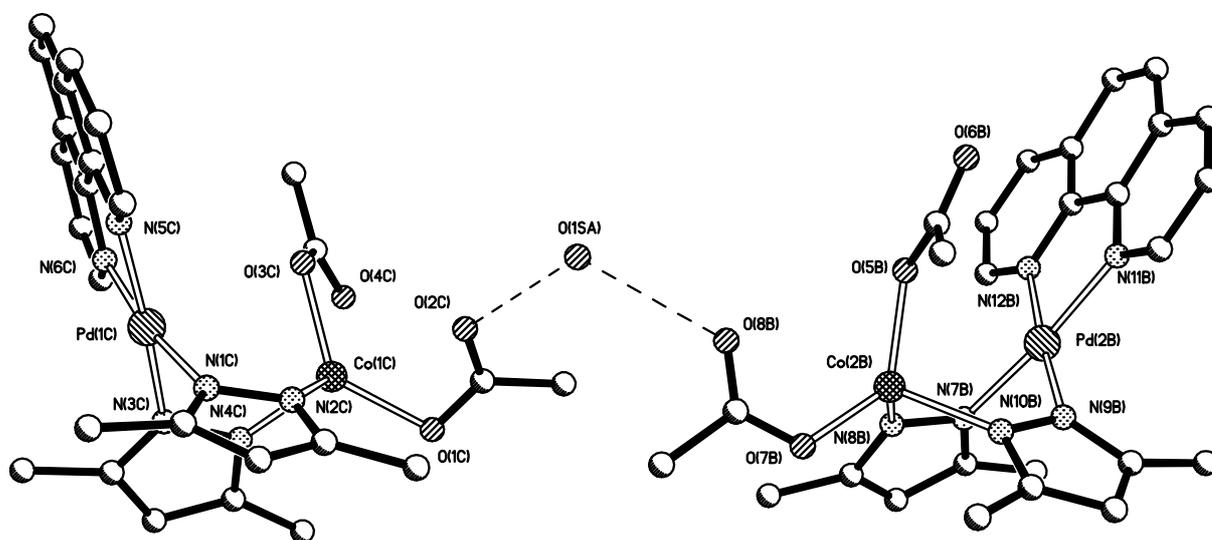
пиразолат-мостикового Co₂(μ-

dmpz)₂(Hdmpz)₂ (OOCBu^t)₂ и

(PhenPd(OOCMe)₂[4])

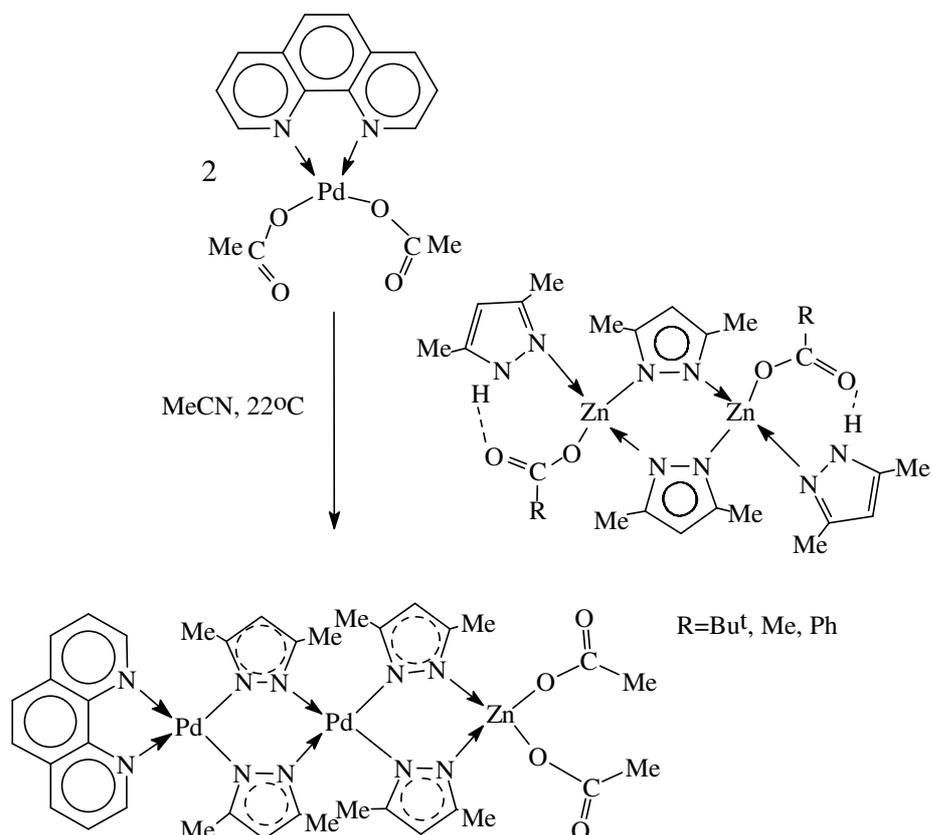


В отличие от комплекса **24** в кристаллической ячейке комплекса **25** присутствуют сольватные молекулы воды, которые за счет образования водородных связей ($O\dots O$ 2.67Å) формируют формально «димерную» упаковку молекул в кристалле:

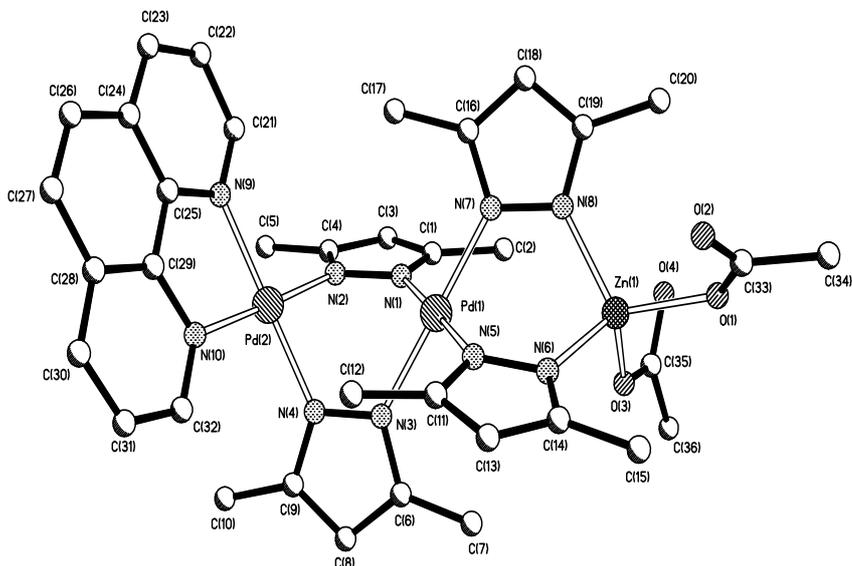


Возможно именно присутствие сольватной молекулы воды приводит к ослаблению контактов атомов $Co(II)$ с атомами кислорода концевых молекул ацетатов ($Co-O$ 2.869(6) (связан с сольватной водой) и 2.436(5)Å), причем в известном[4] пивалат-ацетате бис(пиразолил)-палладий-кобальта(II) пивалат- и ацетат-анионы оказываются η^2 -связанными. А в комплексе **25** четко проявляются короткие контакты (3.267(4)-3.450(5)Å) между атомами углерода одного из фенильных заместителей и координированной молекулой фенантролина, расположенными параллельно, причем связи $Co-O$ заметно увеличены (2.982(5), 3.267(5)Å).

В отличие от комплексов меди(II), карбоксилаты цинка в реакциях с Hdmpz дают биядерные пиразолат-мостиковые комплексы, которые были использованы для получения гетерометаллических пиразолилов на основе фрагмента(Phen)Pd. Оказалось, что и для этих соединений координированный пиразол депротонируется фенантролин-ацетатом палладия, но в отличие от соединений $Cu(II)$ и $Co(II)$ в реакции, при той же стехиометрии, неожиданно образуются трехядерные комплексы $PhenPd(\mu-dmpz)_2Pd(\mu-dmpz)_2Zn(OOCR)_2$ ($R=Bu^t$ (**26**), Me (**27**)):



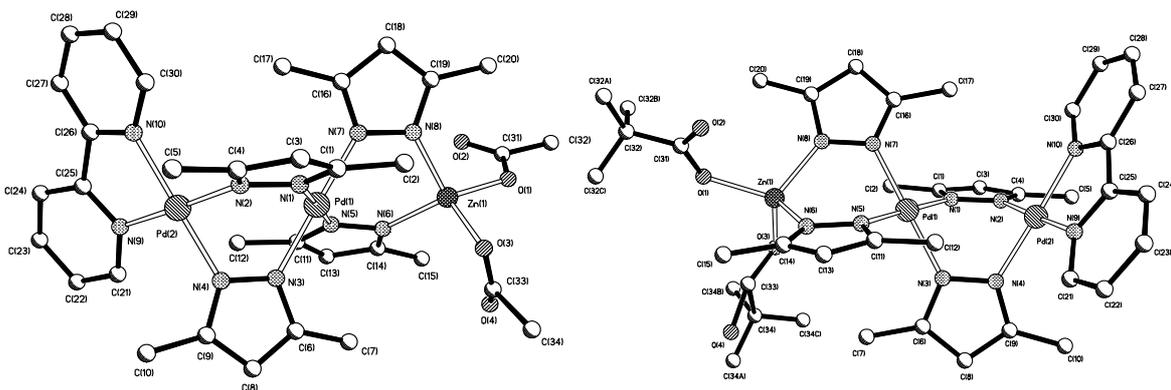
По данным рентгеноструктурного анализа комплексы **26-27** имеют близкое линейное строение. Три атома металла, находящиеся на несвязывающем расстоянии (Pd...Pd 3.3001(8)Å (в **26**); 3.3291(9)Å (в **27**) Pd...Zn 3.4397(8)Å (в **26**); 3.4681(9)Å (в **27**) соединены четырьмя пиразолатными мостиками (Pd-N 1.989(3) – 2.023(4)Å, Zn-N 1.991(4)- 2.033(4)Å). При этом концевой атом палладия(II) связан с двумя атомами азота бидентатного фенантролина, а атом цинка с двумя карбоксилат анионами (Zn-O 1.952(3)- 2.014(4)Å). В итоге каждый атом палладия(II) имеет плоскочватратное окружение, а атом цинка(II) –искаженное тетраэдрическое.



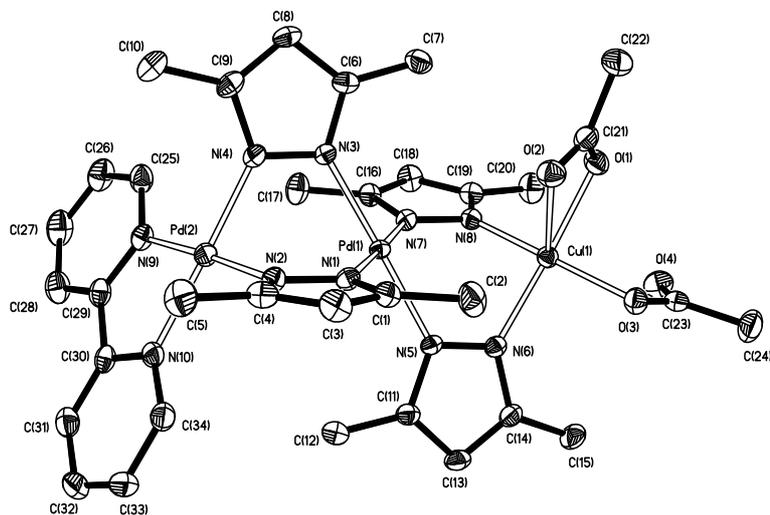
Аналогичная реакция с биядерным пиразолат-бензоатом цинка, вероятно в результате гидролиза, привела к выделению монокристаллов ионного комплекса [(Phen)Pd(μ-dmpz)]₂²⁺[Zn(OOCPh)₂(OOCMe)₂(OH₂)₂]²⁻ (**28**, Pd...Pd 3.2145(6)Å, Pd-μ-N

2.001(4)-2.010(4), Pd-N 2.002(4)-2.015(4)Å) геометрия биядерного пиразолат-мостикового дикатиона в котором совпадает с обнаруженной в **19**.

Реакции (dipy)Pd(OOCMe)₂ с пиразолат-мостиковыми биядерными ацетатом и пивалатом цинка также приводят к трехядерным комплексам DipyPd₂Zn(μ-dmpz)₄(OOCMe)₂ (**29**, Pd...Pd 3.351(1), Pd...Zn 3.499(1), Pd...N 2.017(9), 2.053(10), Pd-N_{dipy} 2.020(12), 2.033(11), Zn...O 1.946(9), 2.009(11), Zn...N 1.983(11), 2.007(10)Å) и DipyPd₂Zn(μ-dmpz)₄(OOCBu^t)₂ (**30**, Pd...Pd 3.3817(9), Pd...Zn 3.5023(9), Pd...N 2.019(3), 2.063(3), Pd-N_{dipy} 2.025(3), 2.033(3), Zn...O 1.978(3), 2.011(4), Zn...N 1.979(4), 2.009(4)Å), соответственно:

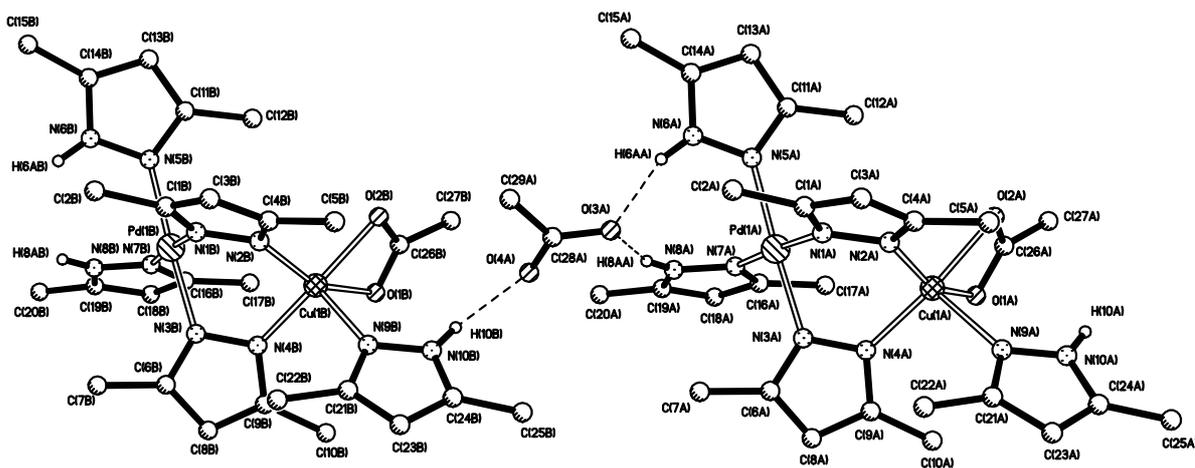


Аналогичный **26-30** комплекс DipyPd₂Cu(μ-dmpz)₄(OOCMe)₂ (**31**) неожиданно был получен в реакции (MeCN, 22°C) тетрапиразолацетата палладия(II) Pd(Hdmpz)₄(OOCMe)₂ с дипиридилацетатом меди (Dipy)Cu(OOCMe)₂, также сопровождающейся переносом дипиридила на атом палладия. В результате образуется трехядерный пиразолил-мостиковый комплекс с остовом Pd-Pd-Cu, содержащий два хелатных фрагмента Pd(dmpz)₂. В линейном трехядерном комплексе **31** атомы металла расположены на несвязывающих расстояниях длиной Pd...Pd 3.3413(6)Å, Cu...Pd 3.4802(6)Å, соединены четырьмя пиразолатными мостиками (Pd-N1.997(2)- 2.023(2)Å, Cu-N 1.972(2), 1.991(2)Å), причем каждый атом палладия входит в состав бис(пиразолил)палладиевого фрагмента и имеет плоско-квадратное окружение (Pd(2)-N_{dipy} 2.027(2), 2.033(2)Å), а атом меди - тригонально бипирамидальное за счет трех ато-



атомов меди. В линейном трехядерном комплексе **31** атомы металла расположены на несвязывающих расстояниях длиной Pd...Pd 3.3413(6)Å, Cu...Pd 3.4802(6)Å, соединены четырьмя пиразолатными мостиками (Pd-N1.997(2)- 2.023(2)Å, Cu-N 1.972(2), 1.991(2)Å), причем каждый атом палладия входит в состав бис(пиразолил)палладиевого фрагмента и имеет плоско-квадратное окружение (Pd(2)-N_{dipy} 2.027(2), 2.033(2)Å), а атом меди - тригонально бипирамидальное за счет трех ато-

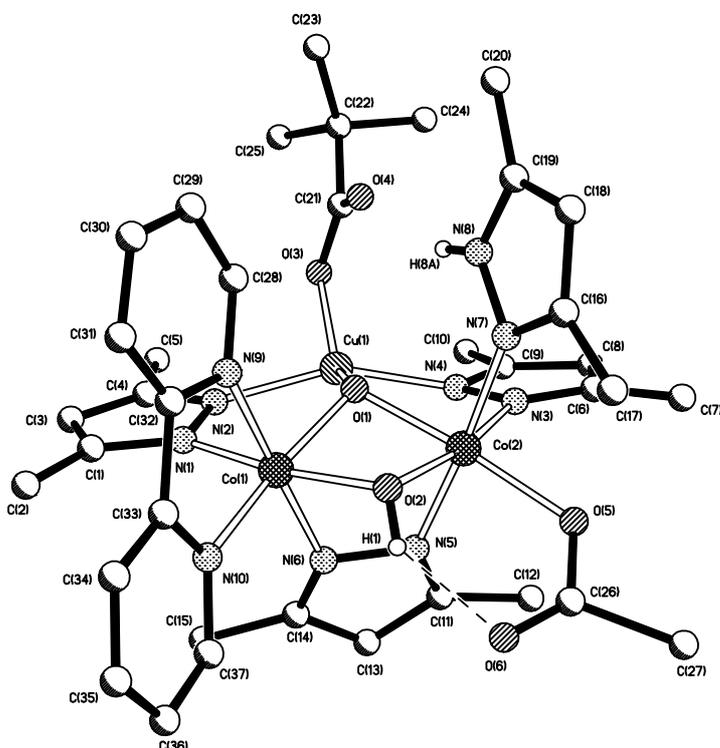
мов кислорода, принадлежащих η^2 и η^1 -концевым ацетат-анионам (Cu(1)-O(1) 2.020(2), Cu(1)-O(2) 2.420(2), Cu(1)-O(3) 1.9681(19)Å). Вторым продуктом этой реакции - биядерный комплекс [(Hdmpz)₂Pd(μ-dmpz)₂Cu(Hdmpz)(η²-OOCMe)](OOCMe) (**32**), в котором атомы металла расположены на расстоянии 3.4083(6)Å и связаны лишь пиразолильными мостиками (Pd(1)-N(1) 1.993(3), Pd(1)-N(3) 1.993(3)Å). На плоско-квадратном атоме палладия(II) остаются две не депротонированные молекулы пиразола (Pd(1)-N(5) 2.026(3), Pd(1)-N(7) 2.039(3)Å), а на тригонально-бипирамидальном атоме меди(II), помимо двух атомов азота мостиковых пиразолат-анионов (Cu(1)-N(2) 1.962(3), Cu(1)-N(4) 1.967(3)Å), атом азота координированного пиразола (Cu(1)-N(9) 2.192(3)Å) и хелатно-связанного ацетат-аниона (Cu(1)-O(1) 2.044(3), Cu(1)-O(2) 2.055(3)Å). Вторым ацетат-анион оказывается внешнесферным и образует водородные связи с NH-фрагментами концевых пиразолов (O(3)...N(6) 2.672(4), O(3)...N(8) 2.680(4)Å; O(4)...N(10) 2.778(4)Å), формируя тем самым линейный полимер:



Не исключено, что комплекс **32** является интермедиатом реакций формирования комплексов с остовами Pd(μ-dmpz)₄Cu₂ **19-20** и Pd₂(μ-dmpz)₄M (**27-31**) и его использование в дальнейшем может позволить получить пиразолат-мостиковые комплексы с тремя различными атомами переходных металлов.

Похожая реакция (Dipy)Cu(OOCMe)₂ с Co₂(μ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂ дает не идентифицированный фиолетовый продукт, окисление которого кислородом воздуха ведет к трехъядерному комплексу (OOCBu^t)Cu(μ₃-O)(μ-dmpz)₃Co^{III}(Dipy)(μ-OH)Co^{III}(OOCMe)(Hdmpz) (**33**). В реакции происходит депротонирование координированного на атоме кобальта пиразола, которое сопровождается, так же как и в случае комплекса **31** неожиданным переносом дипиридила с атома меди на более электронодефицитный атом кобальта(III).

По данным рентгеноструктурного анализа в **33** триденратно-мостиковый анион кислорода O^{2-} (Co(1)-O(1) 1.843(5), Co(1)-O(2) 1.917(5), Cu(1)-O(1) 1.888(5)Å) формирует трехядерный комплекс с несвязывающими расстояниями металл-металл длиной



Cu(1)...Co(1)	3.2033(16),
Cu(1)...Co(2)	3.1921(16),
Co(1)...Co(2)	2.7517(17)Å.

Причем все атомы металла попарно связаны мостиковыми пиразолат-анионами (Cu-N

1.929(6), 1.960(6)Å; Co-N 1.909(7)

- 1.947(8)Å), а атомы кобальта(III)

дополнительно мостиковой

гидроксильной группой (Co-O(2)

1.911(5), 1.917(5)Å) (что приводит

к заметному укорочению

расстояния металл-металл), атом

водорода которой участвует в

водородном связывании с атомом кислорода концевой ацетат-аниона атома Co(2)

(O(6)...O(2) 2.639(8), Co(2)-O(5) 1.945(6)Å), имеющего октаэдрическое окружение,

дополненное атомом азота концевой молекулы пиразола (Co(2)-N(7) 1.950(7)Å) с NH

фрагментом, участвующим в водородной связи с пивалат-анионом, дополняющим

тетраэдрическое окружение атома меди (Cu(1)-O(3) 1.989(5), O(4)...N(8) 2.825(8)Å) И

наконец, атом Co(1) также имеет октаэдрическое окружение дополненное двумя

атомами азота координированного дипиридила (Co(1)-N(9) 1.927(8), Co(1)-N(10)

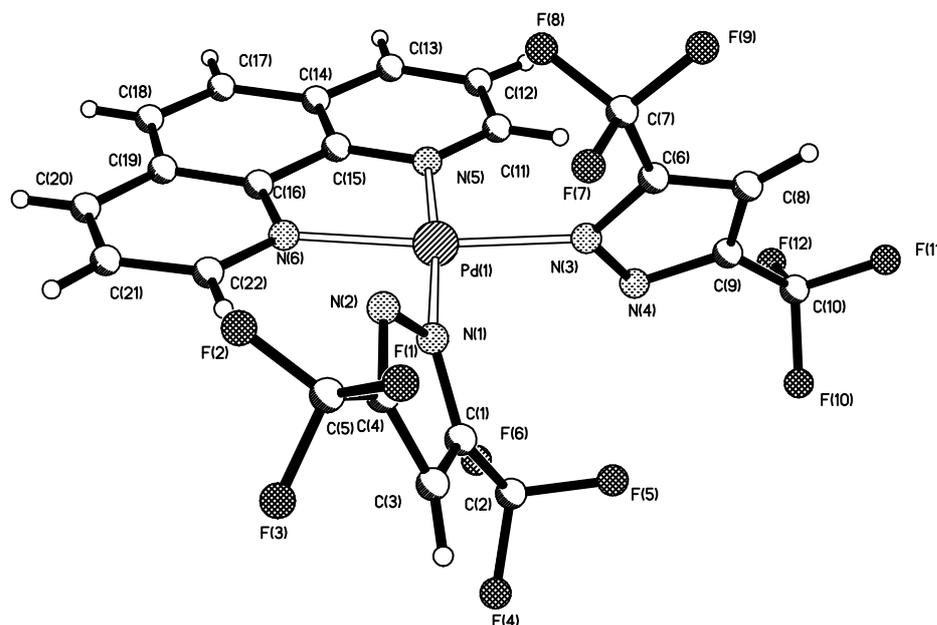
1.931(6)Å)

Полученные комплексы **21-32** содержат необычный бис(пиразолил)палладиевый фрагмент $L_2Pd(dmpz)_2$, являющийся, так же как и хорошо известные в координационной химии лиганды фенантролин и дипиридил, донором четырех электронов.

Мы предположили, что он может быть выделен в свободном состоянии при деградации би, трехядерных пиразолильных гетерометаллических комплексов в реакциях с L (Phen или Dipy) с образованием $LM(OOCR)_2$ (M=Zn, Cu, Co). Однако оказалось, что в этих реакциях выделяются в кристаллическом состоянии лишь катионы $[LPd(\mu-dmpz)_2PdL]^{2+}$, которые ранее были обнаружены при получении комплекса **18** и **28**.

Аналог такого лиганда комплекс $PhenPd[(CF_3)_2pz]$ (**34**, Pd-N_{pz} 2.009(3), 2.011(3)Å, Pd-N 2.028(3), 2.035(3)Å) образуется при протонировании $PhenPd(OOCMe)_2$

бис(трифторметил)пиразолом, содержащем сильные электроноакцепторные атомы фтора в метильных заместителях (MeCN, 22°C):

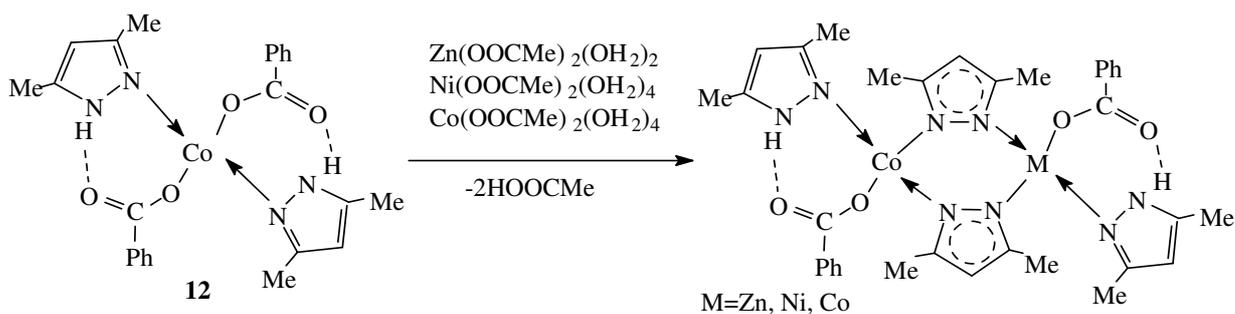


Однако такой лиганд оказался весьма слабым основанием, и на его основе пока не удалось получить гетерометаллические пиразолильные комплексы.

Таким образом, в результате проведенных исследований было обнаружено, что моноядерные комплексы на основе фенантрлин-, дипиридил-карбоксилатов палладия и других переходных металлов могут быть использованы как депротонирующие молекулы координированного Hdmpz с образованием гетерометаллических пиразолат-, пиразолильных комплексов переходных металлов.

4. Водные ацетаты цинка(II), никеля(II) и кобальта(II) как депротонирующие реагенты

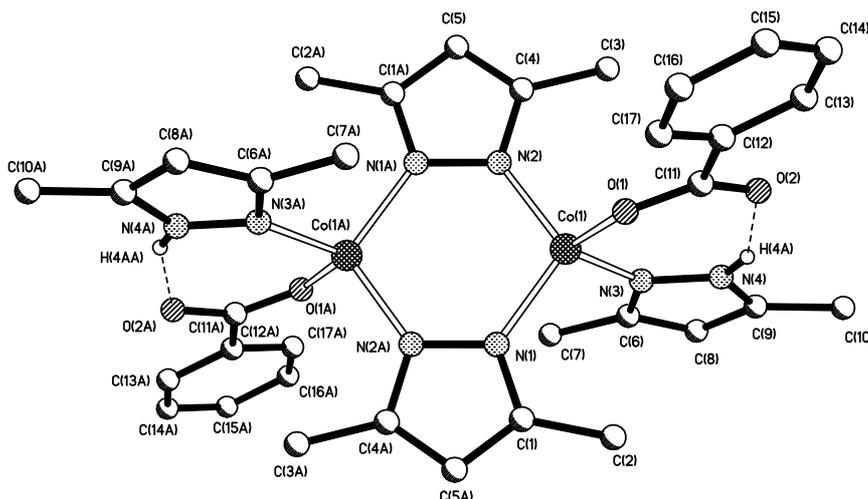
Мы предположили, что координированный на атомах кобальта(II) в **12** Hdmpz может быть депротонирован водными ацетатами переходных металлов при нагревании с удалением 2 молекул уксусной кислоты и образованием гомо-, гетерометаллических пиразолат-мостиковых димеров $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$):



Действительно, оказалось, что взаимодействие ацетатов цинка и кобальта с **12** в кипящем о-ксилоле приводит к депротонированию координированного на кобальте пиразола с образованием биядерных пиразолат-мостиковых комплексов $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ (**35**) темно-синий, выход 26%, $\text{M}=\text{Zn}$ (**36**) сине-фиолетовый, выход 36%).

В комплексах **35-36** два атома металла, находящиеся на несвязывающем расстоянии ($3.6283(9)\text{\AA}$ (**35**), $3.6030(9)\text{\AA}$ (**36**)) соединены атомами азота двух пиразолат мостиковых лигандов

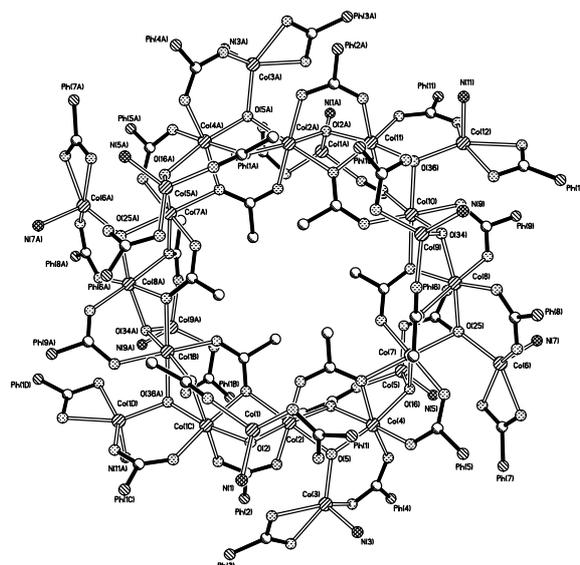
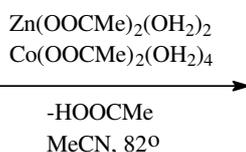
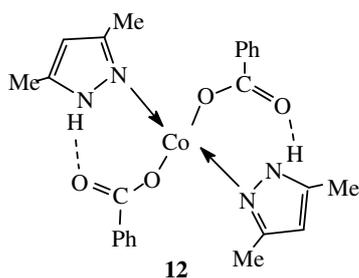
(Co- $\mu\text{-N}$ 1.938(7),
1.983(8) \AA (**35**), Co- $\mu\text{-N}$
2.076(15), 1.884(13) \AA , Zn-
 $\mu\text{-N}$ 1.877(13),
2.060(12) \AA (**36**), в **36**
атомы металлов
разупорядочены с
кратностью 0.5)
образующихся в



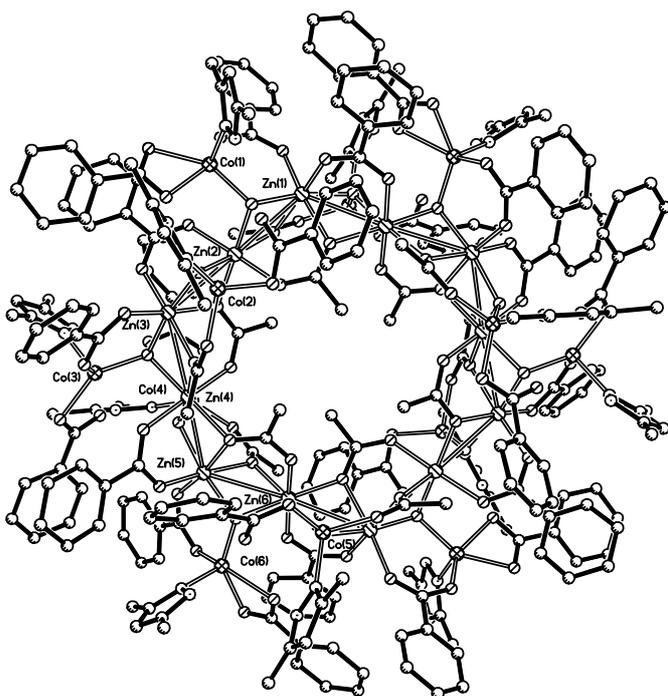
результате депротонирования Hdmpz. При этом каждый атом металла связан с атомом азота концевой молекулы пиразола (Co-N $1.995(7)\text{\AA}$ (**35**); Co-N $2.027(11)$, Zn-N $1.995(10)\text{\AA}$ (**36**)) и атомом кислорода концевого бензоат-аниона (Co-O $1.928(6)\text{\AA}$ (**35**); Co-O $1.922(11)$, Zn-O $1.985(10)\text{\AA}$ (**36**)). В итоге, получены биядерные комплексы, в которых каждый атом кобальта является электронодефицитным (15 электронов) и имеет искаженное тетраэдрическое окружение, а атом цинка, также имеющий тетраэдрическое окружение, - электрононасыщенным (18 электронов).

Комплекс **36**, содержащий сольватную молекулу метанола (**37**, Co..Zn $3.5938(9)\text{\AA}$, Co- $\mu\text{-N}$ $1.962(9)$, $1.985(8)\text{\AA}$, Zn- $\mu\text{-N}$ $1.991(9)$, $1.995(8)\text{\AA}$, Co-N $1.988(9)\text{\AA}$, Zn-N $2.023(9)\text{\AA}$, Co-O $1.958(8)\text{\AA}$ Zn-O $1.948(8)\text{\AA}$) получается с практически количественным выходом (по Hdmpz) при проведении реакции в метаноле.

При проведении этой реакции в более мягких условиях (MeCN, 82°C) неожиданно образуются не димеры, а полиядерные изоструктурные комплексы с кольцевым металлоостовом $\text{Co}_{12}\text{M}'_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_{18}(\mu, \eta^2\text{-OOCPh})_6(\mu^3\text{-OH})_{12}(\text{Hdmpz})_{12}$ ($\text{M}'=\text{Co}$ (**38**), красный, выход 71%; $\text{M}'=\text{Zn}$ (**39**), малиновый, выход 74%) содержащие 6 сольватных молекул MeCN:



По данным РСА в **38-39** к центральному кольцу $\text{M}'_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu^3\text{-OH})_{12}$ ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 3.1093(8)-3.135(9)Å, Co-O 1.987(4)-2.061(4)Å (**39**); $\text{Zn}\dots\text{Zn}$ 3.1391(8)-3.1145(8)Å, Zn-O 2.043(2)-2.183(2)Å(**39**)), образовавшемуся в результате депротонирования 12 координированных в исходном ацетате молекул воды и удалению в раствор 12 молекул уксусной кислоты, присоединяются 12 фрагментов $\text{Co(OOCPh)}_2(\text{Hdmpz})_2$ ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 3.4497(8)-3.5624(8)Å, Co-O 2.009(4)-2.121(4)Å, Co-N 1.998(4)Å (**38**); $\text{Co}\dots\text{Zn}$ 3.4403(8)-3.463(8)Å, Co-O 1.983(3)-2.089(3)Å, Co-N 1.968(4)Å (**39**)). Очевидно, что более основные ацетат-анионы протонируются с образованием уксусной кислоты, а все бензоат-анионы остаются связанными с атомами кобальта, как в исходном мо-

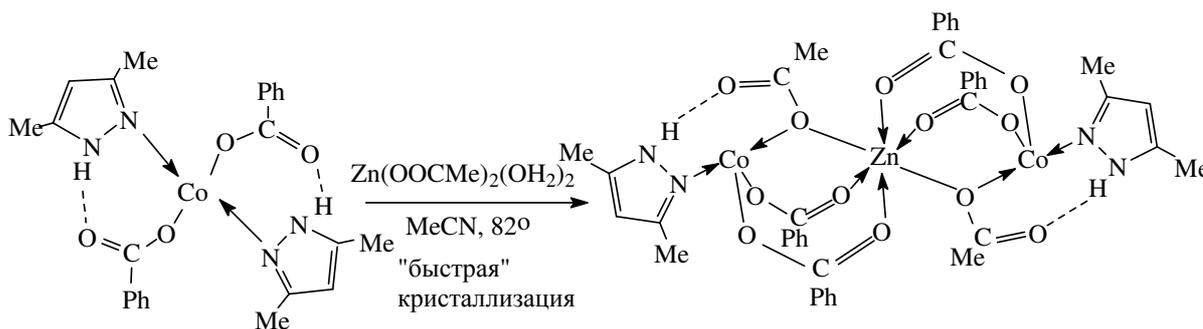


ноядерном пиразол-бензоате **12**. Одна из двух координированных ранее молекул пиразола остается в маточном растворе, поэтому в течение 10-12 часов монокристаллы комплексов **38-39** постепенно растворяются давая **37- 36**. Данные ICP-AES анализа показывают соотношение металлов в комплексе **39** 1:1.²

При попытке выделить возможные промежуточные комплексы процесса формирования кольца $\text{Co}_{12}\text{Zn}_{12}$, быстро кристаллизуя горячий маточный раствор в холодиль-

² Исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН к.х.н. В.И.Жиловым.

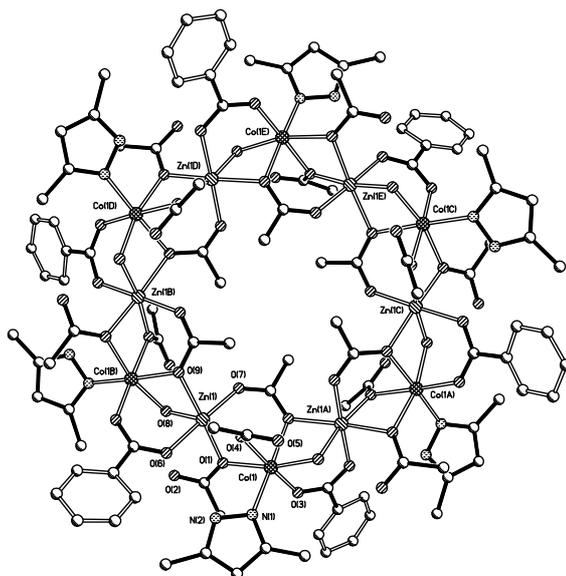
нике (+5°C) удается получить монокристаллы гетерометаллического гетеролигандного фиолетового комплекса $(\text{Hdmpz})_2\text{Co}_2(\mu\text{-OOCPh})_4(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Zn}$ (**40**, выход 12%):



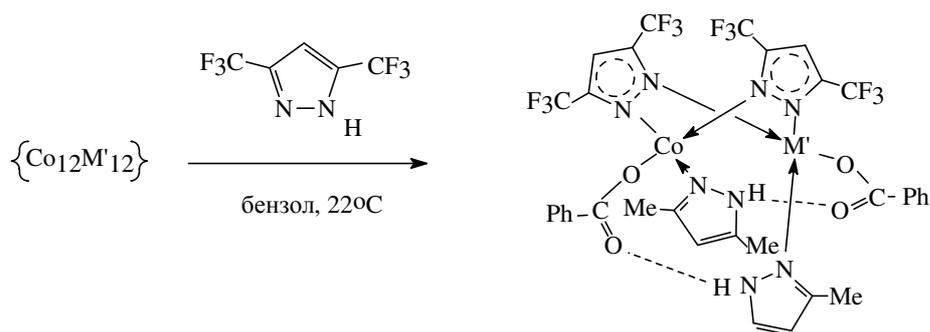
В линейном трехядрном **40** ($\text{Co}\dots\text{Zn}$ 3.2594(9) 3.2471(9)Å) центральный атом цинка имеет октаэдрическое окружение шести атомов кислорода, принадлежащих четырём мостиковым бензоат-анионам и двум $\mu\text{-O,O}$ ацетат-анионам (Zn-O 2.089(5)-2.149(5)Å), которые связывают его с двумя периферийными атомами кобальта, имеющими тетраэдрическое окружение, дополненное, помимо мостиковых карбоксилат-анионов (Co-O 1.998(4)-2.054(5)Å), концевой молекулой пиразола (Co-N 1.984(9)Å).

Еще одним промежуточным продуктом реакции образования комплексов с остовами M_{24} может быть полученный при взаимодействии **12** с «безводным ацетатом цинка» $[\text{Zn}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-OOCMe})_{10}][\eta\text{-OC}(\text{Me})\text{OHNEt}_3]_2$ (кипящий бензол) светло-красный комплекс $\text{M}_{12}(\mu^3\text{-OOCMe})_6(\mu\text{-O}(\text{CMe})\text{O})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_6(\mu\text{-OH}_2)_6$ (**41**, $\text{M}=\text{Zn}$, Co (пр.гр. R-3), выход 10%).

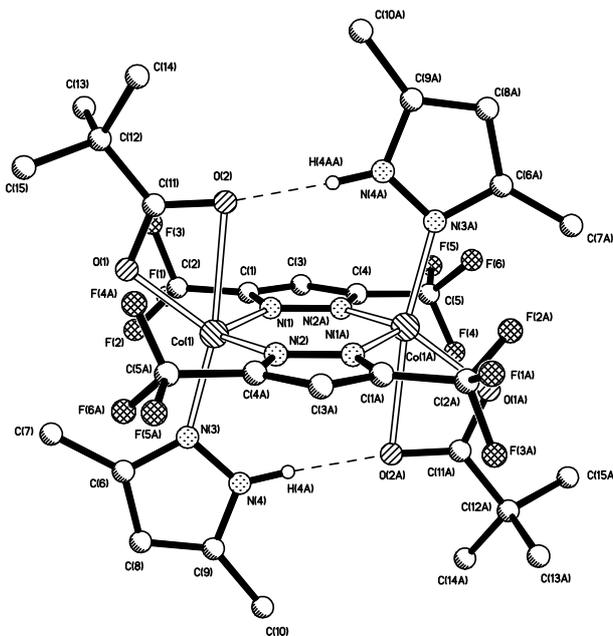
Комплекс **41** имеет кольцевой металлоостов, центральная часть которого $\text{M}_6(\mu^3\text{-OOCMe})_6(\mu\text{-OH}_2)_6$ (M-O 2.050(3), 2.147(3)Å, M-O_w 2.130(3), 2.136(3)Å Å), обнаруженная



$(\text{CF}_3)_2\text{pz}]_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ (**42**), светло-фиолетовый, выход 71%, $\text{M}=\text{Zn}$ (**43**), сиреневый, выход 52%):

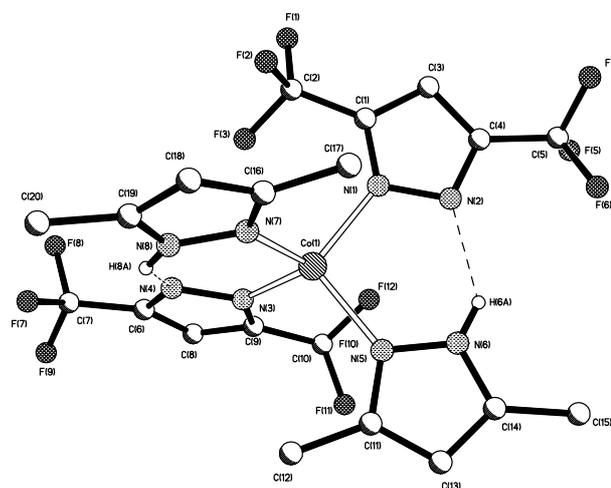


К комплексах **42-43** два атома металла, находящиеся на несвязывающем расстоянии длиной 3.3452(8)Å (**42**), 3.4938(4)Å(**43**), соединены лишь двумя фторзамещенными пиразолатными мостиками (Co- μ -N 2.003(4) - 2.010(4)Å(**42**); Zn(Co)- μ -N 2.030(2), 2.035(2)Å(**43**) в **43** атомы цинка и кобальта разупорядочены в одной позиции с кратностью 0.5). При этом каждый атом металла(II) оказывается в искаженном тетраэдрическом окружении двух атомов азота мостиковых пиразолат-анионов, атома азота конечного Hdmpz (Co-N 2.008(3)Å(**42**); Co(Zn)-N 2.024(2)(**43**)) и атома кислорода конечного бензоат-аниона (Co-O 2.143(4)Å(**42**) Zn(Co)-O 1.9388(19)Å(**43**)). Необходимо отметить, что в отличие от изученных нами ранее пиразолат-мостиковых биядерных пивалатов, ацетатов и бензоатов переходных металлов с 3,5-диметилпиразолом в **42-43**, где присутствуют менее основные по сравнению с dmpz (CF_3)pz мостиковые анионы, существенно меняется характер водородных связей: NH-фрагмент молекулы координированного Hdmpz образует водородную связь с бензоат-анионом второго атома металла входящего в комплекс (N...O 2.812(4)Å(**42**), 2.838(3)Å(**43**)). Возможно, такое перераспределение электронной плотности связано с необходимостью компенсации электронного дефицита на атомах кобальта(II) дополнительным взаимодействием с неподеленными электронными парами кислорода. Фактически возникает конкуренция между водородным и η^2 -OOCPh связыванием (Co-O 2.467(5)Å (**42**), Co(Zn)-O 2.573(3)Å(**43**)).



И, наконец, серия аналогичных превращений была обнаружена в реакциях **12** с водным ацетатом никеля. Однако эти реакции идут в других условиях: так при кипячении в о-ксилоле образуется гетерометаллический 24-ядерный темно-фиолетовый комплекс $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_{18}(\mu, \eta^2\text{-OOCPh})_6(\mu^3\text{-OH})_{12}(\text{Hdmpz})_{12}$ (**44**, выход 78%) ($\text{Ni}\dots\text{Ni}$ 3.0785(6)-3.0821(7)Å, $\text{Ni}\dots\text{Co}$ 3.2234(6)-3.5067(6)Å, M-O 2.036(4)-2.234(5)Å, Co-N 1.986(7)Å), содержащий 14 сольватных молекул о-ксилола и 2 молекулы MeCN, необходимых для выращивания монокристаллов. Маточный раствор, содержащий монокристаллы «кольца» **44** (также как маточные растворы **38–39**) в течение 10-12 часов переходит в биядерный пиразолат-мостиковый синий $\text{CoNi}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ (**45**, выход 73%) ($\text{Co}\dots\text{Ni}$ 3.6529(7)Å, $\text{Co(Ni)-}\mu\text{-N}$ 1.976(4), 1.982(4)Å, Co(Ni)-N 1.998(4)Å, Co(Ni)-O 1.934(3)Å), изоструктурный **38–39**.

Одним из продуктов реакции **44** с $(\text{CF}_3)_2\text{pzH}$ в бензоле оказался необычный пиразол-пиразолатный мооядерный красно-фиолетовый комплекс $(\text{Hdmpz})_2\text{Co}[(\text{CF}_3)_2\text{pz}]_2$ (**46**, выход 40%). В комплексе **46** атом кобальта(II) имеет тетраэдрическое окружение четырех атомов азота, принадлежащих двум координированным $(\text{CF}_3)_2\text{pz}$ -анионам (Co-N 1.9962(13), 1.9912(12)Å) и двум концевым молекулам Hdmpz (Co-N 1.9961(13), 1.9997(12)Å).



Биядерный гетерометаллический изоструктурный аналог соединений $\text{CoM}(\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$, темно-фиолетовый комплекс $\text{CoNi}(\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$ (**47**, выход 17%, $\text{Co}\dots\text{Ni}$ 3.4567(8)Å, Co-N 1.967(6)-2.013(7)Å, Co-O 2.143(9)Å, Ni-N 2.005(7)-2.023(7)Å, Ni-O 2.187(9)Å) образуется при протонировании мостиковых пиразолат-анионов в комплексе **47** бис(трифторметил)пиразолом в бензоле при комнатной температуре. В результате аналогичного мостикового лигандного обмена могут быть получены комплексы **42-43**.

Таким образом в результате проведенных исследований показано, что сложные гомо- и гетерометаллические 24-ядерные кластеры, могут быть промежуточными продуктами реакций депротонирования координированного на атомах переходного металла пиразола и его аналогов и, в итоге, превращаются в гомо- и гетерометаллические пиразолат-мостиковые димеры. Для пиразолат-анионов обнаружена необычная реакция

мостикового лигандного обмена характерная для карбоксилат-мостиковых биядерных комплексов.

Выводы

1. Разработан синтетический подход к получению би- и трехядерных пиразолат-приразолил-мостиковых гетерометаллических комплексов в результате реакций депротонирования координированного 3,5-диметилпиразола в присутствии моно- и биядерных комплексов переходных металлов (цинк, медь, никель, кобальт, палладий). Их состав и строение можно варьировать в зависимости от природы переходного металла, депротонирующего реагента, заместителя R в карбоксилат анионе и условий реакции. Синтезировано и охарактеризовано методом РСА 47 соединений.

2. Выделены и охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа моноядерные пиразолатные комплексы переходных металлов, способные выступать в качестве хелатных лигандов, донирующих четыре электрона.

3. Синтезированы необычные комплексы гетерометаллическим с кольцевым металлоостовом M_{12} (Zn/Co) и $Co_{12}M_{12}$, являющиеся представителями гомологического ряда гетерокарбоксилатов M_{12} , M_{18} , M_{24} , M_{36} .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Перова(Кушан) Е.В., Милосердов Ф.М., Яковлева(Уварова) М.А., Столяров И.П., Нефедов С.Е. Влияние природы карбоксилат-аниона на особенности внутримолекулярных водородных связей в комплексах $[Pd(Hdmpz)_4](OOCR)_2$ (R = Me, Bu^t, Ph) // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 9. С. 1448-1459.

2. Перова(Кушан) Е.В., Милосердов Ф.М., Яковлева(Уварова) М.А., Нефедов С.Е. Депротонирование координированного на атоме палладия(II) 3,5-диметилпиразола в реакциях с гетерометаллическим димером-фонариком $PdCo(\mu-OOCMe)_4(NCMe)$ // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С.1665-1677.

3. Перова(Кушан) Е.В., Яковлева(Уварова) М.А., Баранова Е.О., Ананьев И.В., Нефедов С.Е. Реакции водного ацетата меди с триэтиламино и 3,5-диметилпиразолом.// Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №5. С.768-780.

4. Перова (Кушан) Е.В., Яковлева (Уварова) М.А., Ананьев И.В., Нефедов С.Е. Синтез и молекулярные структуры комплексов $Co_3(\mu-OOCPh)_4(\mu,\eta^2-OOCPh)_2[(OC(Ph)ONEt_3N)_2]$ и $Co(Hdmpz)_2(PhCOO)_2$.// Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №7.С. 1127-1133.

5. Яковлева(Уварова) М.А., Перова(Кушан) Е.В., Кислина И.С., Либрович Н.Б., Нефедов С.Е. Молекулярные структуры комплексов триэтиламина с бензойной и пивалиновой кислотами // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №8. С. 1303-1308

6. Яковлева(Уварова) М.А., Андреева А.А., Нефедов С.Е. Синтез и строение пиразолат- мостикового комплекса бензоата кобальта(II) //Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №9. С. 1482-1485.
7. Яковлева(Уварова) М.А., Перова(Кушан) Е.В., Нефедов С.Е. Реакции $LM(OOCMe)_2$ ($L = bipy, Phen; M = Pd, Cu$) с пиразолсодержащими комплексами меди и кобальта. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. г. Казань. 2009. С. 159
8. Перова(Кушан) Е.В., Яковлева(Уварова) М.А., Нефедов С.Е. Депротонирование координированного 3,5-диметилпиразола - путь к формированию гетерометаллических пиразолат-мостиковых комплексов. Тезисы докладов IV Международная конференция "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики". г. Екатеринбург. 2008. С. 99.
9. Кушан Е.В., Яковлева (Уварова) М.А., Пашина Ю.А., Нефедов С.Е. Депротонирование пиразола и его аналогов в присутствии ацетата меди . Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Суздаль. 2011. С. 246.
10. Яковлева (Уварова) М.А., Кушан Е.В., Лютина Е.С., Нефедов С.Е. Синтез и строение комплексов цинка, меди и кобальта с хелатным бис(пиразолил)палладатным лигандом. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Суздаль. 2011. С. 247.
11. Яковлева (Уварова) М.А., Кушан Е.В., Торопыгина И.А., Нефедов С.Е. Образование полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов с кольцевым металлоостовом. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Суздаль. 2011. С. 491.
12. Коцеруба В.А., Чихичин Д.Г., Левченко О.А., Кушан Е.В., Яковлева (Уварова) М.А., Нефедов С.Е., Камалов Г.Л. Каталитические свойства карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов кобальта и меди в жидкофазном окислении дибензилового эфира воздухом. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Суздаль. 2011. С. 407.
13. Коцеруба В.А., Чихичин Д.Г., Левченко О.А., Кушан Е.В., Яковлева (Уварова) М.А., Нефедов С.Е., Камалов Г.Л. Разложение пероксида водорода в присутствии карбоксилатных и карбоксилат-пиразолатных комплексов кобальта и меди. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Суздаль. 2011. С. 408.