

На правах рукописи

Пахмутова Екатерина Владимировна

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИДЕРНЫХ
КАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА И РОДИЯ
С α -ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2003

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

Научный руководитель: доктор химических наук
Сидоров Алексей Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Милаева Елена Рудольфовна
доктор химических наук
Сергиенко Владимир Семенович

Ведущая организация: Институт элементоорганических
соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится “ 25 ” ноября 2003 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

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

Автореферат разослан “ 24 ” октября 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л. И. Очертянова

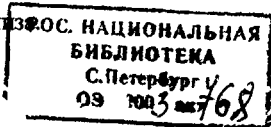
2003-А
19199

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Производные пиридина, содержащие в 2- и 2,6-положениях функциональные группировки, способные вступать в реакции конденсации, часто используются в качестве блоков при внутрисферной сборке органических молекул, например, макроциклических лигандов и комплексонатов. Устойчивость пиридинового фрагмента может обеспечивать предварительную фиксацию его функционализированными по α -положению производными на металлофрагментах различного строения. Этот перспективный подход для синтеза новых органических соединений требует детального исследования способов координации производных пиридина в зависимости от природы исходного металлосодержащего реагента, химической активности и геометрических характеристик α -заместителей, а также от условий формирования комплексов (природы растворителя, температуры, давления и т.п.). Особенно актуальной задача становится в приложении к полиядерным системам, поскольку в этом случае строение и электронные характеристики конечного продукта будет дополнительно определяться спецификой мостиковых групп в исходном полиядерном комплексе. Удобными металлосодержащими реагентами в этом плане представляются полиядерные пивалаты переходных металлов - соединения хорошо растворимые в органических растворителях, что позволяет в значительной мере исключить процессы гидролиза, с одной стороны, а с другой - получать вновь синтезированные комплексы в монокристаллическом виде и, таким образом, использовать метод рентгеноструктурного анализа для идентификации строения новых молекул.

Цель работы. Исследование процессов комплексообразования производных пиридина, содержащих amino- и гидроксо- заместители в реакциях с полиядерными пивалатами кобальта различной природы и биядерным тетрапивалатом родия.

Научная новизна и практическая значимость работы подтверждается синтезом 17 новых комплексов кобальта, родия и никеля, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.



- Показано, что использование полиядерных пивалатов кобальта с разным соотношением металл : карбоксилат-анион или гидроксид-анион в качестве исходных металлосодержащих агентов ведет к формированию разных по составу и строению карбоксилатных комплексов с пиридином и его 2- и 2,6-аминопроизводными. Так, например, в случае применения в качестве исходных реагентов полиядерных пивалатов с соотношением M : OOCR близким к 1 : 2 образуются биядерные комплексы со структурой “китайского фонарика” $LCo(\mu-OOCMe_3)_4CoL$, в которых лиганд связан с атомом металла через “пиридиновый” атом азота, а в случае введения в реакцию соединения с дефицитом карбоксилатных групп, $Co_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OOCMe_3)_4(\eta^2-OOCMe_3)_2(EtOH)_6$ (соотношение Co : OOCR равно 1 : 1.5), взаимодействие с 2,6-диаминопиридином ведет к образованию асимметричного комплекса $Co_4(\mu_4-O)(\mu-(NH_2)_2C_5H_3N)_2(\mu-OOCMe_3)_4(\eta^2-OOCMe_3)_2$, в котором атом кислорода находится в окружении четырех неэквивалентных атомов Co^{II} , а 2,6-диаминопиридин проявляет мостиковую функцию.
- Установлено, что взаимодействие пивалатов кобальта с 2,4-диметил-8-аминохинолином приводит к образованию трехядерного комплекса Co^{II} , $Co_3(\mu_3-OH)(\mu-OOCMe_3)_4(\eta^2-(CH_3)_2C_9H_4N(NH_2))_2(\eta-OOCMe_3)$ и биядерного комплекса Co^{III} , $Co_2(\mu-(NH)-\eta^2-(CH_3)_2C_9H_4N(NH))_2(\eta-(CH_3)_2C_9H_4N(NH_2))(\mu-OOCMe_3)(OOCMe_3)_3$, с хелатно-мостиковой координацией двух образующихся анионов 8-амидохинолина, формирующегося в отсутствие внешних депротонирующих агентов в процессе внутрисферного окислительно-восстановительного превращения.
- Введение тозилного *N*-заместителя в аминохинолиновый лиганд обеспечивает образование изоструктурных моноядерных антиферромагнитных комплексов $M\{\eta^2-(CH_3)_2C_9H_4N(NSO_2C_6H_4CH_3)\}_2$ ($M = Co, Ni$).
- Показано, что в случае 6-метил-2-оксипиридина при взаимодействии с полиядерными пивалатами кобальта происходит депротонирование

ОН-группы и формирование полядерных комплексов за счет хелатно-мостиковой координации образующихся *N,O*-донорных анионов.

- На примере серии биядерных пивалатов родия продемонстрировано влияние природы α -замещенных пиридинов на степень искажения структуры дигидротетракарбоксилатного фрагмента.

На защиту выносятся результаты исследования путей формирования пивалатных комплексов кобальта, родия и никеля с пиридином и его производными, содержащими в α -положении гидроксо- или аминогруппы, а также определение свойств и строения новых соединений.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на конкурсе-конференции научных работ ИОНХ РАН (2000 г., 2-я премия, 2001 г., 3-ая премия; 2002 г., 2-ая премия); III Всероссийской конференции по химии кластеров (Чебоксары, 2001 г.); I Всероссийской конференции “Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики” (Черноголовка, 2002 г.), Международной конференции “New Approaches in Organometallic and Coordination Chemistry. A Look from XXI Century” (Нижний Новгород, 2002 г.); XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев 2003 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань 2003 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 1 статье и тезисах 5 докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №№ 01-03-32537, 02-03-32453, 02-03-06429, 03-03-06287, 00-15-97429) и Президиума РАН (ЦБ-2).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на страницах печатного текста и содержит схемы и рисунка. Список цитируемой литературы включает наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы.

I. Обзор литературы посвящен химии карбоксилатных комплексов с пиридином и его производными. На основании анализа литературных данных сформулирована цель работы.

II. Экспериментальная часть. В данной главе изложены методики синтеза новых соединений и данные их элементного анализа и ИК-спектроскопии. Элементный анализ на содержание С, Н, N проводили на С,Н,N-анализаторе Carlo Erba¹. ИК-спектры в области 4000-400 см⁻¹ регистрировали на спектрофотометре Specord M80, в образцах таблетированных с КВг. Измерения статической магнитной восприимчивости проводили на магнетометре SQUID MPMS-59 Quantum Design в температурном интервале 2-300К². Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker AXS SMART 1000, оборудованном CCD-детектором³.

III. Обсуждение результатов.

3.1. Реакции с пиридином.

Известно, что действие пиридина на полимерный пивалат кобальта(II) $[Co(OH)_n(OOCCMe_3)_{2-n}]_x$ (1, $n = 0.05 - 0.1$) ведет к образованию биядерного комплекса $Co_2Pu_4(\mu-OH_2)(\mu-OOCCMe_3)_2(OOCCMe_3)_2$ (2), который при нагревании легко переходит в димер со структурой "китайского фонарика" $Co_2L_2(\mu-OOCCMe_3)_4$ (3) [1]. Однако мы установили, что строение конечного продукта реакции существенно зависит от природы исходного металлосодержащего агента. Так, использование в этой реакции в качестве исходного соединения четырехъядерного гидроксотриметилацетатного комплекса, $Co_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OOCCMe_3)_4(\eta^2-OOCCMe_3)_2(EtOH)_6$ (4), имеющего дефицит карбоксилатных анионов ($Co : OOCCMe_3 = 1 : 1.5$) по сравнению с полимером 1, приводит к об-

¹ Элементный анализ выполнен в лаборатории химического анализа ИОНХ РАН

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

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

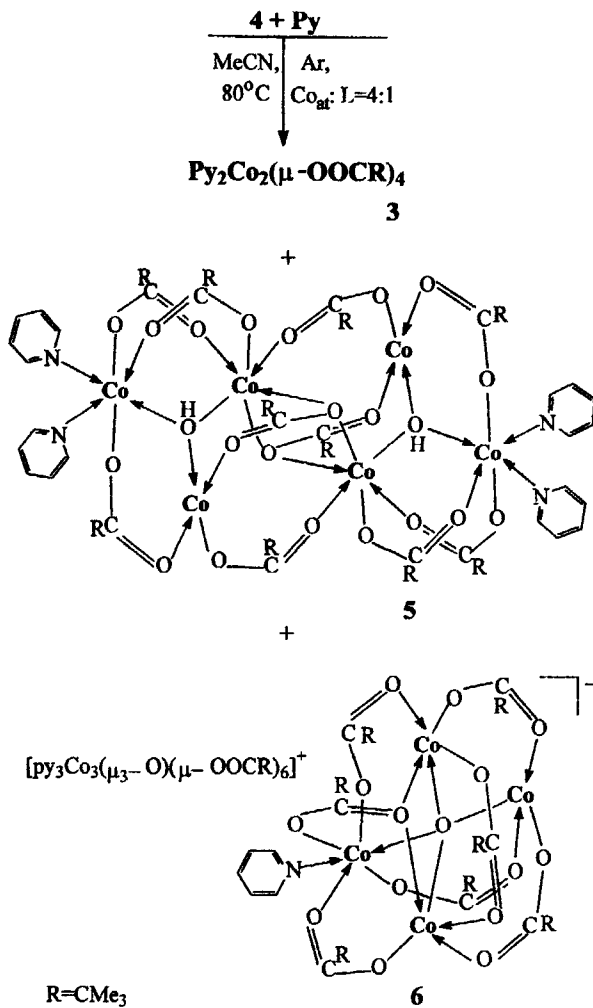


Схема 1. Взаимодействие пиридина с тетраядерным гидроксотриметилацетатом Co(II).

разованию трех продуктов: известного комплекса **3** (выход 46%), а также нового антиферромагнитного гексаядерного комплекса $\text{Co}_6\text{py}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_{10}$ (**5**, выход 25%) и необычного ионного соединения $[\text{Co}_3\text{py}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_6]^+ [\text{Co}_4\text{py}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_7]^-$ (**6**, выход 5%) (Схема 1).

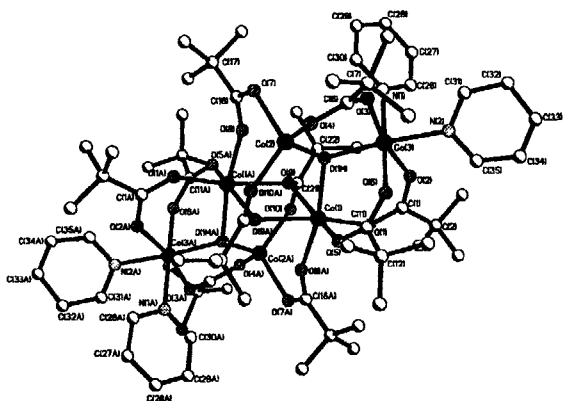


Рис.1. Строение комплекса 5.

По данным
РСА в комплексе 5
два треугольных
фрагмента $\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})$
($\text{Co}\dots\text{Co}$ 3.385(1)-
3.939(1)Å, $\text{Co}-\mu_3\text{-OH}$
1.989(3)-2.092(3)Å)
связаны между собой
мостиковыми пива-
латными анионами
($\text{Co}-\text{O}$ 1.978(4)-
2.179(4)Å) (рис.1).

При этом окружение двух периферийных атомов кобальта достраивается до октаэдрического за счет связывания с двумя молекулами пиридина ($\text{Co}-\text{N}$ 2.142(5)-2.165(2)Å).

Ионный комплекс 6 содержит кластерные катион и анион с разновалентными атомами металла. Так, катионом является трехъядерный карбоксилатный оксокластер с атомами Co(III) ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 3.190(1) - 3.194(1)Å, $\text{Co}-\mu_3\text{-O}$ 1.835(2) - 1.859(2)Å) (Рис. 2), имеющий геометрические характеристики типичные для известных аналогов $[\text{Co}_3\mu_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCR})_6]^+$ [2]. Важно отметить, что, несмотря на отсутствие внешнего окислителя в системе в условиях термической

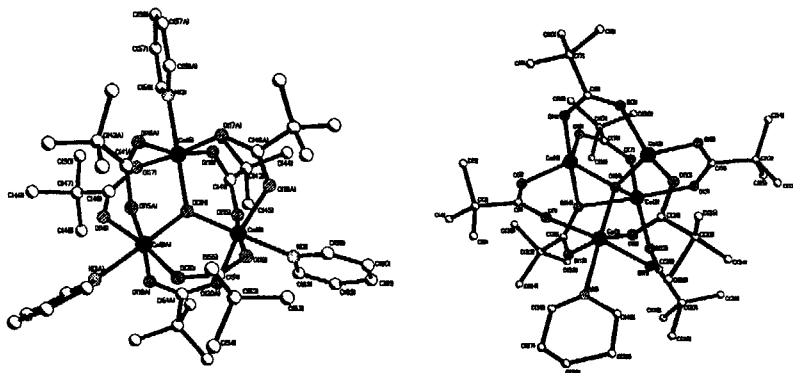


Рис.2. Строение соединения 6.

реакции в инертной атмосфере, наблюдается окисление части атомов кобальта(II) в исходном кластере 4. Заметим, что в этом случае единственным окислителем может быть лишь карбоксилатный анион. Анионом в соединении 6 оказывается ранее неизвестный четырехядерный кластер $[\text{Co}_4\mu_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_7]^-$. В анионе четыре атома Co(II) образуют тетраэдр, в центре которого находится тетраденратно-мостиковый атом кислорода (Co...Co 2.895(1)-3.358(1)Å, Co- μ_4 -O 1.874(4)-2.033(4)Å). Металлоостов аниона достраивается семью мостиковыми пивалатными группами, одна из которых триденратно-мостиковая (Co-O 1.958(5)-2.286(4)Å) (рис.2). При этом атом Co(2) находится в тетраэдрическом окружении, два эквивалентных атома - Co(3) и Co(4) - в тригонально-бипирамидальном, а окружение четвертого атома металла Co(1) достраивается до октаэдрического окружения молекулой пиридина (Co(1)-N(1) 2.170(6)Å).

В итоге, набор продуктов реакции оказывается довольно широким, что отличает этот процесс от упоминавшейся известной реакции пиридина с полимером 1. Вероятно, существенным фактором, влияющим на избирательность процесса, в данном случае оказывается формальный дефицит карбоксилатных групп в исходном тетрамере 4, не обеспечивающий состава $\text{Co}(\text{OOCR})_2$, необходимого для формирования только биядерных структур 2 или 3.

3.2. Реакции с 5-метил-2-амино- и 2,6-диаминопиридином.

Известно, что реакции полимерных пивалатов кобальта и никеля с производными пиридина, содержащими углеводородные α -заместители, ведут к формированию биядерных комплексов со структурой “китайского фонарика” [3-4].

Так и взаимодействие 5-метил-2-аминопиридина с полимером 1 в инертной атмосфере в ацетонитриле при 80°C ведет к образованию комплекса “фонарика”, $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta\text{-MeC}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2))_2$ (7), в качестве основного продукта (выход 42%) (схема 2). По данным РСА в ячейке находятся две центросимметричные кристаллографически независимые молекулы, в которых атомы кобальта расположены на расстоянии 2.751(1)Å и 2.863(4)Å друг от друга. Атомы металла связаны четырьмя карбоксилатными мостиками (Co(1)-O 2.026(4)-2.083(4); Co(2)-O 1.999(4)-2.224(4)Å) (рис.3). Координационную сферу

каждого металла дополняют монодентатные пиридиновые лиганды (Co(1)-N(1) 2.068(3)Å; Co(2)-N(3) 2.072(3)Å).

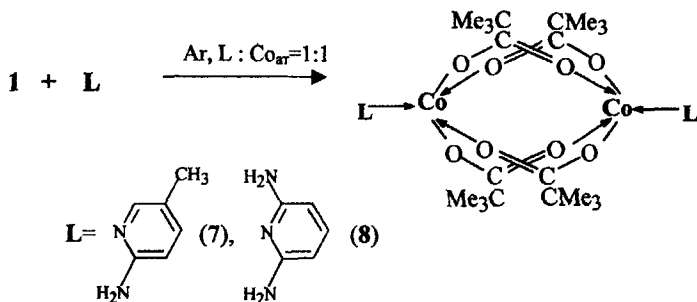


Схема 2. Образование комплексов 7 и 8.

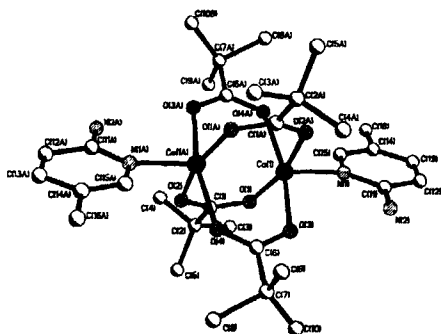


Рис.3. Структура комплекса 7.

ного комплекса со структурой “китайского фонарика”, $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)_2)_2$ (8, выход 86%) (Co...Co 2.926(1)Å, Co-O 2.002(2)-2.073(2)Å, Co-N 2.1091(19)Å) (схема 2, рис.4). В итоге, и при наличии донорных групп в α -положении лигандов в реакциях полимера 1, наблюдается

Появление второй аминогруппы в α -положении не влияет на природу образующегося соединения. Так, реакция полимера 1 с 2,6-диаминопиридином в анаэробных условиях (при соотношении $M : L = 1 : 1$, 40°C , CH_2Cl_2) приводит к образованию биядер-

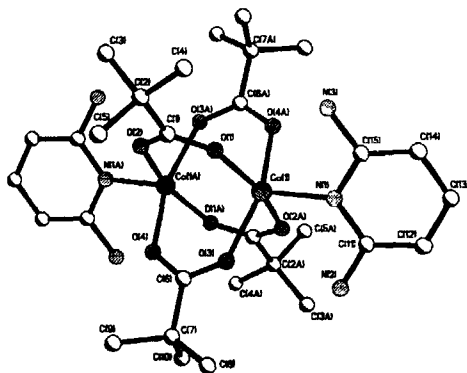


Рис.4. Структура комплекса 8.

образование биядерных комплексов со структурой “китайского фонарика”.

Однако, изменение природы исходного металлосодержащего агента резко меняет характер образующихся комплексов. Так, взаимодействие четырехъядерного комплекса **4** с дефицитом карбоксилатных групп с 5-метил-2-аминопиридином приводит к образованию нерастворимого гелеобразного продукта, а образование **7** не наблюдается. В случае реакции 2,6-диаминопиридина в анаэробных условиях (соотношение $M : L = 2 : 1$, MeCN, 40°C) происходит образование антиферромагнитного четырехъядерного комплекса $Co_4(\mu_4-O)(\mu-(NH_2)_2C_5H_3N)_2(\mu-OOCCMe_3)_4(\eta^2-OOCCMe_3)_2$ (**9**) с выходом 61% (Схема 3).

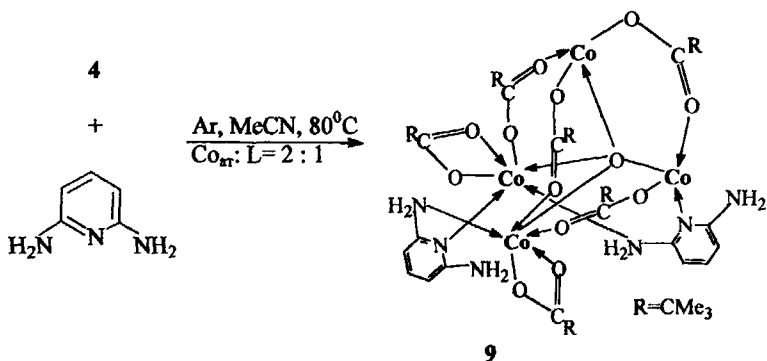


Схема 3. Образование комплекса **9**.

По данным РСА 2,6-диаминопиридин в **9** имеет мостиковую координацию, причем в координации с атомами металла участвует только одна аминогруппа и пиридиновый атом азота (рис.5). Атомы кобальта связаны μ_4 -атомом кислорода ($Co-O$ 1.928(3)-2.025(3)Å) и шестью мостиковыми лигандами: четырьмя триметилацетатными анионами ($Co-O$ 1.964(4)-2.057(4)Å) и двумя молекулами 2,6-диаминопиридина. В **9** два атома кобальта $Co(1)$ и $Co(4)$ находятся в тетраэдрическом окружении, а $Co(2)$ и $Co(3)$ – в октаэдрическом окружении. Атомы кобальта образуют искаженный тетраэдр, в котором расстояния металл...металл варьируется от 3.040(1)Å (для $Co(1)...Co(3)$) до 3.417(1)Å (для $Co(1)...Co(4)$). Каждое ребро $Co...Co$ в тетраэдре “поддерживается” одним из шести мостиковых лигандов (пивалатным анионом или 2,6-диаминопиридиновым лигандом). При этом ребра $Co(2)...Co(3)$ и $Co(3)...Co(4)$

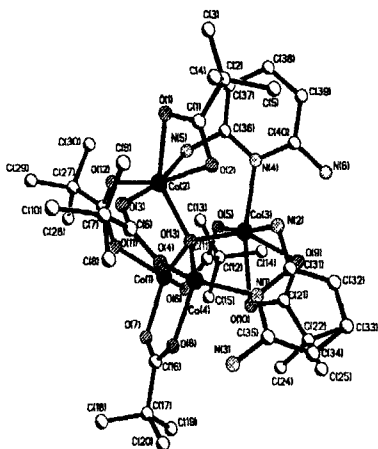


Рис. 5. Строение комплекса 9.

не содержит элементов симметрии и атом кислорода является хиральным, комплекс 9 кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ в виде рацемической смеси.

3.3. Реакции с 2,4-диметил-8-аминохинолином.

Хотя 2,4-диметил-8-аминохинолин (10) формально содержит пиридиновый цикл с двумя углеводородными α -заместителями, функциональная аминогруппа в нем расположена так, что в случае участия в связывании с металлоцентром способствует формированию устойчивых пятичленных хелатных циклов. Эта специфичная черта 10, с одной стороны, делает его подобным 2,2'-дипиридилу, а с другой, учитывая активность протонов аминогруппы, связанной с металлоцентром, предполагает возможность трансформирования хелатного цикла.

В отличие от аминопиридинов (см. раздел 3.2) аминохинолин 10 формирует одинаковые комплексы при взаимодействии с полимером 1 и с четырехъядерным кластером 4. Однако, при этом строение продуктов реакции зависит от температуры синтеза. Так, при 20°C в бензоле при соотношении 10 : Co = 1 : 1 в этих реакциях основным продуктом является трехъядерный антиферромагнитный комплекс $Co_3(\mu_3-OH)(\mu-OOCMe_3)_4(\eta^2-L)_2(\eta-OOCMe_3)$ (11, L = аминохинолин, $\mu_{3\phi} = 7.24 - 5.56$ М.Б. (300 – 2 К), выход 81%) (схема 4, рис. 6), в ко-

(Co-N(py) 2.183(4)-2.055(4)Å, Co-N(NH₂) 2.204(4)-2.326(4)Å) содержат 2,6-диаминопиридиновые мостики, а остальные четыре ребра тетраэдра связаны мостиковыми пивалатными группами. Координация атомов Co(2) и Co(3) дополняется до искаженной октаэдрической хелатными триметил-ацетатными группами (Co-O 2.105(4)-2.288(4)Å). В результате такого связывания все четыре атома металла имеют в молекуле 9 неэквивалентное лигандное окружение. Молекула комплекса

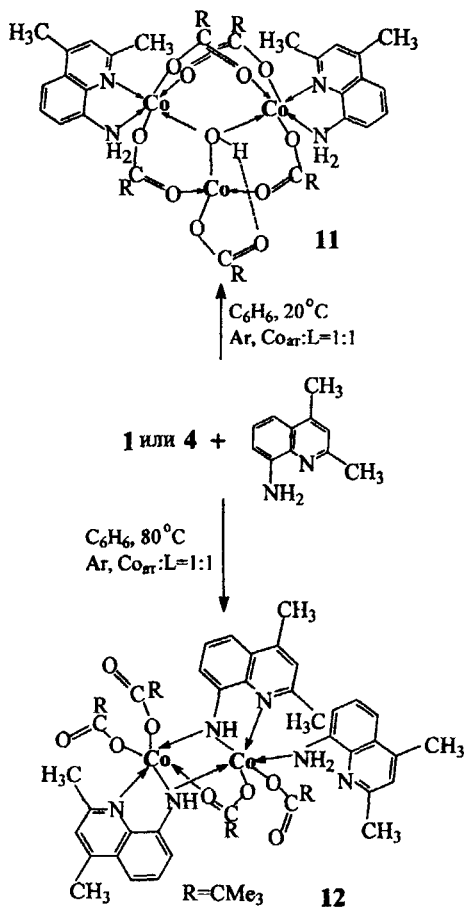


Схема 4. Взаимодействие аминохинолина с полиядерными пивалатами кобальта

ции стабилизирована за счет короткой внутримолекулярной водородной связи между атомами водорода гидроксогруппы и атомом кислорода пивалатного аниона (ОН...Н 2.10Å, О-Н 0.85Å, О(8)-О(11) 2.76(6)Å).

Ситуация меняется при проведении

тором по данным рентгеноструктурного анализа три атома металла (Co...Co 3.145(1) – 3.454(1)Å) связаны тридентатно-мостиковой гидроксогруппой (Co-O(OH) 1.985(10) - 2.098(10)Å) и четырьмя мостиковыми карбоксилатными анионами (Co-O 1.924(13) - 2.094(13)Å). В молекуле только два атома кобальта имеют октаэдрическое окружение и содержат во внутренней сфере хелатно-связанный лиганд (Co(2)-N(NH₂) 2.248(18)Å, Co(2)-N(py) 2.15(2)Å). Третий атом металла находится в тетраэдрическом окружении и связан только с карбоксилатными группами (Co(1)-O(7) 1.992(12)Å). При этом одна из них с концевым типом координа-

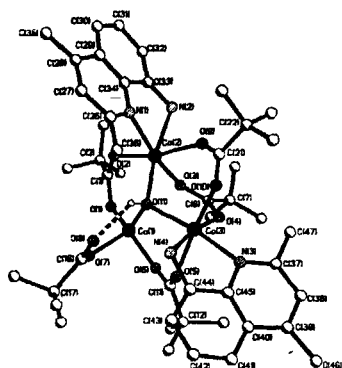


Рис. 6. Строение трехядерного комплекса 11.

реакции полимера **1** или четырехъядерного кластера **4** с **L** при нагревании. Несмотря на анаэробные условия, (см. схему 4) в этом случае образуется диамагнитный биядерный комплекс $\text{Co}_2(\mu\text{-(NH)}-\eta^2\text{-L-H})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)(\eta\text{-L})(\text{OOCMe}_3)_3$ (**12**), в котором часть аминогрупп депротонирована, а атомы

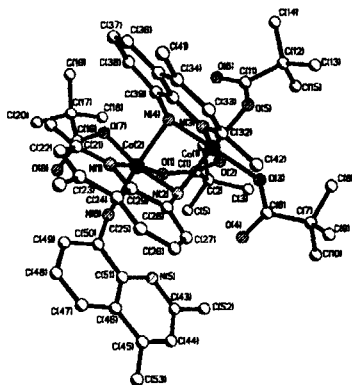


Рис.7. Структура комплекса **12**.

металла окислены до состояния Co(III) (выход 58%). В итоге, возникают два новых хелатно-мостиковых лиганда, в которых тетраэдрические атомы азота двух образующихся амидогрупп связаны с обоими атомами металла ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 2.8485(13)Å, Co(1)-N(NH) 1.953(5)Å, Co(2)-N(NH) 1.910(6)Å, Co-N(py) 1.985(6)Å) (Рис. 7). В **12** атомы Co(III) не эквивалентны – для одного из них, атома Co(1) , искаженное октаэдрическое окружение дополнено двумя концевыми пивалатными анионами (Co-O 1.939(4)-1.945(4)Å), а второй - атом Co(2) , связан только с одним концевым пивалатным лигандом (Co-O 1.956(5)Å) и монодентатно координированной нейтральной молекулой аминоквинолина ($\text{Co-N(NH}_2)$ 2.024(5)Å). Следует отметить весьма короткие расстояния металл-лиганд в комплексе **12**, типичные для производных Co(III) в октаэдрическом окружении с устойчивой 18-электронной конфигурацией.

Оказалось, что результат взаимодействия **10** с полиядерными пивалатами никеля (соотношение $\text{10} : \text{Ni}_{\text{ат}} = 1:1$) в одинаковых условиях зависит от их состава и строения. Так, реакция $\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_n\text{-OOCMe}_3)_{12}(\text{HOOCMe}_3)_4$ (**13**) в этом случае ведет к образованию моноядерного комплекса состава 1 : 1, $\text{LNi}(\text{OOCMe}_3)_2$ (**14**, $\text{L} = 2,4\text{-диметил-8-аминоквинолин}$, выход 79%), в то время как использование четырехъядерного комплекса $\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{EtOH})_6$ (**15**), аналога **4**, приводит к формированию моноядерного комплекса, $\text{L}_2\text{Ni}(\text{OOCMe}_3)_2$ (**16**, выход 28%) (Схема 5).

По данным рентгеноструктурного анализа в комплексе **14** атом Ni связан лишь с одной хелатно-координированной молекулой аминоквинолина (Ni-N(NH₂) 2.0484(18)Å, Ni-N(py) 2.0807(17)Å) и с двумя хелатно координированными пивалатными анионами (Ni-O 2.0804(17)–2.1210(17)Å) (рис.8). В комплексе **16** имеются две молекулы лиганда, координированные разным образом – монодентатная (Ni-N(NH₂) 2.270(4)Å) и биден-

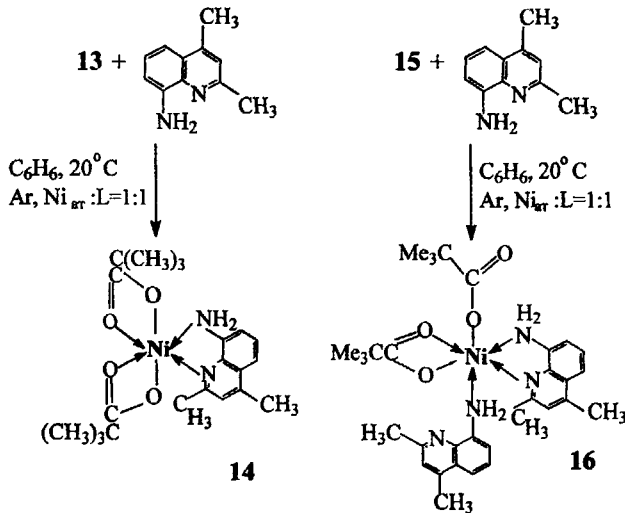


Схема 5. Взаимодействие аминоквинолина с полиядерными пивалатами никеля

2.033(7)Å), а другая – хелатно связанная (Ni-O(3) 2.117(3)Å, Ni-O(4) 2.160(3)Å).

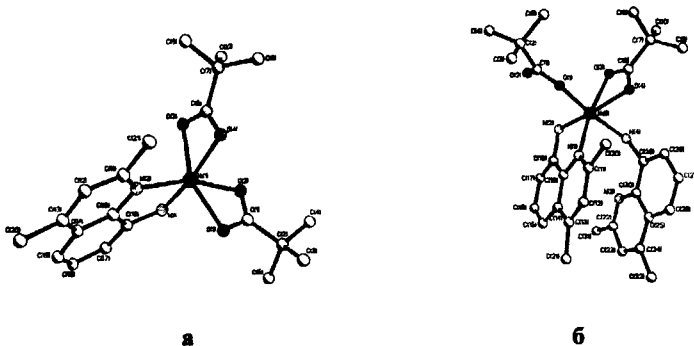


Рис.8. Структура комплексов **14** (а) и **16** (б).

Хотя количество и тип координации **10** в мономерах **14** и **16** различны, *N*-донорный лиганд сохраняет свой состав и общую геометрию. При этом возможной причиной разного состава образующихся соединений **14** и **16** может быть формальный дефицит карбоксилатных групп в исходном тетраядерном комплексе **15** (соотношение Ni : OOCR=1:1.5) по сравнению с количеством таковых в девятиядерном кластере **13** (Ni : OOCR = 1:1.78). По-видимому, различие в поведении кобальта и никеля связано с одной стороны с тем, что в кар-

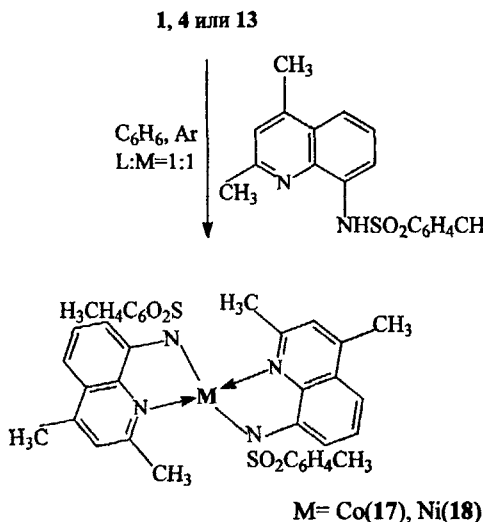


Схема 6. Образование комплексов **17** и **18**.

усиливаются. Этот эффект резко сказывается на результате реакций полиядерных пивалатов кобальта и никеля **1, 4** или **10** с *N*-тозил-2,4-диметил-8-аминохинолином (**18**). В результате такого взаимодействия (20°C, бензол, соотношение M:L=1:1) образуются антиферромагнитные изоструктурные моноядерные комплексы состава M:L=1:2,

боксилатных системах атом никеля, как правило, находится в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом окружении, а с другой - в устойчивости комплексов Ni^{II} к окислению.

Введение объемного тозилного заместителя препятствует образованию амидных мостиков. При этом кислотные свойства оставшиеся протона существенно

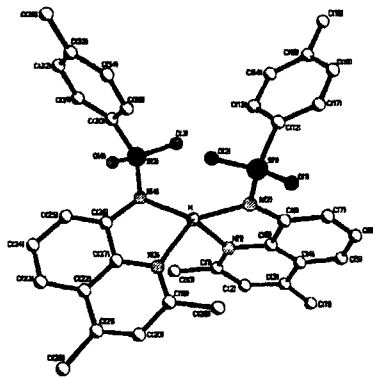


Рис. 9. Строение комплексов **17** и **18**.

$M\{(L-H)_2$ ($M=Co(17)$, $Ni(18)$; $L=N$ -тозил-2,4-диметил-8-аминохинолин, выход 38% и 43% соответственно) (Схема 6), в которых нет пивалатных групп. В обоих комплексах атом металла находится в тетраэдрическом окружении двух хелатно-координированных тозилированных амидохинолиновых фрагментов ($M-N_{py}$ 1.996(6)-2.008(14)Å, $M-N_{tos}$ 1.927(14)-1.960(14)Å) (рис.9).

Можно полагать, что в данном случае происходит вытеснение слабой пивалиновой кислоты и стабилизация вновь образующихся комплексов за счет хелатирующего атом металла эффекта. Ситуация вполне обычна для производных кобальта, часто содержащих в тетраэдрическом окружении, но достаточно редко встречается для соединений $Ni(II)$.

3.4. Реакции с 6-метил-2-оксипиридином.

Если в случае малорастворимых ацетатов кобальта замещение карбоксилатных анионов на пиридонатные происходит при сплавлении ацетата с оксипиридином, то в случае хорошо растворимых пивалатов появляется возможность проведения этой реакции в более мягких условиях [5]. Так, при взаимодействии полимерного триметилацетата кобальта **1** или четырехъядерного комплекса **4** с 6-метил-2-оксипиридином при соотношении $M:L=1:1$ в ацетионит-

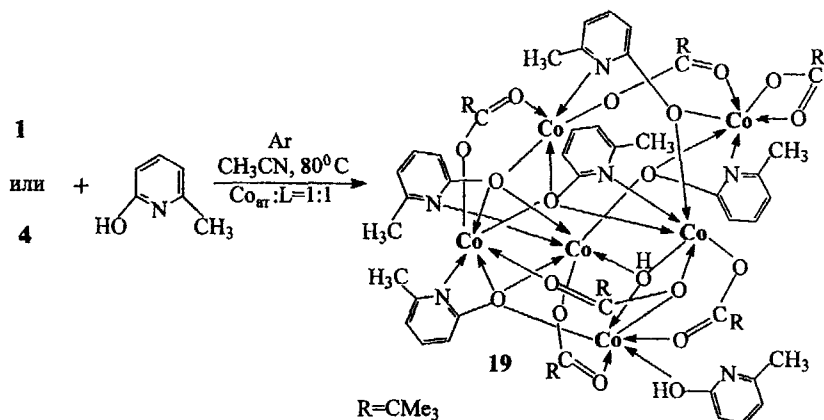


Схема 7. Образование комплекса 19.

риле. При этом основным продуктом реакции является антиферромагнитный шестиядерный комплекс $LCo_6(\mu_3-OH)(\eta^2\mu_3-L-H)_3(\eta^2\mu-L-H)(\mu_3-L-H)(\mu_3-OOCCMe_3)(\mu-OOCCMe_3)_4(\eta^2-OOCCMe_3)$ (**19**, $L=6$ -метил-2-оксипиридин, выход

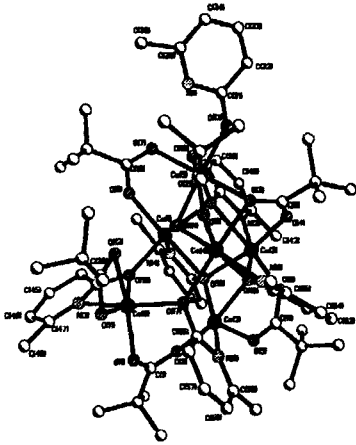


Рис. 10. Строение комплекса 19.

окружении (Схема 7, рис.10).

82%), в котором атомы кобальта связаны пятью триметилацетатными мостиками (Co...Co 3.033(1)-3.769(1)Å, Co-O 1.986(5)-2.245(5)Å), пятью мостиковыми анионами, образованными при депротонировании исходного оксипиридина (Co-N 2.082(6)-2.154(7)Å, Co-O 2.050(5)-2.213(5)Å), и μ_3 -ОН группой (Co-OH 2.021(4)-2.042(5)Å). В 19 пять атомов Co находятся в октаэдрическом, а один, атом Co(2), в тригонально-бипиримидальном лигандном

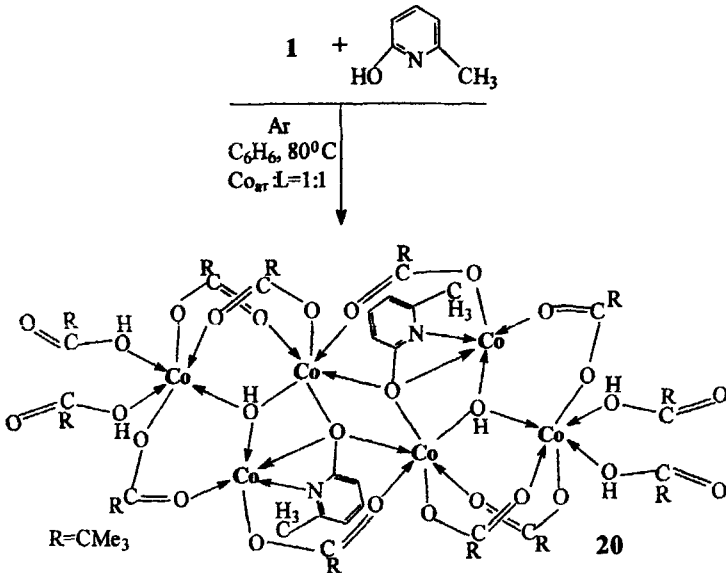


Схема 8. Образование комплекса 20.

Проведение аналогичной реакции в неполярном бензоле, что формально осложняет перенос протона от молекулы L, приводит к образованию антифер-

ромагнитного шестиядерного комплекса $\text{Co}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\eta^2\mu_3\text{-L-H})_2(\mu\text{-OCCMe}_3)_8(\text{HOCCMe}_3)_4$ (**20**, треугольника (Co...Co выход 39%), в котором имеются

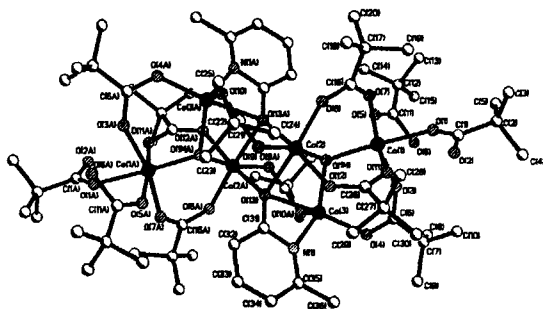


Рис.11. Строение комплекса **20**.

Co-O 1.991(5)-2.117(5)Å) (Схема 8, рис.11).

Заметим, что **19** и **20** образуются также в ацетонитриле при дефиците L (Co:L=2 : 1).

3.5. Реакция триметилацетата родия(II) с α -замещенными производными пиридина.

Наиболее устойчивой формой существования полиядерных карбоксилатов с атомами Rh(II), формального изоэлектронного аналога Co(II), являются димеры со структурой “фонарика”. При этом важной специфической чертой таких биядерных систем оказывается наличие прочной связи металл-металл, отсутствующей в аналогичных соединениях кобальта. Именно прочное связывание атомов родия за счет связи Rh-Rh зачастую определяет сохранение биядерной структуры в реакциях комплексов с донорными молекулами [6]. Поэтому представлялось возможным установить возможность монодентатной координации α -функционализированных производных пиридина, образующих, как правило, в реакциях с карбоксилатными комплексами кобальта и никеля хелатные циклы. Мы исследовали продукты взаимодействия $\text{Rh}_2(\text{OCCMe}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (**21**) с серией α -замещенных пиридинов: фенил-, 2,3-диаминопиридином, а также с терпиридином и 2,4-диметил-8-аминохинолином с целью определения влияния природы заместителя на строение конечных комплексов.

лишь два депротонированных оксипиридиновых лиганда (Co-O 2.081(5)-2.390(5)Å). В **20** шесть атомов кобальта объединены в два треугольника (Co...Co 3.133(1)-3.385(1)Å, Co- μ_3 -OH 1.999(5) - 2.094(4)Å;

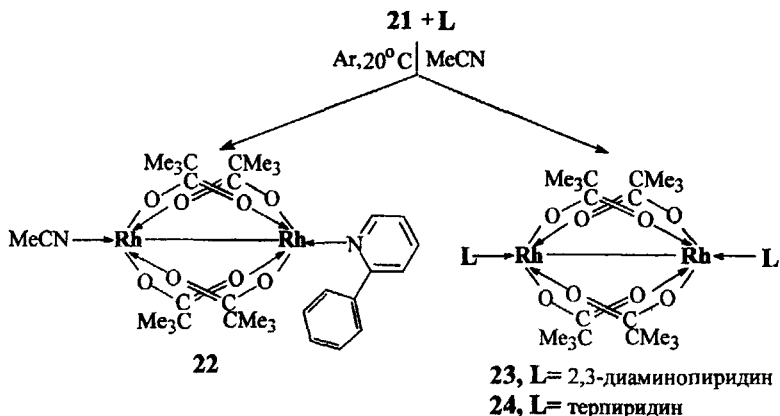


Схема 9. Взаимодействие пивалата родия(II) с α -замещенными пиридинами.

Оказалось, что основным продуктом взаимодействия **21** с фенилпиридином (20°C, MeCN, соотношение L:Rh=1:1) является несимметричный биядерный “комплекс-фонарик” с разными апикальными лигандами, ацетонитрилом и фенилпиридином, $(\text{MeCN})\text{Rh}(\mu\text{-OOCMe}_3)_4\text{Rh}(\text{PhC}_5\text{H}_4\text{N})$ (**22**, выход 71%, Rh - Rh 2.399(1)Å, Rh-O 2.030(3)-2.053(3)Å, Rh-N(py) 2.338(3)Å, Rh-N(MeCN) 2.251(3)Å) (Схема 9, рис. 12). В аналогичных условиях реакция **21** с 5-метил-2-аминопиридином и терпиридином ведет к образованию симметричных “димеров-фонариков” с общей формулой $\text{LRh}(\mu\text{-OOCMe}_3)_4\text{RhL}$ (**23**, L = 2,3-диаминопиридин, выход 38%, Rh - Rh 2.407(1)Å, Rh-O 2.033(2)-2.053(2)Å, Rh-

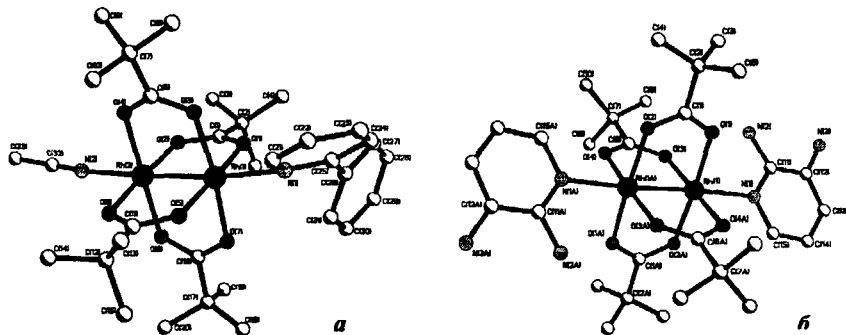


Рис. 12. Строение комплексов **22** (а) и **23** (б).

$N(\text{py})$ 2.270(2)Å, **24**, $L =$ терпиридин, выход 39%, Rh - Rh 2.405(1)Å, Rh-O 2.013(7)-2.068(7)Å, Rh-N(py)_{ср} 2.343(4)Å), причем во всех случаях лиганд связан с атомами родия монодентатно, за счет атома азота пиридинового цикла (рис.12).

2,4-диметил-8-аминохинолин (**10**) при взаимодействии с **21** (20°C, бензол, соотношение L:Rh=1:1) хелатно связывается с атомами родия и формирует биядерную структуру комплекса ($\eta^2\text{-L}$)₂Rh₂($\mu\text{-OCCMe}_3$)₂($\eta\text{-OCCMe}_3$)₂ (**25**, выход 67%), в которой остаются только два мостиковых пивалатных лиганда (Схема 10). Атомы родия в **25** связаны прямой связью металл-металл (Rh-Rh 2.486(1)Å) и двумя триметилацетатными мостиками (Rh-O 2.013(7)-2.068(7)Å) (рис.13). Такое удлинение связи Rh-Rh по сравнению с четырехмостиковыми структурами типично для биядерных комплексов Rh(II) [6].

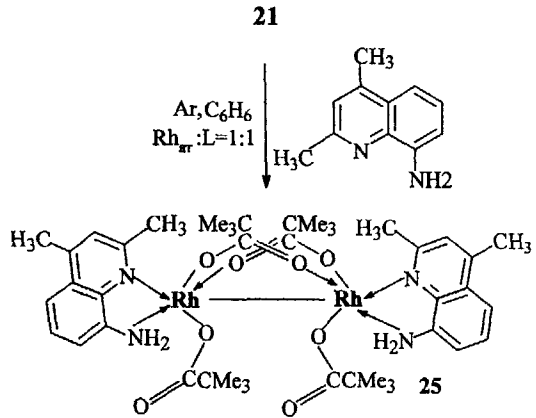


Схема 10. Образование комплекса **25**.

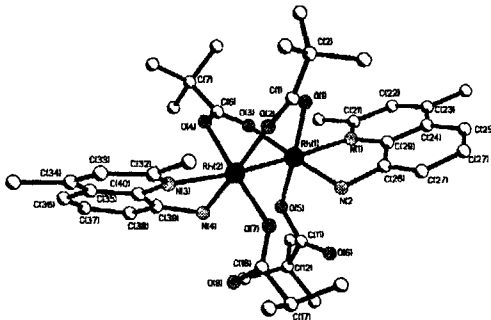


Рис.13. Строение комплекса **25**.

Октаэдрическое окружение родия дополнено концевым триметилацетатным анионам (Rh-O 2.030(7)-2.051(7)Å) и хелатно-координированной молекулой аминоквинолина (Rh-N(py)_{ср} 2.243(8)Å, Rh-N(NH₂)_{ср} 2.039(8)Å). Разрушение четырехмостико-

вой структуры биядерного комплекса, по-видимому, связано с тем, что его донорные атомы азота молекулы 2,4-диметил-8-аминохинолина, в отличие от дипиридила и терпиридина жестко зафиксированы.

Таким образом, используя биядерные триметилацетаты двухвалентного родия можно оценить возможность координации хелатирующих лигандов на биядерном фрагменте со структурой «китайского фонарика».

Выводы

1. Найдены пути формирования моно- и полиядерных комплексов кобальта и родия с пиридином и его производными, содержащими в α -положении различные заместители (5-метил-2-аминопиридин, 2,6-диаминопиридин, 6-метил-2-оксипиридин, фенилпиридин, терпиридин, 2,4-диметил-8-аминохинолин, *N*-тозил-2,4-диметил-8-аминохинолин) из полиядерных пивалатов этих металлов. В результате получено и охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа 17 новых соединений с различным количеством металлоцентров.
2. Показано, что строение образующихся комплексов с 5-метил-2-амино- и 2,6-диаминопиридином зависит от состава исходного полиядерного пивалата кобальта. Так, при использовании в качестве исходного реагента полимера $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{OOCMe}_3)_{2-n}]_x$, в котором соотношение $\text{Co} : \text{OOCR}$ близко к 1 : 2 основными продуктами реакции с замещенными пиридинами оказываются димеры со структурой «китайского фонарика» $\text{LCo}(\mu\text{-OOCMe}_3)_4\text{CoL}$, тогда как взаимодействие $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{EtOH})_6$ (соотношение $\text{Co} : \text{OOCR}$ равно 1 : 1.5) с 2,6-диаминопиридином ведет к образованию тетраядерного кластера $\text{Co}(\text{II})$ с тетрадентатно-мостиковым атомом кислорода.
3. Установлено, что состав и строение продуктов взаимодействия исходных пивалатов кобальта с 2,4-диметил-8-аминохинолином зависит от температуры реакции. Так, при комнатной температуре наблюдается образование трехядерного антиферромагнитного комплекса $\text{Co}(\text{II})$ с хелатно коорди-

нированными молекулами лиганда, а при повышении температуры реакции до 80 °С формируется диамагнитный биядерный комплекс Co(III) с хелатно-мостиковой координацией анионов 8-амидохинолина, а введение объемных тозилных заместителей в аминогруппу ведет к полному вытеснению карбоксилатных анионов из исходных пивалатов кобальта и никеля и образованию изоструктурных моноядерных комплексов $M\{\eta^2-(CH_3)_2C_9H_4N(NSO_2C_6H_4CH_3)\}_2$ ($M = Co, Ni$).

4. Установлено, что использование 6-метил-2-оксипиридина в качестве донорного лиганда при взаимодействии с полиядерными пивалатами кобальта ведет к образованию шестиядерных комплексов с остовом $Co_6(\mu_3-OH)_n$ ($n = 1$ или 2), состав органических лигандов в которых зависит от природы растворителя и выбранного соотношения металл/лиганд в реакционной смеси.
5. Показано, что использование $Rh_2(\mu-OOCMe)_4(H_2O)_2$ позволяет оценить возможность координации хелатирующих лигандов на биядерном фрагменте со структурой «китайского фонарика», что обеспечивается сохранением биядерного фрагмента за счет прочности связи Rh-Rh.

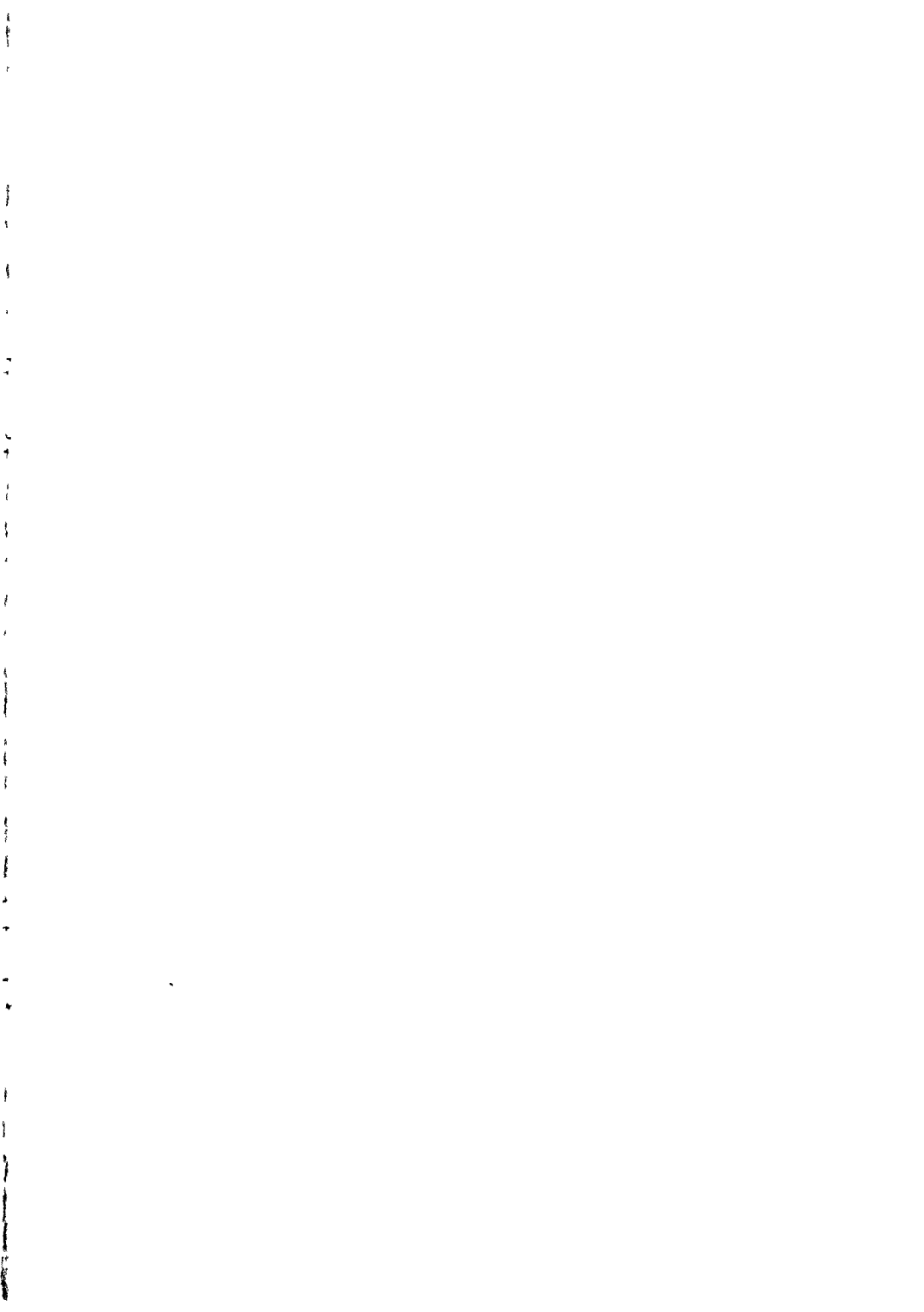
Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Е.В.Пахмутова, А.Е.Малков, Т.Б.Михайлова, И.Г.Фомина, А.А.Сидоров, Г.Г.Александров, И.Ф.Голованева, В.М.Новоторцев, В.Н.Икорский, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко “Роль металлоцентра при взаимодействии полиядерных триметилацетатов никеля(II) и кобальта(II) с 2,4-диметил-8-аминохинолином” // Изв. АН, Сер. хим., 2003, №1, С.131-140.
2. Е.В.Пахмутова, А.Е.Малков, А.А.Сидоров, Г.Г.Александров, В.М.Новоторцев, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко “Реакции триметилацетатных комплексов никеля и кобальта с 2,4-диметил-8-аминохинолином” // Тезисы XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Ростов-на-Дону, 2001, с.365.
3. Е.В.Пахмутова, Т.Б.Михайлова, И.М.Егоров, А.А.Сидоров, И.Ф.Голованева, Г.Г.Александров, В.М.Новоторцев, В.Н.Икорский “Роль

- металлоцентра при формировании магнитноактивных комплексов Ni^{II} и Co^{II} с 2,4-диметил-8-аминохинолином” // Тезисы Первой всероссийской конференции “Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики”, Черноголовка, 2002, с.70.
4. E.V.Pakhmutova, T.B.Mikhailova, A.E.Malkov, A.A.Sidorov, I.F.Golovaneva, G.G.Aleksandrov, V.M.Novotortsev, V.N.Ikorskii, I.L.Eremehko “Interaction of trimethylacetate complexes of Co(II) with 2,4-dimethyl-8-aminoquinoline” // Тезисы Международной конференции “Новые идеи в химии элементоорганических и координационных соединений. Взгляд из 21 века”, Нижний Новгород, 2002, с.130.
 5. Е.В.Пахмутова, Т.Б.Михайлова, А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Г.Г.Александров, В.Н.Икорский, И.Л.Еременко “Формирование би- и тетраядерных триметилацетатных комплексов кобальта(II) с 5-метил-2-аминопиридином и 2,6-диаминопиридином” // Тезисы XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Киев, 2003., с.329.
 6. Е.В.Пахмутова, А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Г.Г.Александров, И.Л.Еременко “Новые ионные триметилацетатные кластеры кобальта с пиридином” // Тезисы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003, с.162.

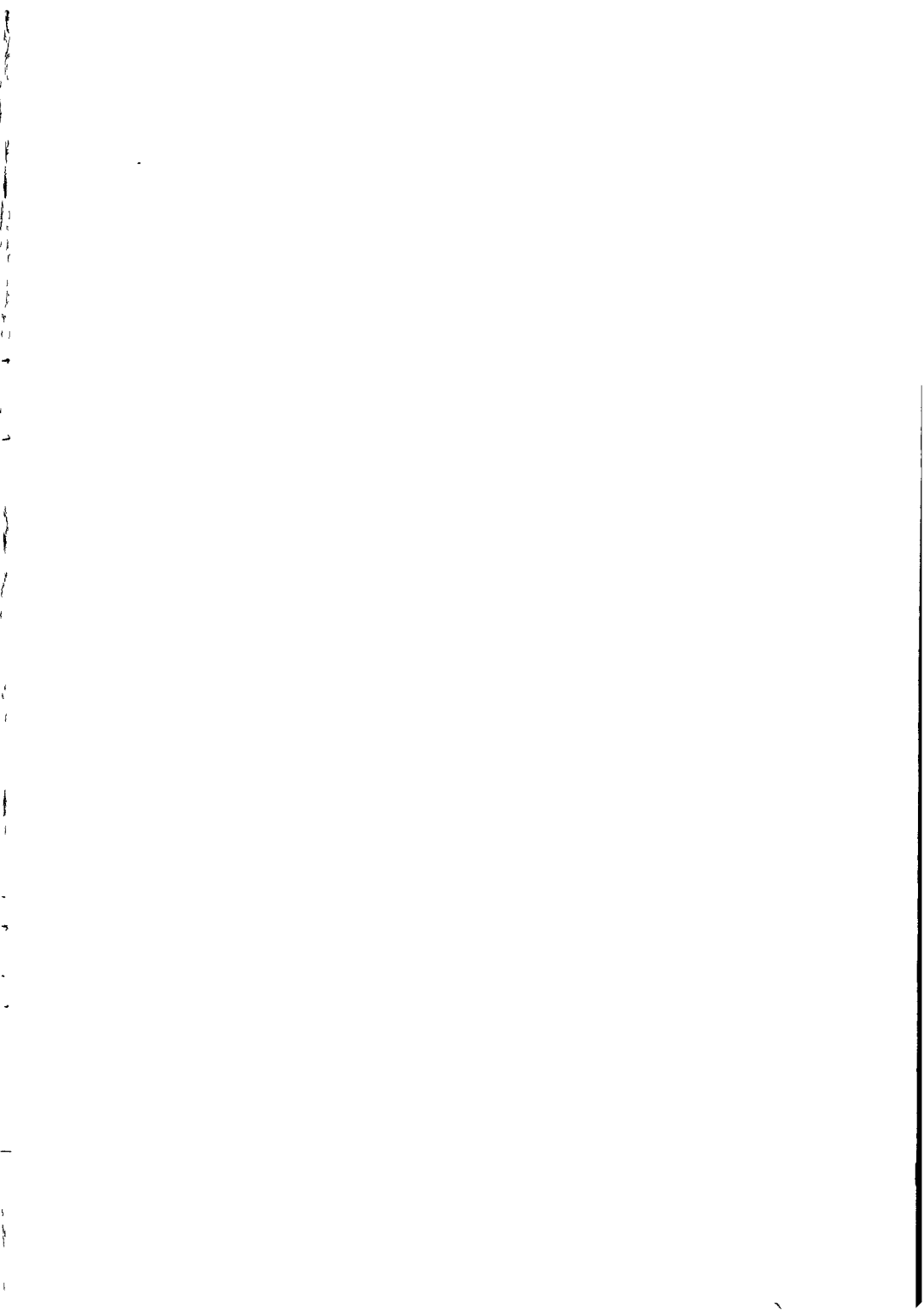
Список цитируемой литературы:

1. М.А.Голубничая, А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Л.Т.Еременко, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев // Журн. неорган. химии, 1999, №9, 1479-1488.
2. А.П.Гуля, Г.В.Новицкий, Г.А.Тимко, И.Санду // Координац. химия, 1994, 4, с.290-293.
3. А.А.Пасынский, Т.Ч.Идрисов, В.М.Новоторцев, В.Т.Калинников // Координац. химия, 1975, 8, с.1059-1060.
4. I.L.Eremenko, S.E.Nefedov, A.A.Sidorov, M.A.Golubnichaya, P.V.Danilov, V.N.Ikorskii, Yu.G.Shvedenkov, V.M.Novotortsev, I.I.Moiseev // Inorg. Chem., 1999, 38, p.3764-3773.
5. A.J.Blake, E.K.Brechin, A.Codron, R.O.Gould, C.M.Grant, S.Parsons, J.M.Rawson, R.E.Winpenny // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, p.1983-1985.
6. А.Ю.Чернядьев, Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, 2002, 112С.



Подписано в печать 17.10.2003 г. Формат 60х90, 1/16.
Объем 1,5 п.л. Тираж 140 экз. Заказ № 625

Отпечатано в ООО "Фирма Блок"
107140, г. Москва, ул. Русаковская, д.1. т. 264-30-73
www.blok01centre.narod.ru
Изготовление брошюр, авторефератов, переплет диссертаций.



2003-A

19199

19199