

005019311

На правах рукописи

Кузнецов Виктор Анатольевич

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОЯДЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II, III) С АНИОНАМИ
АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

26 АПР 2012

Санкт-Петербург
2012

На правах рукописи



Кузнецов Виктор Анатольевич

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОЯДЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II, III) С АНИОНАМИ
АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена на кафедре неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Беляев Александр Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры неорганической химии
Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена
Тимонов Александр Михайлович

кандидат химических наук, ст. преподаватель
кафедры неорганической химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии
Федорова Елена Викторовна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», г. Москва.

ЗУ
Защита состоится 17 мая 2012 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.230.10 при Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26., ауд. 62.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 495-74-56; факс: (812) 712-77-91; e-mail: dissovet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 16 апреля 2012 г.

Ученый секретарь Совета



В.А. Кескинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. С практической точки зрения олигодерные карбоксилаты кобальта привлекают к себе внимание в связи с их активным использованием в качестве катализаторов гомогенного окисления различных органических субстратов. Однако активные интермедиаты промышленных каталитических систем все еще не выделены, а немногочисленные синтетические аналоги исследованы недостаточно. С другой стороны, смешанновалентные карбоксилатные комплексы кобальта, благодаря уникальному сочетанию структурных, магнитных, спектральных и электрохимических свойств, широко используются в качестве объектов для решения ряда фундаментальных теоретических задач.

Несмотря на достигнутые успехи в исследовании карбоксилатных комплексов *d*-элементов, в частности гомовалентных комплексов кобальта(II) и кобальта(III), информация о химических свойствах и основных факторах, влияющих на формирование структуры олигодерных смешанновалентных комплексов кобальта(II, III), крайне ограничена.

Существующие данные о смешанновалентных карбоксилатных комплексах кобальта(II, III) не систематичны и представлены главным образом производными триметилуксусной и, в меньшей степени, уксусной кислотами. Так, кембриджская база структурных данных¹ содержит информацию о 15 смешанновалентных триметилацетатных, 4 ацетатных и 1 бензоатном комплексе кобальта². Изучение влияния природы карбоксилатного лиганда RCOO⁻ (его электронных свойств и стерических свойств радикала R) на ядерность, топологию металлосодержащего остова и свойства олигодерных смешанновалентных комплексов кобальта до настоящего времени остается актуальной, практически значимой задачей.

Цель работы заключалась в установлении состава, строения и основных факторов, влияющих на топологию олигодерных смешанновалентных карбоксилатных комплексов кобальта(II,III) с алифатическими кислотами и их анионами в качестве лигандов, а также в исследовании их химических свойств.

Конкретные задачи исследования включали:

1. разработку методик синтеза карбоксилатных комплексов кобальта(II,III) с алифатическими кислотами и их анионами в качестве лигандов;
2. исследование влияния природы группы R (Et, Pr, Prⁱ, Bu, Buⁱ, *n*-C₅H₁₁ и Buⁱ) карбоновой кислоты RCO₂H на топологию металлосодержащего остова образующихся комплексов кобальта;
3. изучение влияния природы растворителя на процессы формирования карбоксилатных комплексов кобальта;

¹ Cambridge Structural Database Version 5.32 (www.ccdc.cam.ac.uk).

² Для комплексов, в которых в качестве структуроопределяющих лигандов выступают только нефункционализированные карбоновые кислоты, молекулы растворителя и их депротонированные формы.

4. исследование химических свойств полученных карбоксилатных комплексов кобальта в реакциях замещения лигандов и изменения ядерности.

Научная новизна

Выделены и рентгеноструктурно охарактеризованы восьмиядерные комплексы неэлектролитного типа с остовом типа «этажерки» $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_6\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{Solv}$ ($\text{L} = \text{RCOO}^-$, Cl^- , $\text{Solv} = \text{MeOH}$, H_2O , RCOOH) на основе ранее не использованных алифатических кислот RCOOH , где $\text{R} = \text{Et}$, Pr , Pr^i , Bu , Bu^i , $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

Показано, что во всех комплексах с остовом типа «этажерки» сольватные молекулы воды участвуют в образовании супрамолекулярных ассоциатов $\{[\text{Co}_8\text{O}_4(\text{OMe})_4(\text{O}_2\text{CR})_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, играющих существенную роль в самосборке и стабилизации восьмиядерной молекулярной структуры этих соединений.

Выделен и рентгеноструктурно охарактеризован восьмиядерный смешанновалентный комплекс кобальта с тетраэдрическим металлосодержащим остовом, являющийся первым примером соединения этого типа, образованного на основе алифатической кислоты, $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-O}_2\text{CPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{COOH})_4]$.

Выделен и рентгеноструктурно охарактеризован четырехъядерный триметилацетатный комплекс кобальта, $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^i)_7(\text{H}_2\text{O})\text{-Bu}^i\text{COOH}(\text{Bu}^i\text{COO})]_{0.75} \cdot [\text{Co}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^i)_7(\text{H}_2\text{O})(\text{Bu}^i\text{COO})_2]_{0.25}$, являющийся первым карбоксилатом кобальта, демонстрирующим изоморфизм смешанновалентной и гомовалентной форм.

Синтезированы и рентгеноструктурно охарактеризованы смешанновалентные шести- и четырнадцатиядерные триметилацетатные комплексы неэлектролитного типа $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{CBu}^i)_4(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^i)_6(\text{Bu}^i\text{CO}_2\text{H})_4]$, $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{CBu}^i)_4(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^i)_6(\text{Bu}^i\text{CO}_2\text{H})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$, $[\text{Co}^{\text{II}}_8\text{Co}^{\text{III}}_6(\mu_5\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_{12}(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^i)_8(\text{O}_2\text{CBu}^i)_6(\text{Bu}^i\text{CO}_2\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_4] \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Практическая значимость работы заключалась в разработке методологии синтеза новых карбоксилатных комплексов кобальта(II, III). Полученные данные о составе, строении и особенностях формирования карбоксилатных комплексов кобальта необходимы для исследования взаимосвязи между каталитической активностью и строением этих соединений. Выявление таких корреляций позволит моделировать новые высокоэффективные катализаторы жидкофазного окисления углеводов.

Методы исследования и использованное оборудование. Элементный анализ на содержание С, Н, N проводили на СНН-анализаторе Perkin-Elmer 2400. Анализы на содержание кобальта выполнены спектрофотометрически (Spesol 11) после минерализации образцов концентрированной азотной кислотой.

Электронные спектры поглощения растворов комплексов записывали на спектрофотометре СФ-56 в интервале 200÷1100 нм. ИК спектры в области 4000÷400 см^{-1} регистрировали на фурье-спектрометрах ФСМ 1202

и Shimadzu FTIR-8400S в образцах, таблетированных с KBr. Рентгенофотозлектронные спектры (РФЭС) снимали на электронном спектрометре KRATOS Axis Ultra DLD при возбуждении рентгеновским излучением Al K_{α} (А.В. Шукарев, Университет Умео, Швеция).

Электропроводность растворов комплексов измерялась с использованием кондуктометра LM 301 (Hydromat Bannewitz).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматических дифрактометрах Enraf-Nonius CAD-4, Bruker SMART 1000 CCD и Bruker SMART APEX II CCD (А.И. Сташ, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва; Ф.М. Долгушин, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва; С.В. Кривовичев, В.В. Гуржий, СПбГУ, Санкт-Петербург). Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом дифрактометре Rigaku Miniflex II.

Квантовохимические расчеты модельных комплексов проводили в газовой фазе в рамках метода DFT B3LYP в 6-31 G** базе для всех атомов, включая атомы кобальта, по программе Jaguar 7.6 (Н.С. Панина, П.Б. Давидович, СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методики синтеза олигоядерных карбоксилатных комплексов кобальта(II,III) с алифатическими кислотами и их анионами в качестве лигандов.

2. Результаты ПСА восьмиядерных комплексов с остовом типа «этажерки» $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_6(\text{RCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{Solv}$, (R = Et, Solv = 4H₂O; R = Pr, Solv = 4H₂O; R = Bu^t, Solv = 4H₂O; R = Bu, Solv = 6H₂O; R = n-C₃H₁₁, Solv = 2MeOH·4H₂O; R = Prⁱ, $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtCOOH}$, восьмиядерного комплекса с тетраэдрическим остовом $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-O}_2\text{CPr}^i)_{12}(\text{Pr}^i\text{COOH})_4]$, а также четырех- $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^t)_7(\text{H}_2\text{O})(\text{Bu}^t\text{COOH})(\text{Bu}^t\text{COO})]_{0.75}$ - $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^t)_7(\text{H}_2\text{O})(\text{Bu}^t\text{COO})_2]_{0.25}$, шести- $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{CBu}^t)_4(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^t)_6(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})_4]$, $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{CBu}^t)_4(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^t)_6(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ и четырнадцатиядерных $[\text{Co}^{\text{II}}_8\text{Co}^{\text{III}}_6(\mu_5\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_{12}(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^t)_8(\text{O}_2\text{CBu}^t)_6(\text{HO}_2\text{CBu}^t)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_4] \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ триметилацетатных комплексов.

3. Результаты исследований химических свойств полученных комплексов и их взаимных превращений.

Апробация работы Результаты исследований были представлены на XX Российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2010), Научно-практической конференции, посвященной 182-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПб, 2010), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (СПб, 2011), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» (Иваново, 2011), XV и XVI Санкт-Петербургской ассамблеи молодых учёных и специалистов (работа выполнена при финансовой поддержке правительства СПб, 2010-2011).

Публикации По результатам диссертационной работы опубликованы 2 статьи и тезисы 7 докладов на Российских и Международных конференциях.

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и приложений. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста и содержит 31 рисунок, 8 схем, 23 таблицы и 15 приложений. Список цитируемой литературы включает 109 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и конкретные задачи исследования.

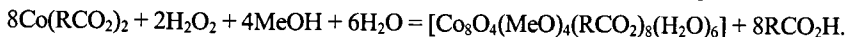
Обзор литературы отражает современное состояние исследований строения и свойств ацетатных, триметилацетатных и бензоатных олигодерных комплексов кобальта(II, III).

Экспериментальная часть содержит методики синтеза олигодерных смешанновалентных карбоксилатных комплексов кобальта и результаты их исследования физико-химическими методами.

Результаты и их обсуждение

Восьмиядерные карбоксилатные комплексы кобальта(II,III) с остовом типа «этажерки»

Комплексы образуются при окислении пероксидом водорода соответствующих карбоксилатов кобальта(II) в водно-метанольных растворах по схеме:



На основании результатов PCA и РФЭС, выделенные соединения имеют состав восьмиядерных смешанновалентных карбоксилатов: $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_6(\text{RCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{Solv}$, где R = Et, Solv = 4H₂O (1), R = Pr, Solv = 4H₂O (2), R = Buⁱ, Solv = 4H₂O (3), R = Bu, Solv = 6H₂O (4), R = *n*-C₃H₁₁, Solv = 2MeOH·4H₂O (5).

Согласно данным PCA, молекулы комплексов 1–5 имеют металлсодержащий остов, содержащий три кубановых фрагмента с двумя общими гранями (остов типа «этажерки») $\{\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OMe})_4\}^{8+}$, рис. 1, 2). Центральный кубановый фрагмент $\{\text{Co}_4\text{O}_4\}$ остова образован четырьмя атомами Co^{III}, и связанными с ними четырьмя мостиковыми атомами кислорода. К последним присоединены четыре атома Co^{II}, попарно связанные между собой и с атомами Co^{III} центрального кубанового фрагмента четырьмя мостиковыми метокси-группами μ₃-OMe (позиции «X» на рис. 2).

Вокруг остова по мотиву двойной спирали располагаются шесть бидентатно-мостиковых *syn-syn* координированных карбоксилатных лигандов. В кристаллических структурах комплексов 1–5 левые и правые спирали (энантиомерные компоненты) присутствуют в равных количествах, следовательно, все выделенные комплексы можно рассматривать как рацематы.

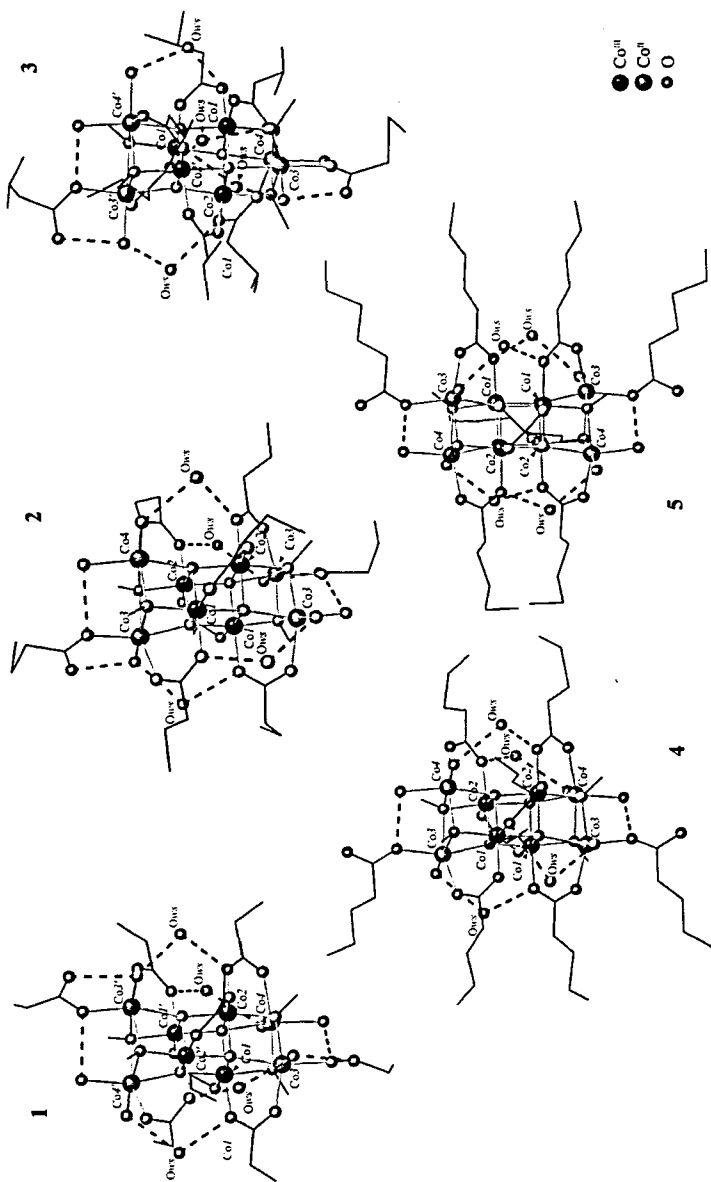


Рисунок 1 – Молекулярные структуры комплексов 1–5 по данным РСА.

Атомы водорода не показаны (здесь и далее). Пунктиром изображены Н-связи (здесь и далее).

К каждому из периферических атомов Co^{II} в комплексах 1–5 присоединены по два монодентатно координированных лиганда (позиции «Y» и «Z» на рис. 2). Однако, если у одного из атомов Co^{II} – это две молекулы воды, то у соседнего с ним – это одна молекула воды («Y») и один карбоксилатный ион («Z»). В остальном окружения периферических атомов кобальта совершенно идентичны, так что различие в координации этих атомов, по-видимому, связано со склонностью образовывать соединения неэлектролитного типа.

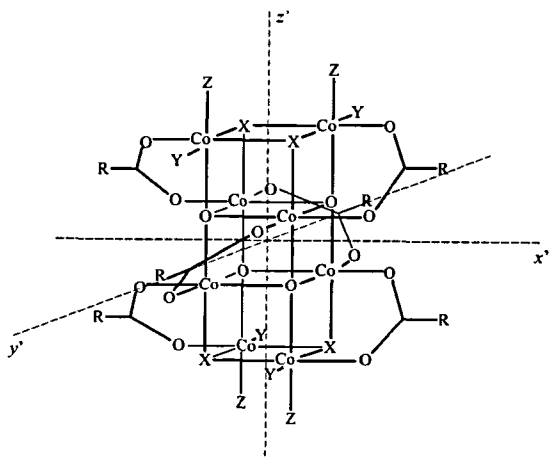


Рисунок 2 – Схема молекулярной структуры комплексов 1–5.

Соединения 1–5 кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственными группами, Cc (1), $C2/c$ (2, 4 и 5) и $P2_1/c$ (3). Асимметричный фрагмент соединений 2, 4 и 5 содержит половину комплексной частицы, а вторая половина генерируется операцией симметрии, соответствующей повороту вокруг оси y' (2, рис. 2) или оси x' (4 и 5). Таким образом, комплексы 4 и 5 являются изоструктурными (если проигнорировать углеводородные радикалы карбоксилатных групп). В случае комплексов 1 и 3 асимметричный фрагмент содержит всю комплексную частицу. Тем не менее, через центр комплексной частицы проходит идеализированная ось второго порядка (ось y').

Результаты РСА позволяют сделать вывод, что комплексы 1–5 валентно локализованы: атомы кобальта центрального кубанового фрагмента имеют степень окисления +3, периферические атомы – степень окисления +2. Выводы о валентной локализации полностью подтверждаются данными РФЭС и расчетами сумм валентностей связей (BVS, табл. 1).

Монодентатно координированные к соседним периферическим атомам Co^{II} молекулы воды и карбоксилатные анионы (в позициях «Z» на рис. 2) в молекулах 1–5 образуют внутримолекулярные Н-связи, замыкающие два шестичленных псевдоцикла. Еще два шестичленных псевдоцикла формируются у комплексов 1–3 при помощи внутримолекулярных Н-связей между координированными к атому Co^{II} молекулой воды (в позициях «Y» на рис. 2) и монодентатным карбоксилатным анионом (рис. 1).

Среди всех сольватных молекул в составе комплексов 1–5 всегда присутствуют четыре молекулы воды (Ow_4 , рис. 1), которые с помощью межмолекулярных Н-связей образуют четыре восьмичленных псевдоцикла, в результате чего происходит формирование супрамолекулярных ассоциатов $\{[Co_8O_4(OMe)_4(O_2CR)_8(H_2O)_6] \cdot 4H_2O\}$. Аналогичные ассоциаты характерны для известных карбоксилатов кобальта(II, III) с остовом типа «этажерки», что указывает на их высокую устойчивость. Поэтому, с большой долей вероятности можно считать формирование ассоциатов фактором стабилизации восьмиядерных структур этих комплексов. Внешнесферные молекулы воды, участвующие в образовании ассоциатов, таким образом, могут рассматриваться в качестве «молекул-гостей» («молекулы-хозяина» – восьмиядерного комплекса, а сама ассоциация – примером так называемой контактной стабилизации восьмиядерной структуры исследуемых комплексов.

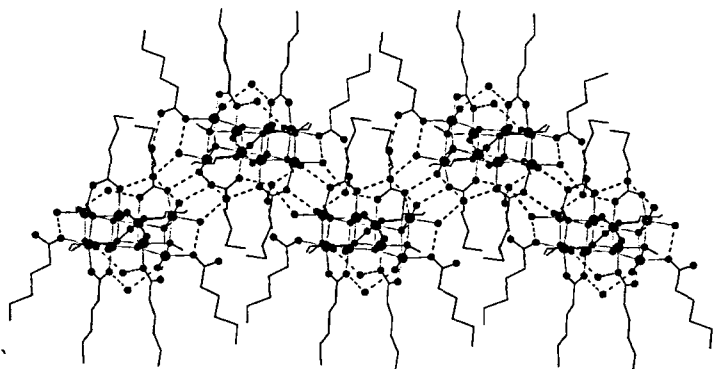
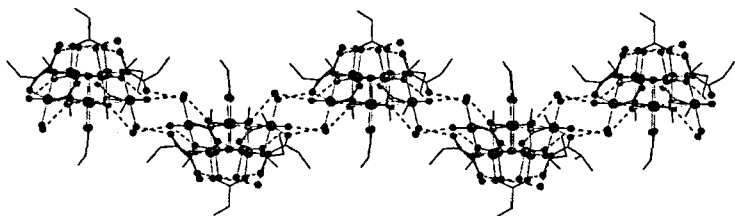
Таблица 1 – Суммы валентностей связей для комплексов 1–5

Приписанная степень окисления	Атом	Комплекс				
		1	2	3	4	5
		BVS*				
+3	Co1	2.91	3.01	2.75	2.90	2.93
	Co1'	2.94		2.76		
	Co2	2.88	2.94	2.68	2.96	2.88
	Co2'	2.93		2.80		
+2	Co3	1.98	2.01	2.00	2.03	1.98
	Co3'	2.03		1.95		
	Co4	2.04	2.00	1.97	2.03	2.03
	Co4'	2.08		2.13		

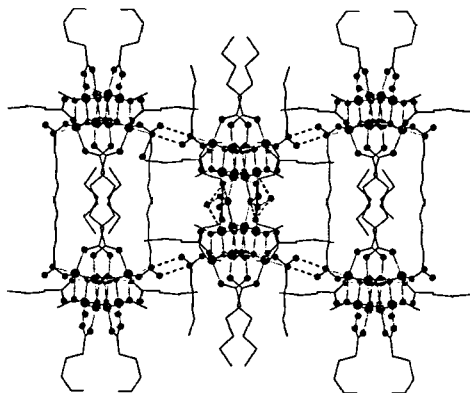
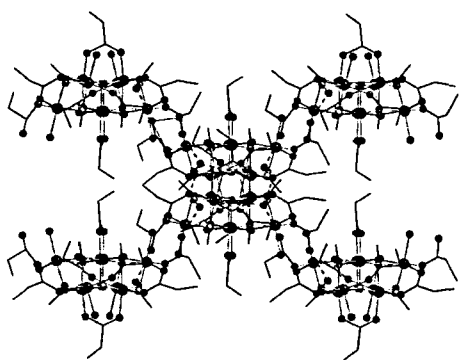
* суммы валентностей связей рассчитаны по формуле Брауна-Альтерматта:

$BVS_j = \sum_i^6 \exp[(R_0 - d_{ij})/b]$ (d_{ij} – длины связей Co—O по данным PCA) с использованием параметров $b = 0.37 \text{ \AA}$, $R_0(Co^{3+}) = 1.637 \text{ \AA}$ и $R_0(Co^{2+}) = 1.685 \text{ \AA}$.

Каждый ассоциат в кристаллических структурах комплексов 1–5 с помощью Н-связей соединяется с двумя соседними ассоциатами. При этом между двумя контактирующими ассоциатами образуются четыре характерные Н-связи с участием координированных молекул воды («Y» и «Z», рис. 2), лигандов μ - O_2CR и сольватных молекул воды (рис. 1, 4). В результате ассоциаты образуют супрамолекулярные ансамбли в виде бесконечных зигзагообразных цепей, расположенных вдоль кристаллографической оси z (1, 2, 4, 5) или оси x (3) (рис. 3). Каждая цепь ассоциатов соединена Н-связями с четырьмя (1, 2, 4, 5, рис. 3) или двумя (3) соседними цепями.



а



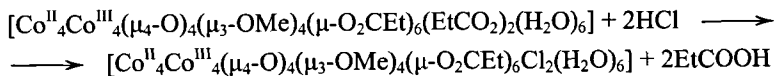
б

Рисунок 3 – а – Цепи ассоциатов комплексов 1 и 5.
 б – Объединение цепей ассоциатов в кристаллических структурах комплексов 1 и 5.
 Н-связи, объединяющие цепи ассоциатов, изображены красным пунктиром.

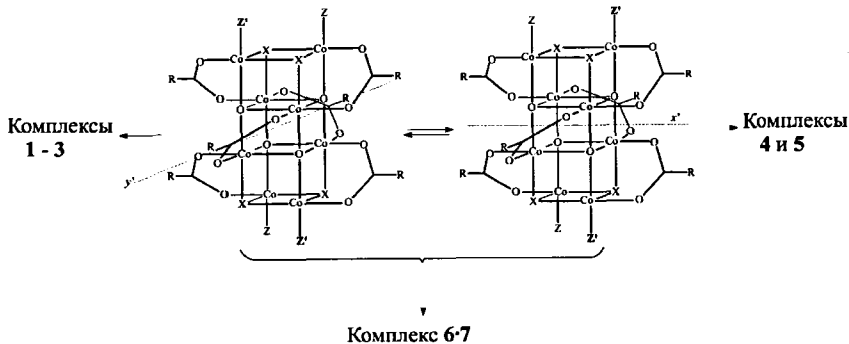
Для восьмиядерных карбоксилатов кобальта(II,III) с остовом типа «этажерки» принципиально возможны три типа реакций, протекающих с сохранением металлосодержащего остова: замещение монодентатно координированных лигандов, замещение мостиковых карбоксилатных групп и замещение мостиковых метокси-групп μ_3 -OMe («X») на рис. 2).

Добавление соляной кислоты к метанольному раствору комплекса **1** в соотношении 2:1, приводит к формированию соединения, которое по данным PCA соответствует формуле: $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtCOOH}$ (**6·7**).

Синтез соединения **6·7** проведен в соответствии со схемой:



Соединение **6·7** кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ и состоит из двух структурных изомеров в соотношении **6·7** = 1:2. В элементарной ячейке содержится двенадцать молекул восьмиядерного комплекса. В состав асимметричного фрагмента соединения **6·7** входит одна молекула комплексной частицы **7** с осью симметрии x' , и половина комплексной частицы **6** с осью симметрии y' . Таким образом, замещение монодентатно координированных карбоксилатных лигандов в комплексе **1** (имеющем ось симметрии y') происходит не селективно. Данный факт может свидетельствовать о том, что в растворах комплексов существует равновесие между этими изомерами:



Молекула воды и хлорид-ион, координированные в позициях «Z» (рис. 2, 4) к соседним периферическим атомам кобальта, образуют внутримолекулярную Н-связь, замыкающую характерный псевдоцикл, по аналогии с соединениями **1–5**.

В кристаллической структуре комплекса **6·7** также присутствуют межмолекулярные Н-связи, которые, как и в случае **1–5**, формируют ассоциаты $\{[\text{Co}_8\text{O}_4(\text{OMe})_4(\text{O}_2\text{CR})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$. Однако в данном случае каждый ассоциат связывается уже с четырьмя соседними ассоциатами. Парно ассоциаты соединены четырьмя характерными Н-связями (рис. 4а),

топологически идентичными тем, которые наблюдаются в структурах 1–5. Ассоциаты изомера 7 объединены в цепи, соединенными Н-связями с 6, образуя трехмерную сеть Н-связывания (рис. 4б). По всей видимости, объединение ассоциатов в цепи (1–5) или в трехмерные сети (6·7) является закономерным процессом, если нет ограничивающих факторов.

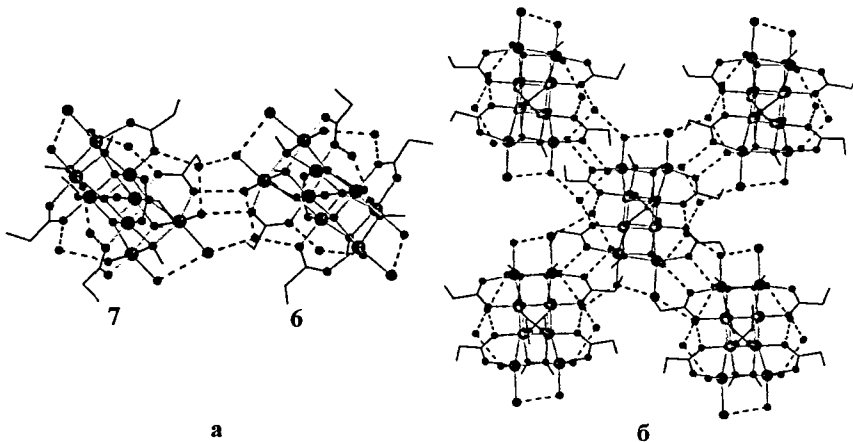
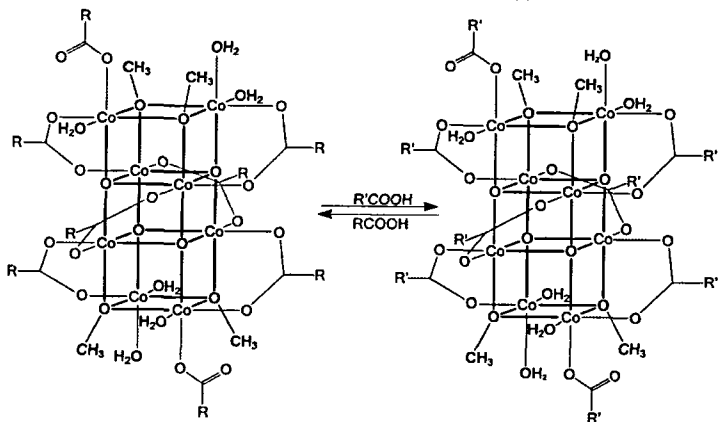


Рисунок 4 – а – Молекулярная структура комплекса 6·7 по данным РСА.
 б – Объединение ассоциатов комплекса 6·7 в 3D сеть.
 Н-связи, объединяющие ассоциаты, изображены синим пунктиром.

Комплексы 1–5 могут быть переведены друг в друга по схеме:



Обращает на себя внимание устойчивость мостиковых метокси-групп μ_3 -Оме («X» на рис. 2) в комплексах с остовом типа «этажерки», которые не замещаются на другие алкокси-группы при использовании соответ-

вующих спиртов, таких как этанол, пропанол, изопропанол, бутанол и т.д. Кроме этого, замена метанола на другие неспиртовые растворители (ацетон, ацетонитрил и т.д.) в синтезе не приводит к формированию кристаллической фазы – продукты реакции в каждом случае «застекловывались».

Нельзя исключать, что в растворах комплексов сосуществует много различных форм, но нет доминирующей формы, способной выделиться в твердую фазу. Напротив, при использовании в синтезе метанола такая форма образовывается, вероятно, за счет формирования супрамолекулярных ассоциатов $\{[Co_8O_4(OMe)_4(O_2CR)_8(H_2O)_6] \cdot 4H_2O\}$. Этот результат косвенно может свидетельствовать об их высокой устойчивости, и показывает, что они играют решающую роль в процессах формирования и стабилизации этих комплексов.

Восьмиядерный комплекс кобальта(II, III) с тетраэдрическим металлсодержащим остовом

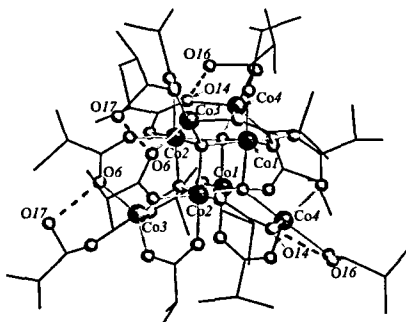
Взаимодействие изомасляной кислоты с ‘ацетатом кобальта(III)’ с последующей кристаллизацией продукта реакции из гексана приводит к формированию комплекса, который на основании данных РСА и РФЭС имеет состав $[Co^{II}_4Co^{III}_4(\mu_4-O)_4(\mu-O_2CPr^t)_{12}(Pr^tCOOH)_4]$ (8).

Молекулярная структура комплекса 8, также как и в случае соединений 1–7, включает в себя центральный кубановый фрагмент $\{Co^{III}_4O_4\}$, к атомам кислорода которого присоединены четыре иона Co^{II} (рис. 5). Таким образом, атомы кислорода выполняют функцию тетрадентатно-мостиковых лигандов, формируя остов состава $\{Co^{II}_4Co^{III}_4(\mu_4-O)_4\}^{12+}$. Но в отличие от комплексов с остовом типа «этажерки», в состав комплексной частицы входит двенадцать мостиковых карбоксилатных лигандов, каждый из которых попарно связывает атом Co^{III} центрального кубанового фрагмента с периферическим атомом Co^{II} . К последним дополнительно координированы молекулы изомасляной кислоты, завершая тригонально-бипирамидальное окружение этих ионов (рис. 5).

Комплекс 8 кристаллизуется в энантиоморфных пространственных группах $P4_32_12$ и $P4_12_12$.

Комплекс 8 по данным РСА, РФЭС и расчетам *BVS* смешанновалентный и валентно-локализованный. На формальную степень окисления периферических атомов кобальта +2 также указывает тот факт, что они находятся в электронодефицитном пятикоординированном состоянии.

Каждая из четырех монодентатно координированных молекул кислоты Pr^tCOOH и четыре из двенадцати карбоксилатных лигандов,



образуют внутримолекулярные Н-связи (рис. 5), замыкающие шестичленные псевдоциклы, на что указывают короткие расстояния $O16 \cdots O14$ (2.623 Å) и $O17 \cdots O6$ (2.424 Å). Межмолекулярные водородные связи в структуре отсутствуют в отличие от восьмиядерных карбоксилатных комплексов с остовом типа «этажерки», где образуются как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи.

Таким образом, использование карбоксилатного лиганда с изопропильным радикалом, обеспечивающим большее экранирование металлосодержащего остова, приводит к формированию восьмиядерного смешанно-валентного комплекса с тетраэдрическим металлосодержащим остовом, топологически отличным от остова типа «этажерки» комплексов 1–7.

Из анализа структурных данных комплексов 1–7 следует, что формирование металлосодержащего остова типа «этажерки» с участием изобутиратных лигандов стерически не запрещено. Нами была предпринята попытка целенаправленного синтеза соединения с данным типом остова. Так, кристаллизация соединения 8 из водно-метанольного раствора приводит к формированию зеленых игольчатых кристаллов. На основании результатов РСА, полученному соединению соответствует формула: $[Co^{II}_4Co^{III}_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-OMe)_4(\mu-O_2CPr^i)_6(O_2CPr^i)_2(H_2O)_6] \cdot solv$ (solv = H_2O , MeOH) (9).

Триметилацетатные комплексы кобальта(II, III)

Окисление ацетата кобальта(II) озоном в среде пивалево́й кислоты с последующей кристаллизацией продукта реакции из гексана приводит к формированию четырехъядерного соединения 10·11. По данным РСА металлосодержащие остовы четырехъядерных комплексов 10 и 11 состоят из двух трехъядерных μ_3 -оксоцентрированных фрагментов $\{Co_3(\mu_3-O)\}$ и $\{Co_3(\mu_3-OH)\}$, атомы кобальта в которых находятся в вершинах равнобедренных треугольников, сочлененных общим основанием $Co_2 - Co_3$. В целом образуется металлосодержащий остов типа «бабочки» (рис. 6). Атомы кобальта попарно соединены двумя ($Co1$ и $Co2$, $Co1$ и $Co3$) или одним ($Co2$, $Co3$, $Co4$) мостиковыми триметилацетатными (пивалатными) лигандами.

К крайним атомам кобальта $Co1$ и $Co4$ координированы апикулярная молекула воды ($Co1$) и анион пивалево́й кислоты ($Co4$), соответственно. Молекулярные структуры рассматриваемых комплексов различаются тем, что в комплексе 10 к атому $Co4$ монодентатно координирована молекула пивалево́й кислоты, а в комплексе 11 на ее месте бидентатно координирован пивалат-анион. Это обусловлено тем, что по данным РСА атомы кислорода ($O6$ и $O7$, рис. 6) этого пивалатного лиганда разупорядочены по двум позициям с заселенностью 0.75 и 0.25, соответственно. Таким образом, соединение 10·11 представляет собой суперпозицию двух компонент: главной – $[Co^{II}Co^{III}_3(\mu_3-O)(\mu_3-OH)(\mu-O_2CBu^i)_7(H_2O)(Bu^iCOOH)(Bu^iCOO)]$ (10) и минорной – $[Co^{III}_4(\mu_3-O)(\mu_3-OH)(\mu-O_2CBu^i)_7(H_2O)(Bu^iCOO)_2]$ (11),

находящихся в соотношении 3:1.

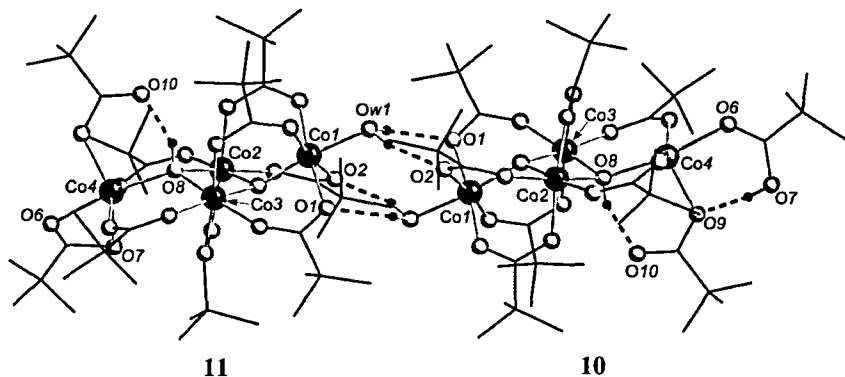


Рисунок 6 – Образование димеров типа «голова к голове» в кристаллической структуре соединения **10·11**.

Комплекс **10** смешанновалентный и валентно-локализованный, атомы кобальта $Co1-Co3$ имеют формальную степень окисления +3, атом кобальта $Co4$, находящийся в пятикоординированном тригонально-бипирамидальном окружении, – степень окисления +2. Комплекс **11** гомовалентен, атом $Co4$ находится уже в характерном октаэдрическом окружении и имеет формальную степень окисления +3. Помимо РСА, данные о валентном состоянии атомов кобальта комплексов **10** и **11** полностью подтверждаются расчетами сумм валентностей связей. В РФЭ спектрах также присутствуют полосы с энергиями связей, соответствующими формальным степеням окисления атомов кобальта +2 и +3: $Co2p_{3/2}$, 781.4 и 782.9 эВ.

В структурах комплексов **10** и **11** присутствует внутримолекулярная Н-связь между монодентатно координированным анионом пивалевой кислоты и μ_3 -ОН. В главной компоненте также присутствует водородная связь $O7-H\cdots O9$ (2.603Å), обусловленная наличием координированной молекулы пивалевой кислоты (рис. 6).

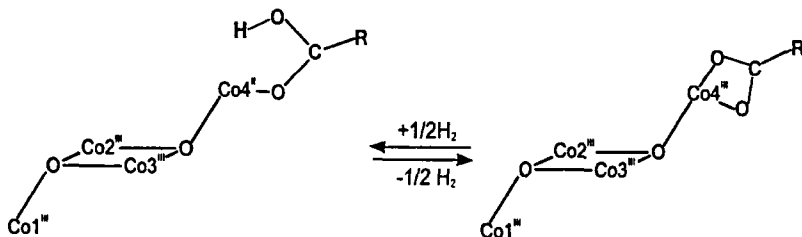
Комплексы **10** и **11** сокристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой $Pbca$, образуя твердый раствор. В элементарной ячейке содержатся восемь молекул четырехъядерного кластера.

В кристаллической структуре молекулы соединения **10·11** объединены водородными связями в димеры типа «голова к голове», на что указывают короткие расстояния $Ow1\cdots O1$ и $Ow1\cdots O2$ (рис. 6).

Полученное соединение является первым карбоксилатом кобальта, демонстрирующим изоморфизм смешанновалентной и гомовалентной форм.

Сокристаллизация комплексов **10** и **11** указывает на то, что они сосуществуют в растворе. По составу комплексы **10** и **11** отличаются одним ато-

мом водорода, что позволяет предположить осуществление в растворе обратимого окислительно-восстановительного процесса превращения $10 \rightleftharpoons 11$:



Главная компонента (10) может быть рассмотрена как частично восстановленная минорная компонента (11). Окислительно-восстановительный потенциал пары $4\text{Co}^{\text{III}}/3\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}$, отвечающий превращению $10 \rightleftharpoons 11$, согласно квантовохимическим расчетам может быть оценен в 1.18 В.

Анализ частот нормальных колебаний показал, что полученные в результате оптимизации геометрии структуры комплексов $10^{\#}$ и $11^{\#}$ соответствуют минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

В соответствии с расчетными данными малликеновского зарядового и спинового атомного распределений, модельный комплекс $10^{\#}$ валентно-локализован. Спиновая плотность на атомах Co^{III} и Co^{II} составляет 0.00 и 2.81, соответственно.

При действии на 'ацетат кобальта(III)' пивалевой кислотой, с последующей кристаллизацией продукта из неполярных растворителей, таких как гексан и бензол, формируются шестиядерные комплексы состава $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_4(\mu\text{-O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_6(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})_4]$ (12) и $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_4(\mu\text{-O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_6(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ (13).

Сопоставление строения четырехъядерного $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})\}$ (10-11) и шестиядерного $\{\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2\}$ (12, 13) металлсодержащих остовов позволило предположить, что присутствие в растворе четырехъядерного комплекса дополнительного количества катионов Co^{2+} позволит сформировать шестиядерный остов. Действительно, при добавлении пивалата кобальта(II)¹ к раствору соединения 10-11 в гексане образуются ромбические кристаллы комплекса 12.

По данным РСА молекулярные структуры комплексов 12 и 13 имеют одинаковый металлсодержащий остов состава: $\{\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2\}^{10+}$. Центральный фрагмент образован двумя атомами Co^{III} , связанными двумя мостиковыми атомами кислорода, к которым координированы по два периферических атома Co^{II} . Атомы кобальта дополнительно связаны шестью бидентатно-мостиковыми и четырьмя тридентатно-мостиковыми пивалатными лигандами. Октаэдрическое окружение периферических атомов кобальта дополняют четыре молекулы пивалевой кислоты,

¹ Был получен сплавлением ацетата кобальта(II) с пивалевой кислотой по методике, описанной в работе: Еременко И. Л., Новоторцев В. М., Сидоров А. А., Фомина И. Г. // Рос. хим. ж. 2004. XLVIII. С. 49-56.

координированные монодентатно (рис. 7).

Комплексы **12** и **13** смешанновалентные и валентно-локализованные. Атомы кобальта центрального фрагмента имеют формальную степень окисления +3, а периферические – +2. Вывод о валентной локализации полностью подтверждается данными РСА, а также РФЭС. В РФЭ спектре присутствуют полосы с энергиями связей, соответствующими формальным степеням окисления атомов кобальта «+2» и «+3»: $Co2p_{3/2}$, 781.4 и 783.4 эВ (**12**) и 781.4 и 783.2 эВ (**13**).

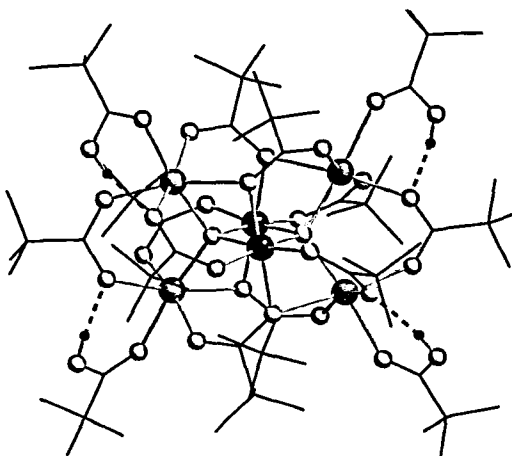


Рисунок 7 – Молекулярная структура комплекса **12** по данным РСА.

В структурах комплексов **12** и **13** присутствуют только внутримолекулярные водородные связи между монодентатно координированными молекулами пивалевой кислоты и бидентатно-мостиковыми пивалатными анионами (рис. 7).

Кристаллизация продукта реакции ‘ацетата кобальта(III)’ с пивалевой кислотой из полярных растворителей приводит к формированию четырнадцатиядерных комплексов. Так, при кристаллизации из этанола, образуется комплекс **14**. По данным РСА остов комплекса состоит из четырех кубановых фрагментов $\{Co_4O_4\}$, которые соединены ребрами $Co^{III}-(\mu_5-O)$ и вершинами Co^{III} . Мостиковые пивалатные лиганды попарно связывают атомы кобальта. Остальные пивалатные лиганды вместе с молекулами пивалевой кислоты, воды и этанола координированы к атомам кобальта монодентатно. В целом, формируется остов состава $[Co^{II}_8Co^{III}_6(\mu_5-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu_3-OH)_{12}(\mu-O_2C\text{Bu}^t)_8(O_2C\text{Bu}^t)_6(HO_2C\text{Bu}^t)_2(H_2O)_4(EtOH)_4]$.

В структуре комплекса (рис. 8) присутствует большее число внутримолекулярных Н-связей в расчете на один атом кобальта по сравнению с шести- и четырехъядерными комплексами.

Н-связи участвуют в образовании псевдоциклов, стабилизирующих остов комплекса. Атомы кислорода карбоксилатных лигандов, внутрисферных и всех сольватных молекул воды, пивалевой кислоты и этанола вовлечены в формирование псевдоциклов.

Молекулы комплекса **14** в кристаллической структуре с помощью межмолекулярных Н-связей объединены в одномерные непрерывные цепи, расположенные вдоль кристаллографической оси *x*.

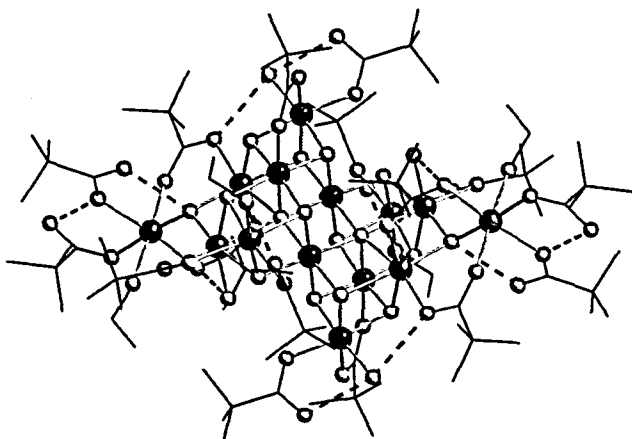
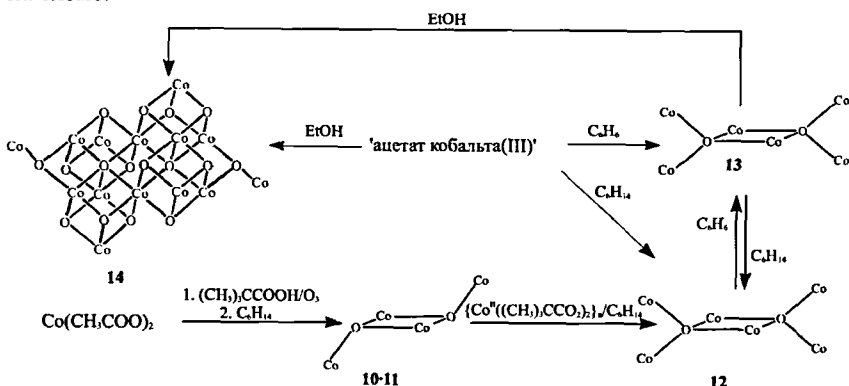


Рисунок 8 – Молекулярная структура комплекса 14 по данным РСА.

Суммарно взаимные переходы пивалатных комплексов представлены на схеме:



Растворитель, используемый в синтезе пивалатных комплексов, играет решающую роль в процессах формирования остова. Так, кристаллизация шестиядерных комплексов 12 и 13 из этанола, как и ожидалось, приводит к образованию четырнадцатиядерного комплекса 14.

Основные выводы

1. Разработана методология синтеза олигоядерных комплексов кобальта(II,III) с остовом типа «этажерки» с анионами алифатических кислот в качестве лигандов.
2. Установлено, что закономерным процессом, сопровождающим формирование молекулярных структур карбоксилатов с остовом типа

- «этажерки», является образование супрамолекулярных ассоциатов $\{[Co_8O_4(OMe)_4(O_2CR)_8(H_2O)_6] \cdot 4H_2O\}$. Показано, что:
- 2.1 супрамолекулярные ассоциаты обладают высокой устойчивостью, поэтому их образование можно считать фактором стабилизации восьмиядерных структур комплексов;
 - 2.2 при формировании кристаллической структуры комплексов супрамолекулярные ассоциаты объединяются в цепи или трехмерные сети.
3. Установлено влияние природы группы R карбоновой кислоты RCOOH на состав и топологию металлосодержащего остова образующихся олигоядерных комплексов кобальта(II,III). Показано, что:
- 3.1 использование в синтезе комплексов карбоновых кислот со стерически незатрудненными у α -углеродного атома групп R (Et, Pr, Bu, Bu', n-C₅H₁₁) всегда приводит к формированию топологически идентичных восьмиядерных комплексов кобальта с остовом типа «этажерки»;
 - 3.2 использование изомасляной кислоты (R = Pr') приводит к формированию восьмиядерного смешанновалентного комплекса с тетраэдрическим металлосодержащим остовом;
 - 3.3 использование пивалевой кислоты (R = Bu') приводит к формированию четырех-, шести- и четырнадцатиядерных комплексов.
4. Исследованы химические свойства полученных карбоксилатов кобальта(II,III) в реакциях замещения лигандов и влияние природы растворителя используемого в синтезе на особенность их формирования:
- 4.1 для комплексов с остовом типа «этажерки» замещение карбоксилатных лигандов на стерически незатрудненные лиганды RCOO⁻ протекает с сохранением топологии металлосодержащего остова;
 - 4.2 при взаимодействии с метанолом карбоксилатные комплексы кобальта(II,III) с тетраэдрический металлосодержащий остовов способны перестраиваться с образованием остова типа «этажерки».
5. Растворитель, используемый в синтезе пивалатных комплексов, играет решающую роль в процессах образования металлосодержащего остова: из неполярных растворителей образуются четырех- и шестиядерные комплексы, а из полярных – четырнадцатиядерные комплексы.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Синтез октаядерных смешанновалентных пропионата и бутирата кобальта(II, III) с остовом типа «этажерки» / А.И. Фишер, В.А. Кузнецов, А.Н. Беляев // Журнал общей химии. 2012. № 3. С. 516-517.
2. Кристаллические и молекулярные структуры октаядерных смешанновалентных пропионата и бутирата кобальта(II, III) с остовом типа «этажерки» / А.И. Фишер, В.А. Кузнецов, А.В. Щукарев, А.Н. Беляев // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 4. С. 823-829.
3. Стабилизация октаядерного остова у смешанновалентных карбоксилатных комплексов кобальта (II, III) / В.А. Кузнецов, А.И. Фишер, А.Н. Беляев, С.А. Симанова // Тез. докл. на XX Российской молодежной

- конференции Проблемы теоретической и экспериментальной химии, 20-24 апреля, 2010. – Екатеринбург, Россия – С. 260-261.
4. Изоморфизм смешанновалентной и гомовалентной форм тетраядерного пивалата кобальта / А.И. Фишер, **В.А. Кузнецов**, А.Н. Беляев, С.А. Симанова // Тез. докл. на XX Российской молодежной конференции Проблемы теоретической и экспериментальной химии, 20-24 апреля, 2010. – Екатеринбург, Россия – С. 312-313.
 5. Молекулярный дизайн смешанновалентных карбоксилатных комплексов кобальта(II, III) / А.И. Фишер, **В.А. Кузнецов**, А.Н. Беляев // Тез. докл. на научно-практической конференции, посвященной 182-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 25-26 ноября, 2010. – Санкт-Петербург, Россия – С. 15.
 6. Синтез и молекулярная структура гексаядерного смешанновалентного триметилацетатного комплекса кобальта(II, III) / **В.А. Кузнецов** // Тез. докл. V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире», 18-21 апреля, 2011. – Санкт-Петербург, Россия – С. 225-227.
 7. Молекулярная структура изобутиратного комплекса кобальта с остовом $\{Co^{II}_4Co^{III}_4(\mu_4-O)_4\}^{12+}$ / **В.А. Кузнецов**, А.И. Фишер, А.Н. Беляев // Тез. докл. на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 6-11 июня, 2011. – Суздаль, Россия – С. 227-228.
 8. Октаядерные смешанновалентные карбоксилатные комплексы кобальта(II,III) с остовом типа «этажерки» / **В.А. Кузнецов**, А.И. Фишер, А.Н. Беляев // Тез. докл. на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 6-11 июня, 2011. – Суздаль, Россия – С. 228-229.
 9. Контактная стабилизация октаядерных смешанновалентных карбоксилатных комплексов кобальта сольватными молекулами воды / **В.А. Кузнецов**, А.И. Фишер, А.Н. Беляев // Тезисы докладов. XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 10-14 октября, 2011. – Иваново, Россия – С. 172-173.

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90^{1/16}
Печ.л. 20. Тираж 91 экз. Зак. №71

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГТИ(ТУ), тел. 49-49-365