

Рисунок 3.15 – Фрагмент кристаллической упаковки **10**

Известно, что идентификация положений атомов Fe и Co методом РСА затруднена, поэтому была предпринята попытка с помощью ЭПР исследования комплексов **9** и **10** установить предпочтительную реализацию в них металлофрагментов $\{Fe_2Co\}$ или $\{FeCo_2\}$ (рис. 3.16).

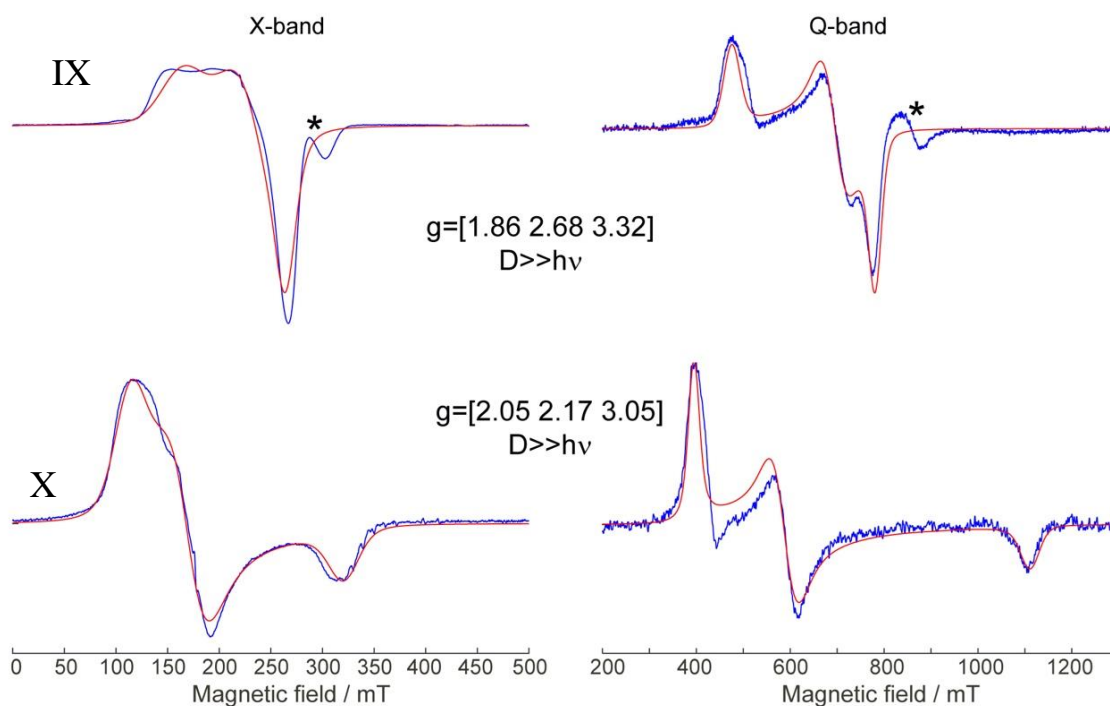


Рисунок 3.16 - Спектры ЭПР X/Q-диапазонов (синий) **9** и **10** (T=20 K); (красным цветом обозначены смоделированные спектры ЭПР).

Все расчеты проведены в модели $\{\text{Fe}_2\text{Co}\}$, предполагающей наличие только одного парамагнитного центра с основным кватерным состоянием $S=3/2$ и с положительным и большим значением D расщепления в нулевом поле. Спектры успешно симулируются в двух диапазонах (Q/X) и одним g -тензором, следовательно, наблюдается один основной Крамерсов дублет (переход $M_S=+1/2 \leftrightarrow M_S=-1/2$). Такие спектры вполне соответствуют спектру высокоспинового кобальта(II). Если в триаде все обменные взаимодействия антиферромагнитны, и $|J_{\text{Fe-Fe}}| \gg |J_{\text{Co-Fe}}|$, вполне можно ожидать исчезновения спинов железа(III) при низких температурах и фактическое наблюдение только высокоспинового кобальта(II) с $S=3/2$. Если заменить в триаде один из ионов железа(III) на кобальт(II), то при всех антиферромагнитных взаимодействиях в любом случае основным состоянием будет обычный дублет $S=1/2$ с g -тензором в районе $g \sim 2$, который не может дать такие спектры, которые мы наблюдаем.

Данные спектроскопии Мессбауэра **9** и **10** (рис. 3.17) свидетельствуют о наличии в соединениях исключительно высокоспиновых ионов Fe(III) ($\delta = 0.34, 0.43$ (**9**) / 0.41 (**10**) мм/с; $\Delta = 0.93, 0.68$ (**9**) / 0.84 (**10**) мм/с; $A = 0.63, 0.37$ (**9**) / 1.00 (**10**)

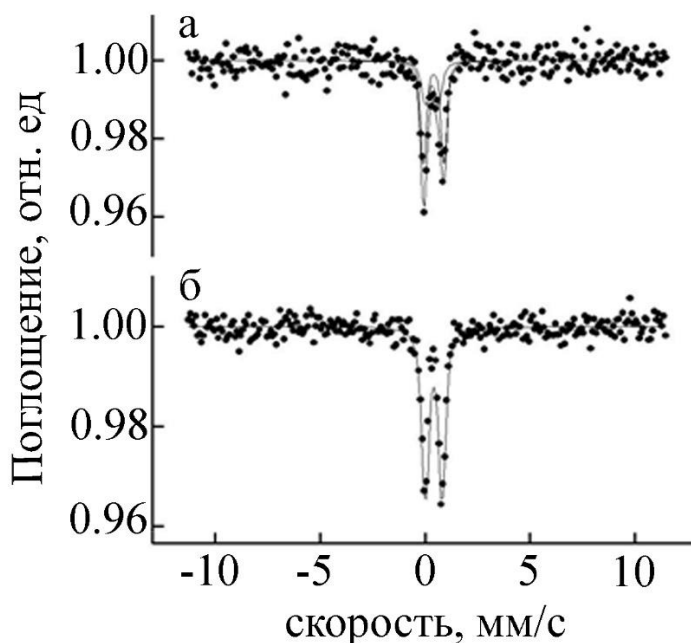


Рисунок 3.17 – Спектры Мессбауэра комплексов **9** (а) и **10** (б) ($T = 300$ К)

По данным магнетохимических исследований (статической и динамической магнитной восприимчивости) магнитное поведение **9** и **10** оказалось крайне необычным (табл. 3.5).

Таблица 3.5. – Результаты статической магнитной восприимчивости

Комплекс	$\chi_m T$ (300 K), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	$\chi_m T$ (theor, 300 K), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	$\chi_m T$ (2 K), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$
9	5.24	10.63	1.92
10	7.49		2.89

(а)

(б)

(в)

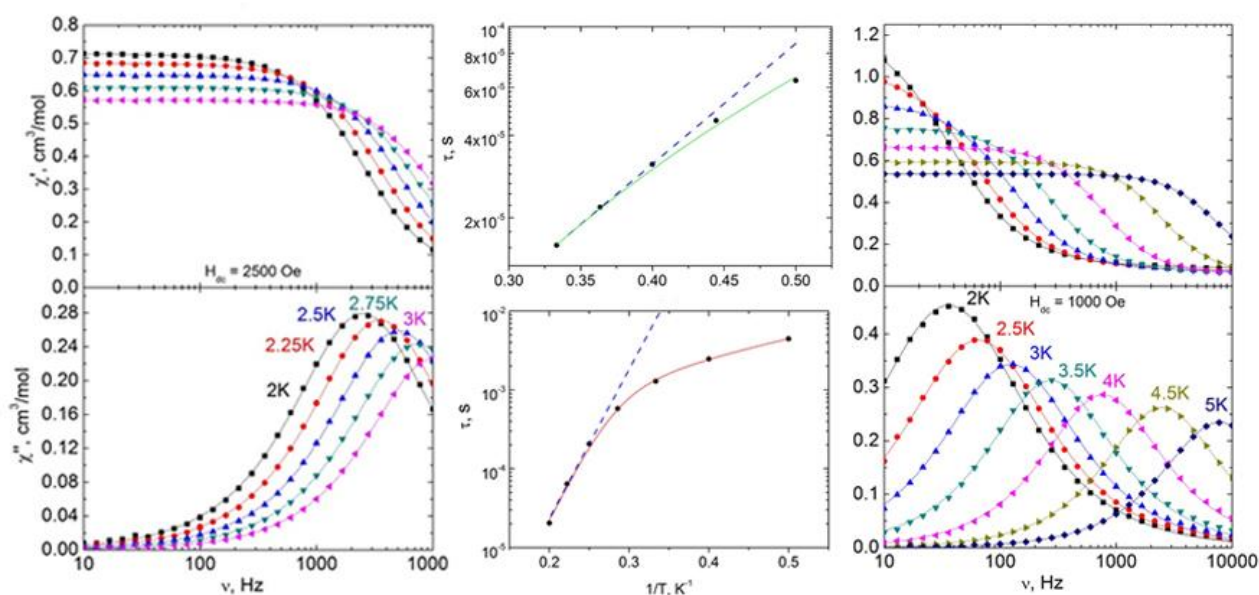
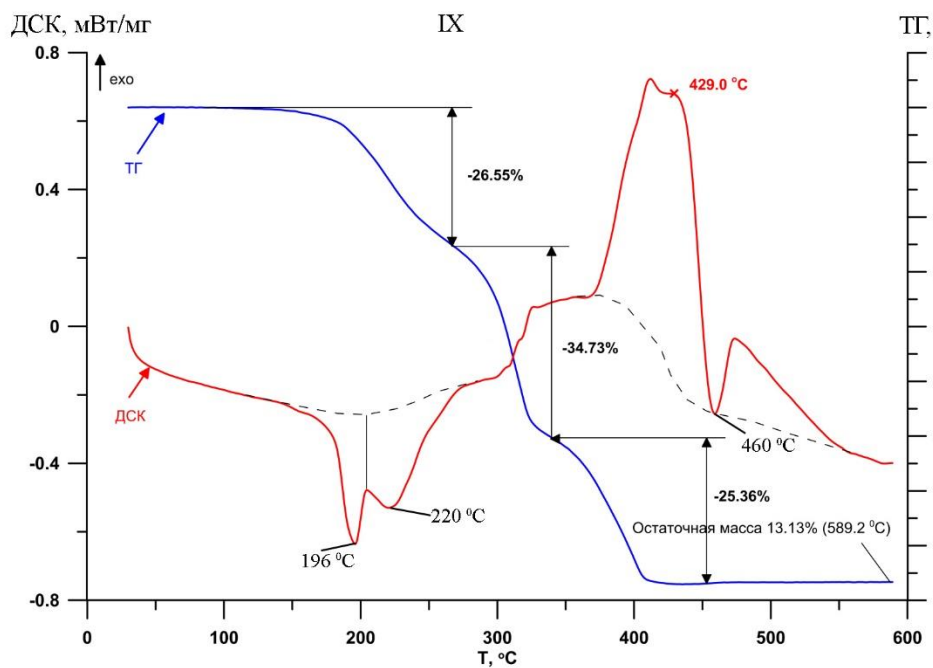


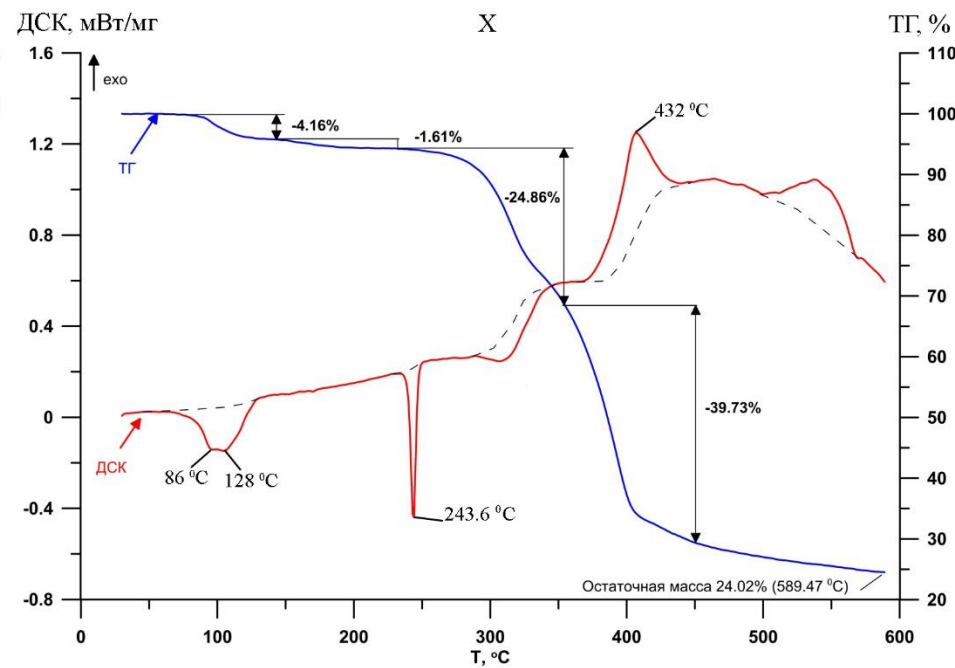
Рисунок 3.18 – Частотные зависимости действительной (χ' ,верху) и мнимой (χ'' ,внизу) компонент динамической магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле напряженностью 2500 Э 2-3 К (а) (**9**) / 2-5 К, 1000 Э (**10**) (в). Сплошные линии - аппроксимации с использованием обобщенной модели Дебая; (б) Зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(T^{-1})$ в оптимальных магнитных полях напряженностью 2500 Э (**9**) (б,вверху) / 1000 Э (**10**) (б,внизу). Синие пунктирные линии представляют собой наилучшие аппроксимации уравнением Аррениуса (механизм Орбаха) на соответствующих высокотемпературных участках 2.5-3 К (**9**) / 4-5 К (**10**). Зеленая (**9**) / красная (**10**) сплошные линии – оптимальные аппроксимации во всем диапазоне температур с использованием рамановского механизма (**9**) / суммы механизмов Рамана и Орбаха (**10**).

В случае обоих комплексов наблюдалось медленное снижение $\chi_m T$ с последующим небольшим, но резким падением $\chi_m T$. Для комплексов **9** и **10** происходит медленное монотонное снижение $\chi_m T$ с 300 до 7 К с последующим резким снижением в диапазоне от 7 до 2 К ($\chi_m T = 1.92$ (**9**) / 2.89 (**10**) $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$). Такое поведение согласуется с депопуляцией подуровней и / или возникновением очень слабых антиферромагнитных взаимодействий между ионами Co(II) и Fe(III) . Результаты исследования динамической магнитной восприимчивости представлены на рисунке 3.18. Полученные значения $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 10(\pm 1)$ К, $\tau_0 = 5.4 \times 10^{-7} (\pm 3 \times 10^{-8})$ с (**9**) и $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 47(\pm 1)$ К, $\tau_0 = 1.9 \times 10^{-9} (\pm 3 \times 10^{-10})$ с (**10**) свидетельствуют о проявлении комплексами **9** и **10** свойств молекулярных магнитов.

Термическое поведение **9** и **10** было изучено методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией ТГ и ДСК. Несмотря на одинаковое строение металлофрагмента $\{\text{Fe}_2\text{CoO}\}$, образцы характеризуются разной термической устойчивостью и различным протеканием термической деструкции, обусловленной вхождением N-доноров. Характер термолиза карбоксилатов металлов определяется типом структурной организации и прочностью связей в молекуле. Оба комплекса термолизуются в три стадии. Комплекс **9** устойчив до 148 °С, тогда как в **10** деструкционные процессы начинаются уже при 86 °С и связаны с десорбцией молекулы воды и одной молекулы HPriv ($m_{\text{теор./пр.}} = 5.7\% / 5.8\%$) (рис. 3.19а, б). В отличие от **9** комплекс **10** имеет фиксированную температуру плавления ($T_{\text{пл}} = 243.6$ °С). Первая степень термолиза **9** обусловлена десорбцией трех молекул пиримидина ($m_{\text{теор./пр.}} = 23.2\% / 26.5\%$). В комплексе **10** уход фенантролина не имеет четко выраженной ступени и десорбируется совместно с пивалатной частью комплекса. В целом, характер термолиза совпадает с таковым для комплекса **12** с фрагментом $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}$ (Раздел 3.1.4). Финальная масса в обоих комплексах занижена примерно в два раза и связана, по-видимому, с летучестью финального продукта – шпинели. Такая ситуация реализуется в некоторых гетероядерных комплексах Fe(III) , например, с атомами Zn (комплекс **1**).



(а)



(б)

Рисунок 3.19 – ТГ и ДСК кривые комплексов 9 (а) и 10 (б)

3.1.4 Синтез, строение, магнитные и термические свойства соединений с $[\text{Fe}^{3+}(\mu_{3,4}\text{-O})\text{Ni}^{2+}]$ -фрагментом: треугольные и «butterfly» комплексы

Термолизованная форма «Реагента» в случае синтеза кластеров с ионами Fe и Ni была получена аналогично описанной выше методике (П.3.1) и перекристаллизована из Et_2O . При этом выделен комплекс $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Et}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**11**). Поскольку термолизованная форма «Реагента» не содержит нейтральных N,O-донорных лигандов, за исключением молекул воды, которые могут быть сорбированы при длительной выдержке образца на воздухе, то можно предположить, что она является реакционно способной при взаимодействии с N-донорными молекулами, таким как bpy или phen. Предварительно мы пробовали прямые реакции нетермолизованной формы $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{O})_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ с bpy или phen, но нам не удалось выделить продукты этих взаимодействий, что может указывать на устойчивость трехъядерного фрагмента $\{\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{O})_2(\text{Piv})_6\}$ по отношению к хелатирующим N-донорам. Реакция термолизованной формы «Реагента» и phen в толуоле (а так же в Et_2O или MeCN) при комнатной температуре и последующее выдерживание реакционной смеси при 0-25 °C привела к выделению комплекса $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**12**).

Реакция термолизованного «Реагента» и phen при температуре (0-3 °C) в Et_2O приводит к выделению смеси комплексов различного состава - **12** и $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{Piv})_8(\text{phen})_2]$ (**13**), которые отличаются друг от друга цветом. Кристаллы комплекса **12** - темно-коричневые, **13** – зеленые. (Различие в цвете позволяет селективно отбирать кристаллы для анализа). Использование 2,2-бипиридина вместо 1,10-фенантролина в аналогичных условиях привели к образованию основного продукта - зеленых кристаллов комплекса $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{Piv})_8(\text{bpy})_2]$ (**14**) с незначительной примесью коричневых кристаллов, которые являются аналогом комплекса **12**.

Кристаллографические данные и параметры эксперимента для **11** – **14** приведены в Приложении А4 и doi: 10.1016/j.poly.2018.12.018.

Комплекс **11** кристаллизуется в моноклинной сингонии в $C2/c$ пространственной группе. Три металлических атома, Fe1, Fe1A и Ni1 соединяются через μ_3 -O-группу, формируя трехъядерный металлоостов (рис. 3.20, табл. 3.6).

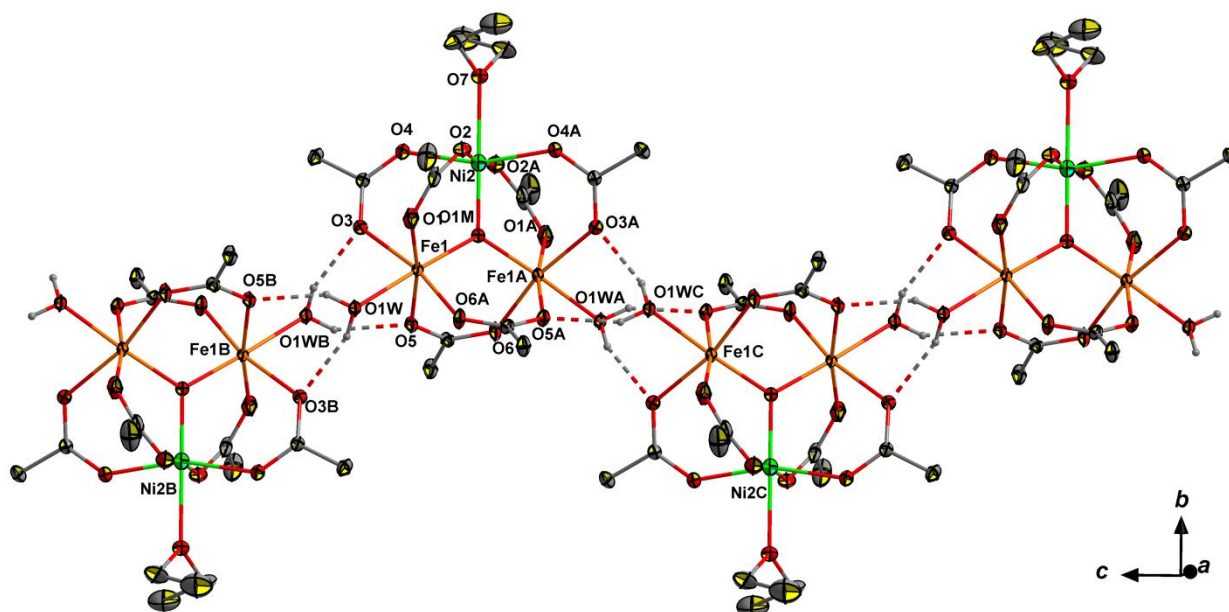


Рисунок 3.20 – Фрагмент кристаллической упаковки **11** (CH_3 -группы удалены для ясности; Н-связи показаны пунктиром; для атомов А, В, С использовались симметрические преобразования $2-x, y, \frac{1}{2}-z$ (А); $2-x, -y, 1-z$ (В); $x, -y, -\frac{1}{2}+z$ (С).)

Геометрия полиэдра MO_6 каждого иона металла дополняется атомом О воды для Fe или Et_2O для Ni и соответствует искаженному октаэдру. В кристалле атомы водорода молекул воды участвуют в водородных связях с атомами кислорода карбоксилатной группы (HO , 0.80, 0.81 Å), $\text{O}\dots\text{O}$ 2.782, 2.728 Å, $\text{H}\dots\text{O}$ 2.02, 2.01 Å и OHO 158.4°, 148.5° для $\text{O1W-O3} (-x + 2, -y, -z + 1)$ и $\text{O1W-O5} (-x + 2, -y, -z + 1)$ соответственно) соседних молекул с образованием надмолекулярной 1D структуры вдоль оси c (рис. 3.20).

Комплекс **12** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе $P - 1$ в виде сольвата с молекулой Et_2O . Треугольное

оксометаллическое ядро Fe_2NiO практически плоское, атом O1M выходит из плоскости Fe_2Ni на 0.16 \AA (рис. 3.21).

Таблица 3.6 – Основные длины связей и расстояния(\AA) для **11-14**

Связь	11	12	13	14
Fe–O(μ_3 -O)	1.902(2)	1.8281(14), 1.8473(14)	2.054(4), 2.074(4)	2.056(2), 2.068(2)
Ni–O(μ_3 -O)	1.857(3)	2.013(2)	2.016(4)	2.023(2)
Fe–O(Piv)	2.023(3)- 2.088(3)	1.989(2)- 2.197(2)	1.962(4)- 1.995(4)	1.975(3)- 1.989(3)
Ni–O(Piv)	2.019(3)- 2.027(4)	2.030(2)- 2.060(2)	2.032(4)- 2.094(4)	2.038(3)- 2.102(3)
Ni–L*	2.220(4)	2.080(2), 2.097(2)	2.073(5), 2.097(5)	2.020(7)- 2.307(14)
Fe–L	2.086(3)			
Fe...Fe	3.3063(10)	3.1875(4)	3.183(2)	3.1547(10)
Fe...Ni	3.2505(2)	3.2696(4), 3.3607(4)	3.5598(12)	3.4917(7)

*L – нейтральный лиганд: H_2O и Et_2O для **11**, **12**, phen – **13**, bpy – **14**.

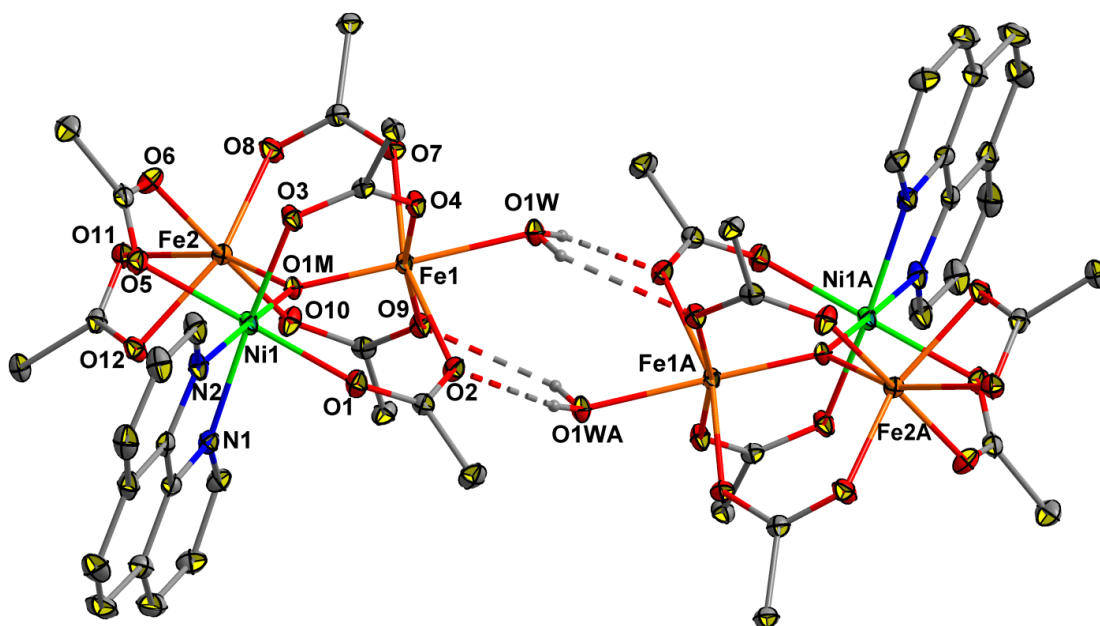


Рисунок 3.21 – Фрагмент кристаллической упаковки **12** (CH_3 -группы удалены для ясности; Н-связи показаны пунктиром; для атомов А использовались преобразования $(2-x, 2-y, 1-z)$ (А)).

Атом Fe1 окружен четырьмя карбоксилатными и одной оксогруппой, формируя искаженный октаэдр (рис. 3.21). Окружение атома Fe2 (FeO6) аналогично окружению атомов Fe в **11**: четыре карбоксилатных мостика, оксогруппа и молекула воды формируют октаэдрическое окружение. Атом Ni1 координирует оксогруппу, три карбоксилатные мостиковые группы и два атома N молекулы 1,10-phen с образованием октаэдра NiO₄N₂. В кристалле две соседние молекулы образуют димерные фрагменты через Н-связи между молекулами воды и атомами O карбоксилатных групп (НО 0.81, 0.82 Å, O...O 2.775, 3.048 Å, Н...О 2.02, 2.39 Å и ОНО 153.2°, 138.0° для O1W-O2 (-x + 2, -y + 2, -z + 1) и O1W-O9 (-x + 2, -y + 2, -z + 1) соответственно). Асимметричная структура молекулы комплекса **12**, в отличие от симметричного комплекса **11**, является результатом координации хелатной молекулы 1,10-phen.

Комплекс **13** кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе *Pnna*; комплекс **14** - в моноклинной сингонии и *C2/c* пространственной группе. Структуры металлооксидных фрагментов **13** и **14** близки. Ось второго порядка C2 проходит между центральными атомами металла (Fe1 и Fe1A (x, -y + 1/2, -z + 1/2) для **13**; Fe1 и Fe1A (-x + 1, y, -z + 3/2) **14**) для атомов O1M и O1MA и перпендикулярно плоскости Fe₂O₂ (рис. 3.22а; табл. 3.6). Тетраядерный мотив {Fe₂Ni₂O₂} можно описать как два треугольника с общей стороной. Каждый центральный ион металла связан с периферическим ионом никеля через μ₃-гидроксогруппу и пару карбоксилатных групп с образованием искаженного октаэдрического полиэдра FeO₆. Окружение полиэдра NiO₄N₂, образованного двумя атомами N молекулы лиганда phen / bpu и четырьмя атомами O карбоксилатных групп, соответствует искаженному октаэдру. В отличие от комплексов треугольной структуры (**11**, **12**), атом O все больше отклоняется от плоскости (атом O1M выходит из плоскости Fe₂Ni 0.552(4) Å для **13** и 0.528(2) Å для **14**), что является результатом уменьшения расстояния между центральными ионами металлов (табл. 3.6). μ₃-Гидроксогруппы для обоих комплексов участвуют в образовании внутримолекулярных Н-связей с атомом O монодентатно

атомами С (С22... С28 (-0,5 + x, y, -z) для **13** и С7... С9 (1-x, 1-y, 1-z) для **14**) составляет около 3.3 Å (рис. 3.22б).

Полученные комплексы **13** и **14** с тетраядерными металлооксидными фрагментами аналогичны хорошо известным комплексам со структурой «butterfly» [211, 212]. Однако характерной особенностью полученных соединений является симметричная координация молекул N-донорных оснований к атому никеля при низкой температуре, что позволяет реконструировать достаточно устойчивый трехядерный фрагмент {Fe₂Ni} в четырехядерный {Fe₂Ni₂}.

Для оценки магнитного состояния атомов были изучены мессбауэровские спектры соединений **11-13**. На рис. 3.23 представлены дублетные спектры парамагнитных комплексов при $T = 300$ в нулевом магнитном поле.

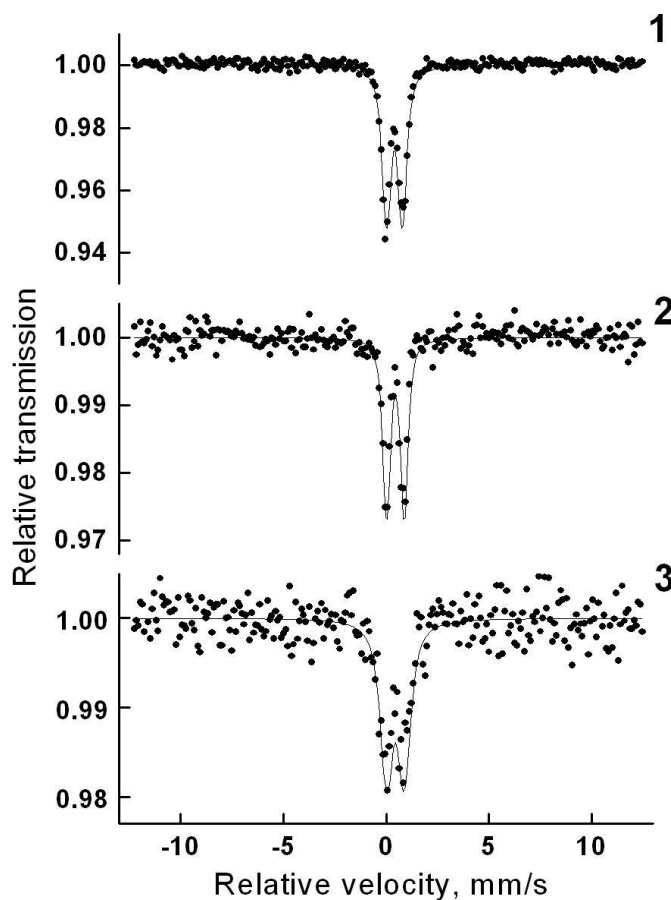


Рисунок 3.23 – Спектры Мессбауэра комплексов **11** (1), **12** (2) и **13** (3).

Значения изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ) (табл. 3.7) позволяют сделать вывод о наличии в комплексах высокоспиновых ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении атомов O^{2-} , что согласуется с рентгеноструктурными данными и магнитными измерениями. Ионы железа(II) в составе комплексов **11** – **13** отсутствуют. В целом величины изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в полученных комплексах лежат в диапазоне значений, характерных для карбоксилатных комплексов железа(III).

Таблица 3.7 – Параметры спектров Мессбауэра комплексов **11-13**

Комплекс	Формы Fe	Т, К	δ	Δ	G	А, ± 0.05
			± 0.03 мм/с			
11	Fe^{3+} (парамагн.) «А»	300	0.37	0.60	0.35	0.51
	Fe^{3+} (парамагн.) «В»		0.50	0.77	0.32	0.49
12	Fe^{3+} (парамагн.)	300	0.43	0.85	0.35	1.00
13	Fe^{3+} (парамагн.) «А»	300	0.39	0.75	0.52	0.63
	Fe^{3+} (парамагн.) «В»		0.44	1.21	0.53	0.37

δ – изомерный сдвиг α -Fe;

Δ – квадрупольное расщепление;

G – ширина линии;

A – содержание в образце.

Для выявления магнитных характеристик и расчета эффективных магнитных взаимодействий между металлическими центрами были определены статическая молярная магнитная восприимчивость и проведены DFT расчеты в комплексах **11** - **13**. Исходный комплекс **11** принадлежит к семейству трехъядерных пивалатов $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_6\text{L}_3]$, чьи магнитные свойства были ранее изучены и обнаружено, что они слабо зависят от природы терминальных лигандов [213, 214]. В данном исследовании мы постарались уделить особое внимание роли мостиковых лигандов в обеспечении суперобмена. Магнитное поведение комплексов **12** и **13** при переменной температуре было исследовано в интервале от 4 до 300 К (рис. 3.24).

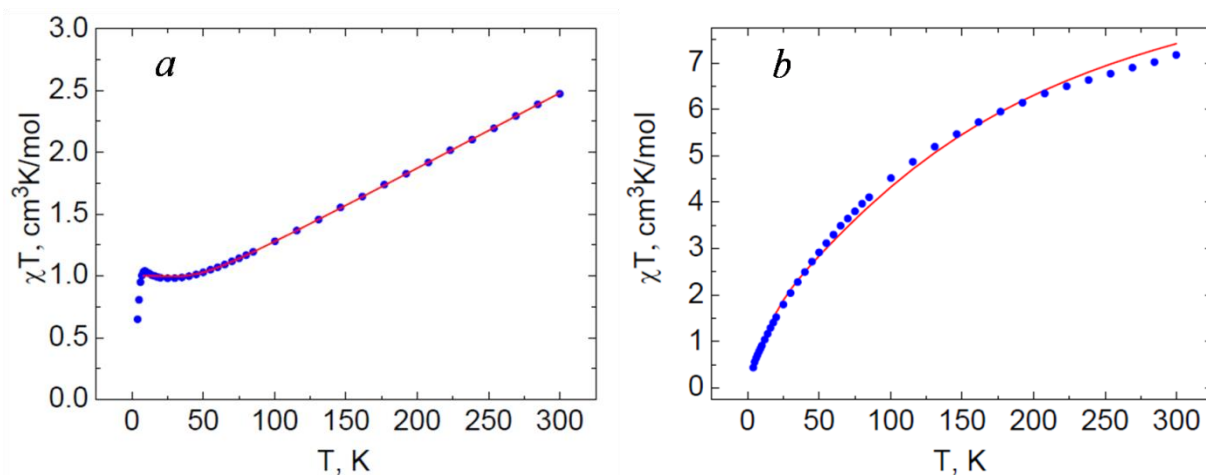


Рисунок 3.24 - Графики $\chi_{mol}T$ vs T **12** (a) и **13** (b). Сплошные линии

Для **12** значение $\chi_{mol}T$ при 300 К ($2.47 \text{ cm}^3 \text{ K моль}^{-1}$) намного ниже теоретического значения только ($9.75 \text{ cm}^3 \text{ K моль}^{-1}$) для трех невзаимодействующих парамагнитных центров (двух высокоспиновых ионов Fe^{III} и одного Ni^{II}) с $g = 2$. Этот факт свидетельствует о достаточно сильных антиферромагнитных обменных взаимодействиях между парамагнитными центрами. При понижении температуры значение $\chi_{mol}T$ продолжает уменьшаться, достигая значения $0.98 \text{ cm}^3 \text{ K моль}^{-1}$ при 25 К. Ниже 25 К значение $\chi_{mol}T$ слегка возрастает до 1.04 при 9 К и падает до 0.65 при 4 К. Ранее подобное магнитное поведение наблюдалось для тесно связанного треугольного комплекса $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_5(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [215]. За исключением очень низкого температурного диапазона, где происходит падение $\chi_{mol}T$, наблюдаемое магнитное поведение количественно описывается в рамках внутримолекулярной модели $2J$ [215]. Отношение $J_{\text{FeNi}}/J_{\text{FeFe}}$ определяет основное состояние, а его значение дает $S = 1$ и низколежащий обменный мультиплет $S = 0$, генерирующий минимум на кривой $\chi_{mol}T(T)$ в области низких температур. Падение $\chi_{mol}T$ при очень низких температурах вызвано не-гейзенберговскими условиями обмена (асимметричным / антисимметричным / межмолекулярным изотропным обменом. Чтобы оценить относительную важность изотропных обменных взаимодействий в **12**,

был проведен DFT-анализ внутри- и межмолекулярных J -взаимодействий (табл. 3.8). Нумерация парамагнитных центров показана на рисунке 3.25.

Таблица 3.8 – DFT-вычисленные параметры изотропного обмена (см^{-1}).

12		13	
J_{12}	-80 (-81)	J_{12}	-7
J_{13}	-40 (-39)	$J_{13} = J_{24}$	-9
J_{23}	-46 (-45)	$J_{14} = J_{23}$	-6
J_{inter}	-0.1	J_{inter}	0

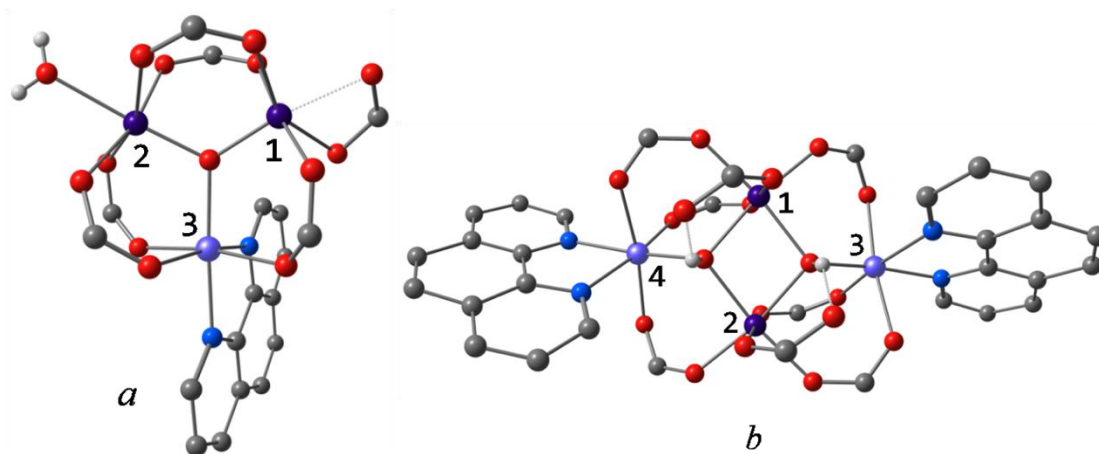


Рисунок 3.25 – Нумерация парамагнитных центров для **12** (a) и **13** (b) (${}^t\text{Bu}$ -фрагменты удалены для ясности).

Согласно рассчитанным внутримолекулярным значениям J , все парамагнитные центры в **12**, как и ожидалось, имеют антиферромагнитное взаимодействие. Связь сильнее между двумя сайтами железа, в то время как значения J_{Fe1Ni} и J_{Fe2Ni} близки друг к другу, несмотря на то, что соответствующие гетерометаллические звенья имеют разное количество карбоксилатных мостиков. Это подразумевает, что суперобмен через мостиковый ($\mu_3\text{-O}$) является доминирующим механизмом. Хотя в **12** из-за присутствия координированной молекулы воды две соседние молекулы связаны двумя водородными связями $\text{OH}_2 \cdots \text{O}_{\text{Piv}}$, межмолекулярный J -путь неэффективен (межмолекулярное расстояние FeFe превышает 5 \AA) и может проявляться только при очень низких температурах.

В соответствии с результатами расчетов DFT экспериментальная зависимость $\chi_{mol}T(T)$ была проанализирована с использованием спинового гамильтониана Гейзенберга:

$$H = -2J_1[(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3) + (\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3)] - 2J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$$

который описывает внутримолекулярный изотропный обмен, причем J_{Fe1Ni} и J_{Fe2Ni} принимаются равными друг другу. Наиболее подходящие значения, полученные в результате этого анализа, составляют $g = 2,25$, $J_1 = -31$, $J_2 = -64$ см⁻¹. Эти значения J дают $S = 1$ и первые возбужденные уровни обмена $S = 0$, разделенные на 4 см⁻¹. Для **13** значение $\chi_{mol}T$ при 300 К составляет 7.17 см³ К моль⁻¹, что несколько ниже, чем значение 10.75 см³ К моль⁻¹, ожидаемое для четырех невзаимодействующих парамагнитных центров (двух высокоспиновых Fe^{III} и двух ионов Ni^{II}) $g = 2$. При охлаждении $\chi_{mol}T$ постепенно снижается до 0.44 см³ К моль⁻¹ при 4 К (рис. 3.25б). Это подразумевает, что обменные взаимодействия в **13** также являются антиферромагнитными, но более слабыми по сравнению с таковыми в **12**, свидетельствуя о более низкой способности мостикового гидроксида опосредовать суперобмен. Наилучшие результаты для **13** составляют $g_{Fe} = 2.0$, $g_{Ni} = 2.25$, $J_1 = -15$, $J_2 = -9$, $J_3 = -7$ см⁻¹.

Для трех- (**12**) и тетраядерного (**13**) комплексов представлялось интересным определить термическое поведение и установить пределы термостабильности комплексов. В целом схожая идеология в строении комплексов обусловила однотипный характер протекания термолиза. В обоих комплексах процесс термической деструкции складывается из 3 основных стадий (рис. 3.26, табл. 3.9). Рассмотрим наиболее подробно термическое разложение комплекса **12**. Первая стадия протекает до 128 °С и характеризуется частичной десорбцией сольватных молекул Et₂O ($m_{found./calc.} = 5.6 / 7.2$ %, соответственно). Далее следует продолжительный второй этап, в котором происходит диссоциация связей Ni–N и освобождение молекулы 1,10-phen, а так же перенос водорода молекулы воды на кислород одного из Piv-остатков, что в конечном итоге обуславливает удаление образующейся

при этом одной молекулы HPiv ($m_{\text{found./calc.}} = 14.8 / 14.4 \%$, соответственно). Кроме того, при 252°C происходит плавление комплекса, о чем свидетельствует интенсивный эндотермический пик.

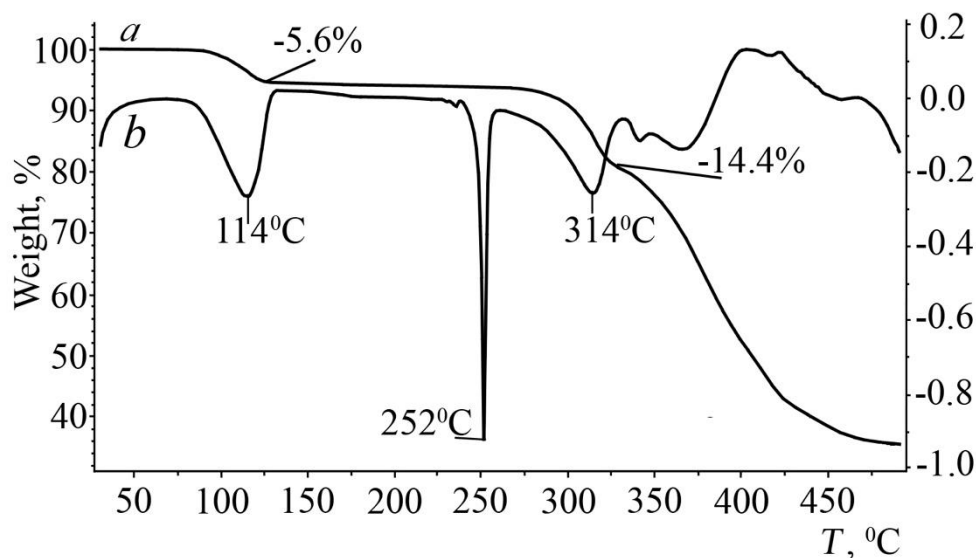


Рисунок 3.26 – ТГ (*a*) и ДСК (*b*) кривые комплекса **12**

Заключительная, третья стадия, сопровождается максимальной потерей массы и характеризуется образованием различных низкомолекулярных углерод-содержащих соединений (CH_2O , C_4H_8 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ и др.) – продуктов термической деструкции пивалатной части [197, 198]. Основным финальным продуктом термолиза комплекса **12** по данным РФА является сложный оксид NiFe_2O_4 (рис. 3.27).

Таблица 3.9 – Результаты термического анализа для **12** и **13** (Ar).

Комплекс	Этап / ΔT , $^\circ\text{C}$	Δm (TG), %	T_{endo} , $^\circ\text{C}$	$-\Delta_{\text{tr}}H$, kJ/mol	m_{fin} , %
12	1 (25 – 124)	5.6	114 ± 0.7	83.641 ± 0.905	35.49
	2 (124 – 322)	14.4	252 ± 0.7 (melt.), 314 ± 0.7	42.098 ± 0.467 46.505 ± 0.524	
	3 (322 – 500)	44.51	366 ± 0.7	22.841 ± 0.381	
13	1 (25 – 190)	3.88	110 ± 0.7	7.576 ± 0.136	34.12
	2 (190 – 322)	21.97	172 ± 0.7 , 232 ± 0.7 (melt.),	45.103 ± 0.515 15.928 ± 0.007 23.389 ± 0.179	
	3 (322 – 500)	40.27	319 ± 0.7 396 ± 0.7	44.653 ± 0.679	

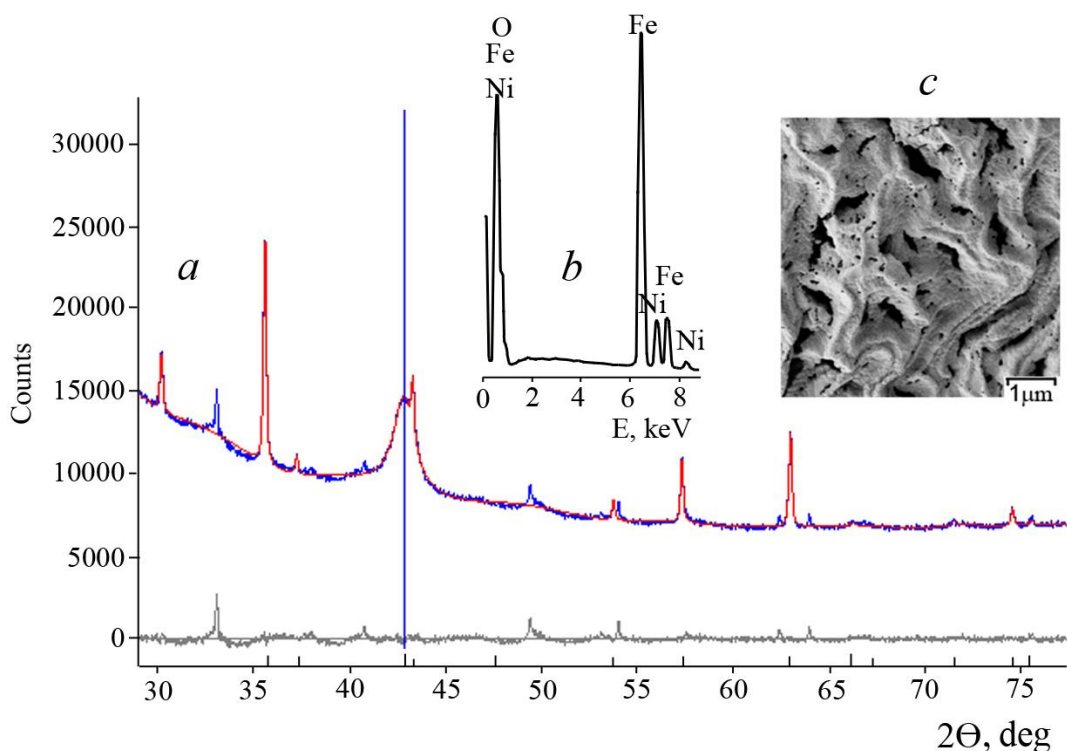


Рисунок 3.27 – Данные РФА (a) конечного продукта после СТА **13** (красная линия – теоретическая дифрактограмма сложного оксида NiFe₂O₄, синяя – экспериментальная, серая – их разность); (b) – EDX спектр и микрофотография финального продукта (c) (T = 800 °C)

3.1.5 Необычный пример химической сборки кластера с ионами Fe(III) и Ag(I).

Необычный пример сочетания ионов Fe(III) и Ag(I) удалось достичь путем предложенного нами гибридного синтеза, подробно описанного выше. Оказалось, что термолизированный катионный комплекс [Fe₃OPiv₆]⁺ и AgNO₃ при кипячении в толуоле (180', 80 °C) формируют октаядерный комплекс с четырьмя ионами железа и четырьмя ионами серебра. Выделенный кластер [Fe₄Ag₄O₂(Piv)₁₀]·2MePh (**15**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа *P2*₁/*c*) в виде сольвата с двумя молекулами толуола. (рис. 3.28) (Приложение А5).

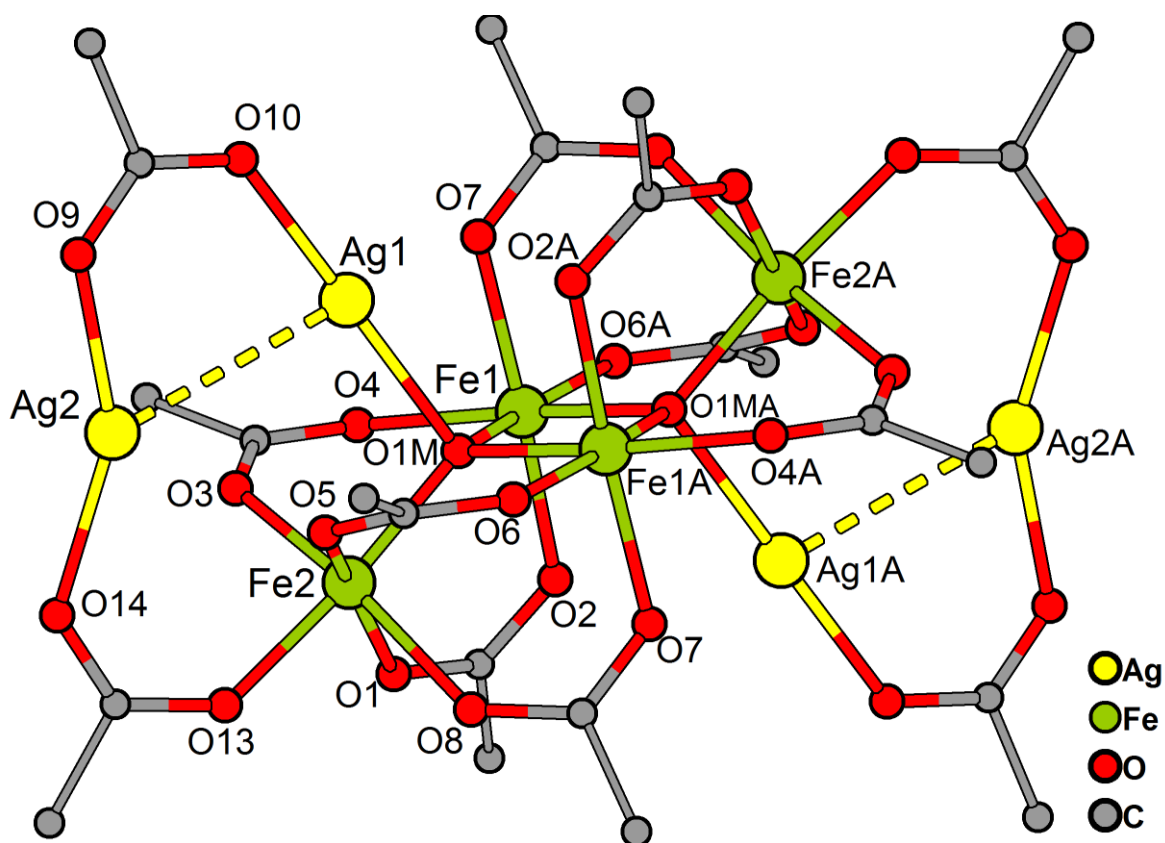


Рисунок 3.28 – Молекулярная структура **15** (CH_3 -группы *t*-Bu фрагментов не показаны для ясности)

Молекула комплекса центросимметрична, центр инверсии лежит между атомами Fe1, Fe1A (индекс A соответствует элементу симметрии $-x+1, -y+1, -z+1$) и O1MA. Железный металлотов $\{\text{Fe}_4\}$ представляет два треугольных фрагмента с общей стороной Fe1Fe1A (Fe1...Fe1A 3.0032(7) Å, Fe1...Fe2 3.367(4) Å, Fe2...Fe1A 3.352(4) Å). В треугольниках атомы металлов центрированы μ_3 -оксогруппой (Fe-O 1.925(4)-1.960(2) Å; Fe-O-Fe 100.10(8)°, 119.23(15)° and 120.27(14)°; атом O1M выходит из плоскости Fe_3 на 0.511(2) Å). Окружение атомов Fe (FeO_6, O_h) дополнено атомами кислорода восьми мостиковых карбоксилатных групп. В комплексе **15** реализуется ситуация, подобная при формировании с металлами Is-группы, но щелочной металл заменен на димер $\{\text{Ag}_2(\mu\text{-Piv})\}$ (Ag-O 2.079(3), 2.136(2) Å), в котором атом Ag1 связан с атомом кислорода μ_3 -оксогруппы (2.155(2) Å), атом Ag2 связан с атомом O карбоксилатной группы (2.155(3) Å), которая является мостиковой

между Ag₂ и Fe₂. Биядерный фрагмент {Ag₂Piv} стабилизирован аргентофильным взаимодействием, Ag...Ag 3.088(2) Å.

Таблица 3.10 - Основные длины связей и расстояния (Å) в 15

Связь/Расстояние	15
Fe–O(M)	1.925(4)–1.960(2)
Ag–O(M)	2.155(2)
Fe–O(Piv)	1.984(2)–2.036(2)
Ag–O(Piv)	2.079(3)–2.136(2)
Fe...Fe	3.352(4)–3.367(4)
Fe...Ag	3.373(2)
Ag...Ag	3.088(2)

3.2 Октаядерные циклические структуры Fe(III) с внутренними нейтральными молекулами

Комплексы, содержащие высокоспиновые 3d-ионы, являются важными объектами исследований, направленных на понимание природы и механизмов магнитных взаимодействий, а также важными компонентами и прекурсорами для создания перспективных многофункциональных материалов [215-220]. При этом целый ряд ионов переходных d- и f-металлов (Cr, Ni, Cu, V, Mo, Fe, Gd и др.) зачастую входят в состав симметричных молекулярных кластеров с плоским металлоостовом, содержащим разное число металлоцентров в цикле. Циклические комплексы железа(III), так называемые «железные колеса» («ferric wheels»), представлены соединениями различной ядерности от 6 до 64 (наиболее распространенными являются циклы Fe_x (x = 6-12))[221-224]. Также показано, что можно осуществлять модификацию «ferric wheels» посредством инкапсулирования небольших нейтральных молекул (например, воды) или ионов щелочных металлов (Li, Na, Cs), располагающихся в центре такого колеса. Заметим, что циклические координационные кластеры относятся к довольно редкому типу координационных соединений, поэтому в этой области координационной химии важным аспектом является разработка оптимальных методических подходов синтеза подобных молекул, а также их

дальнейшая модификация с целью выяснения возможных путей варьирования физических свойств [225-229].

Мы обнаружили, что трехъядерные блоки $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$, генерированные из трехъядерного пивалата железа ($[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]^+$) при термолизе можно «сшивать» под действием полимерного пивалата $[\text{Cd}(\text{Piv})_2]_n$ (в соотношении 3:1, соответственно) в Et_2O с образованием необычного $[\text{Fe}_8(\text{Piv})_{16}\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}(\mu\text{-OH})_8] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**16**· Et_2O), который представляет собой восьмиядерное «железное» колесо с внутренним фрагментом $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$, связанным с ним за счет образования связей Cd-OH (рис. 3.30а); использование вместо Et_2O толуола приводит к изоструктурному комплексу **17**· $x\text{PhMe}$ (выход в обоих случаях более 60%).

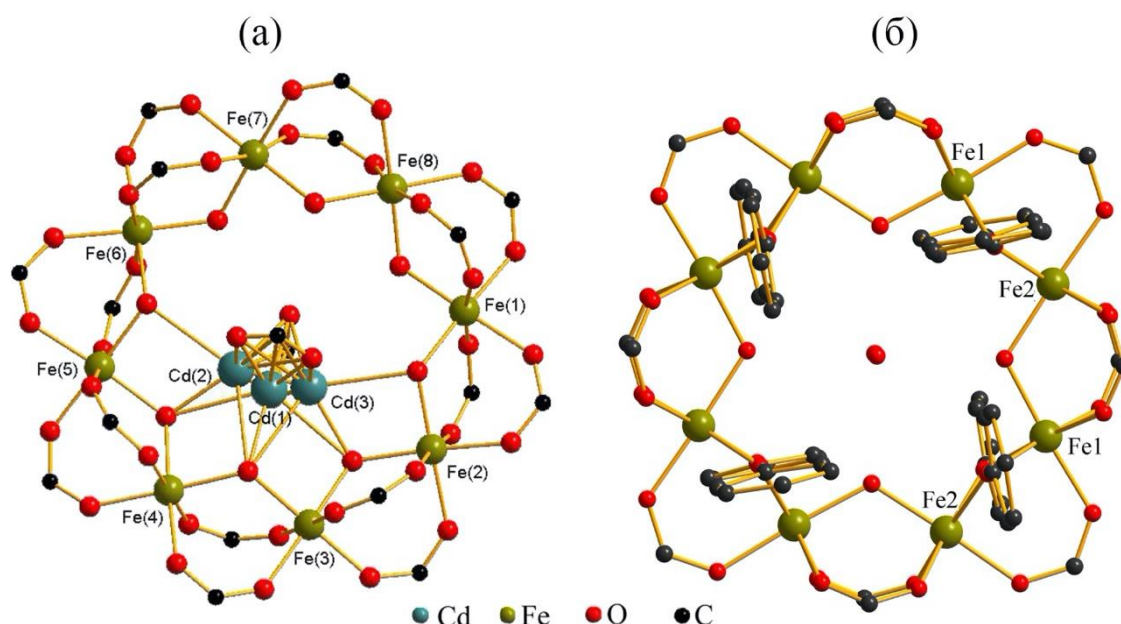


Рисунок 3.30 – Молекулярные структуры $\{\text{Fe}_8\text{Cd}\}$ **16** (а) и $\{\text{Fe}_8\}$ **18** (б) (*трет*-бутильные фрагменты удалены для ясности)

При этом заметим, что фенолиз базового карбоксилата $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6]^+$ в MeCN привел также к образованию циклической системы $[\text{Fe}_8(\text{Piv})_{16}(\text{OH})_8]$ **18** (рис. 3.30б), но с включенной молекулой воды в центре полости. Полученные соединения структурно исследованы РСА, охарактеризованы магнитные свойства (магнитная восприимчивость, спектроскопия Мёссбауэра), проведены DFT расчеты параметров спинового гамильтониана и параметров

мёсбауэровских спектров. Дополнительно изучено термическое поведение комплекса **16** методом синхронного термического анализа (СТА) в инертной атмосфере (Ar).

Комплексы **16** и **18** кристаллизуются в орторомбической (*Pbca*) (**16**) и тетрагональной (*I4/m*) (**18**) сингониях (рис. 3.30а,б). Молекула **16** представляет собой октаядерный циклический кластер из восьми атомов Fe(III), соединенных восемью мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп и шестнадцатью карбоксилатными фрагментами. (Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении А5 и doi:10.1039/d0dt03142a. Все атомы железа лежат практически в одной плоскости, образуя «планарное колесо». Каждый атом Fe(III) находится в октаэдрическом окружении из шести кислородных атомов: четырех от Piv-фрагментов и двух от мостиковых OH-групп. Нетривиальность структурной организации **16** обусловлена несколькими моментами. Особенностью данного комплекса является наличие включенного внутрь полости объемного нейтрального фрагмента с атомом двухвалентного металла {Cd(Piv)₂}. Как правило атом M²⁺ (Ni, Mg, Ca) встраивается в систему колеса. Кроме того, из известных октаядерных «ferric wheels» полученный комплекс имеет наибольшую полость (d = 8.868(13)–9.029(15) Å). Другая особенность заключается в несимметричности расположения включенного фрагмента – он смещен к периферии колеса. Его несимметричное расположение повлияло на формирование цикла: так наименьшим валентным углом Fe(3)–O(1M)–Fe(4) 119.52° и Fe(4)–O(4M)–Fe(5) 119.77° соответствуют наибольшие расстояния Fe...Fe 3.481 и 3.472 Å, соответственно; напротив, одному из наибольших углов Fe(1)–O(8M)–Fe(8) 121.96° соответствует наименьшее расстояние Fe...Fe 3.416 Å. Кроме того, наличие валентных связей между атомом кадмия и кислородом гидроксильных групп колеса делает структуру неординарной.

Молекула комплекса **18** представляет собой также октаядерный циклический кластер из восьми атомов Fe(III), соединенных восемью мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп, и по восемь

карбоксилатных и фенолятных фрагментов входят в состав цикла. (Кристаллографические данные и параметры эксперимента для **17** и **18** приведены в Приложении А5). В центре полости симметрично располагается молекула воды. Значения длин связей, расстояния между атомами Fe(III), а также ширины полости представлены в Таблице 3.11

Магнитные характеристики **16** были исследованы путем измерения зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ_M) от температуры в интервале от 4 до 300 К в поле $H = 0.5$ кЭ.

Таблица 3.11 - Основные длины связей и расстояния (Å) в **16** и **18**

Связь	16	18
Fe–OH(M)	1.9385(42)–2.0175(42)	1.9734(1)–2.0539(1)
Cd–O(M)	2.1036(51)–2.6865(49)	-
Fe–O(Piv)	1.9714(52)–2.0319(45)	1.9842(1)–2.0247(1)
Cd–O(Piv)	1.9234(129)–2.3520(52)	-
Fe...Fe	3.404–3.478	3.1021–3.4272
Fe...Fe (d-cavity)	8.868(13)–9.029(15)	5.8028(2)–8.5782(2)

Экспериментальные зависимости $\chi_{mol}T(T)$ и $\chi_{mol}(T)$ показаны на рис. 3.31, где χ_{mol} является молярной магнитной восприимчивостью.

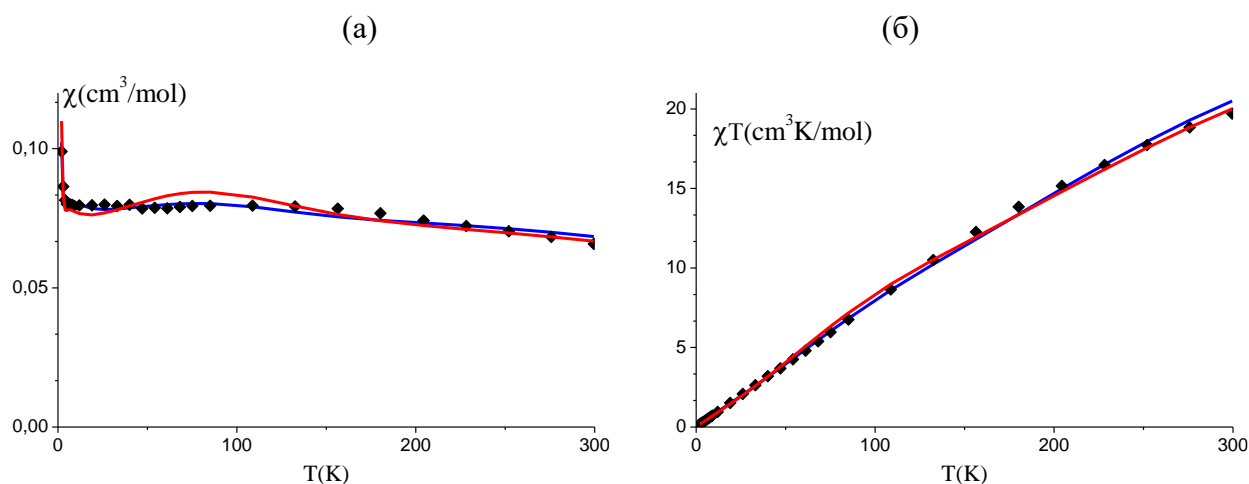


Рисунок 3.31 - Экспериментальная температурная зависимость χ_{mol} (a) и $\chi_{mol}T$ (б) для **16**. Сплошные линии - теоретически смоделированные для статического (синяя) и динамического (красная) случаев.

При комнатной температуре значение $\chi_{mol}T$ ($19.71 \text{ cm}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$) значительно ниже теоретического значения ($35.0 \text{ cm}^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{K}$) для восьми невзаимодействующих атомов высокоспинового железа с $g = 2$. При

понижении температуры значение $\chi_{\text{mol}}T$ постепенно снижается, достигая $0.20 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ при 2 К . Это указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между центрами железа. Интересной особенностью структуры **16** является неупорядоченное расположение ионов кадмия, занимающих четыре позиции с примерно равной заселенностью, при этом позиции карбоксилатных анионов, связанных с ними, остаются практически упорядоченными и находятся на одних позициях. (рис. 3.32). Результаты DFT расчетов показаны в Таблице 3.12.

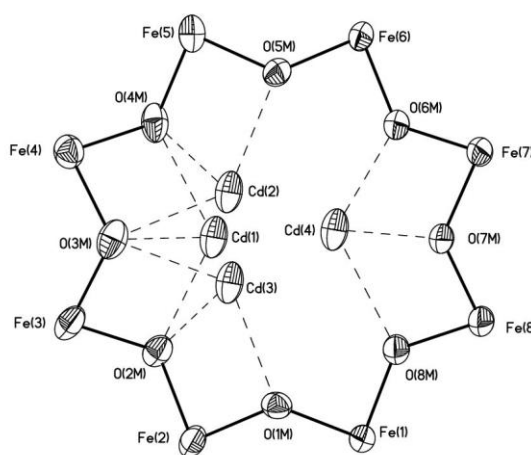


Рисунок 3.32 – Каркас $\{\text{Fe}(\text{OH})_8\}$ и четыре позиции неупорядоченного иона кадмия в **16**. (Piv-лиганды для ясности опущены).

Таблица 3.12 – Значения J (см^{-1}), рассчитанные методом DFT (расстояния (Å) и валентные углы (град) по данным PCA) для **16**.

Coupled centers, <i>ij</i>	$\text{Fe}_i \dots \text{Fe}_j$	$\langle \text{Fe}-\text{OH} \rangle$	$\text{Fe}_i-\text{O}(\text{H})-\text{Fe}_j$	J
34	3.480	2.013	119.7	-11.0(4)
45	3.474	2.004	120.3	-14.0(4)
23	3.461	1.991	120.8	-15.8(4)
12	3.436	1.957	122.7	-20.8(4)
78	3.433	1.960	122.2	-21.5(4)
56	3.432	1.970	121.2	-18.1(4)
18	3.417	1.951	122.3	-23.4(4)
67	3.403	1.951	121.4	-21.6(4)

Центры Fe соответствуют атомам на рис. 3.32

Эти значения характеризуют взаимодействия ближайших соседей и приведены в порядке уменьшения расстояний Fe (*i*)...Fe (*j*). Стандартные

ошибки (показанные в таблице 3.12 в скобках) невелики, что позволяет предположить, что приближение только для ближайших соседей, наложенное на спин-гамильтониан Гейзенберга, является разумным. Как и ожидалось, центры железа связаны антиферромагнитными обменными взаимодействиями.

Динамика включенного фрагмента $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$ была исследована низкотемпературной ИК-спектроскопией (VT-FTIR) в интервале 240–4 К. Данный метод очень чувствителен к структурным изменениям. Линия поглощения при $\sim 1276 \text{ см}^{-1}$, (рис. 3.33) принадлежит фрагменту $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$ (действительно, это единственное включение в полости цикла, которое может показать динамику подвижности при криогенных температурах).

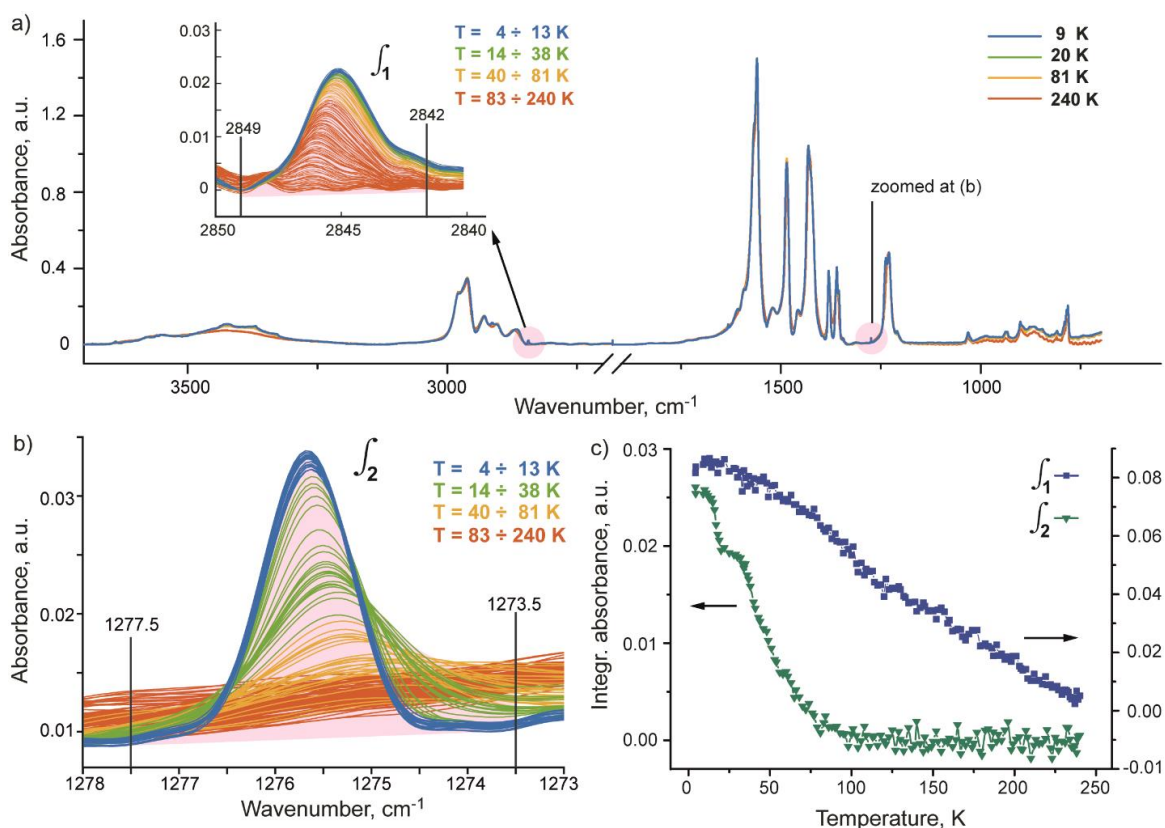


Рисунок 3.33 - (а) Температурная зависимость ИК-Фурье спектров соединения **16**, измеренная в интервале температур 4–240 К. На вставке показано температурное поведение линии поглощения с центром при $\sim 2845 \text{ см}^{-1}$. (б) Температурное поведение линии поглощения с центром $\sim 1276 \text{ см}^{-1}$. Вертикальные полосы указывают область интегрирования линии поглощения. (в) Температурная зависимость интеграла полос поглощения с центрами при $\sim 1276 \text{ см}^{-1}$ (зеленые треугольники) и при $\sim 2845 \text{ см}^{-1}$ (синие квадраты).

Как показывают данные РСА, $\text{Cd}(\text{Piv})_2$ может находиться внутри «железного колеса» в одном из трех возможных положений (сайтов). В каждом из этих сайтов $\text{Cd}(\text{Piv})_2$ имеет уникальный ИК-спектр (однако они могут быть очень похожими). При температурах выше 80 К полоса поглощения, зарегистрированная при $\sim 1276 \text{ см}^{-1}$, очень широкая и поэтому практически не регистрируется. Такое поведение указывает на высокую подвижность $\text{Cd}(\text{Piv})_2$ внутри «железного колеса» в трех возможных положениях: время пребывания $\text{Cd}(\text{Piv})_2$ в определенном положении сравнимо или меньше периода интересующего колебания ($\sim 30 \text{ пс}$). Сужение полосы поглощения 1276 см^{-1} при температурах ниже 80 К (что позволяет ее детектировать) указывает на замедление подвижности $\text{Cd}(\text{Piv})_2$ (опять же по сравнению с частотой колебаний). Ступенчатое увеличение интенсивности линии поглощения 1276 см^{-1} при температурах ниже 25 К могло быть результатом депопуляции одного из трех возможных сайтов $\text{Cd}(\text{Piv})_2$. Действительно, эти три позиции (рис. 3.32) должны иметь разные потенциальные энергии (при условии симметрии молекулы), и одна (или даже две) из них может не заселяться при криогенных температурах. Следуя этому предположению, мы можем грубо оценить разность энергий между основной и двумя возбужденными позициями $\text{Cd}(\text{Piv})_2$ как $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 22 \text{ см}^{-1}$.

В спектре Мессбауэра (рис. 3.34) комплекса **16** присутствуют два квадрупольных дублета, которые соответствуют двум кристаллографически неэквивалентным позициям высокоспинового иона $\text{Fe}(\text{III})$ в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Величины изомерных сдвигов (δ , 0.35; 0.49) и квадрупольных расщеплений (Δ , 0.61; 0.80) атомов железа сопоставимы с данными для гетерометаллических $\text{Fe}(\text{III})\text{--M}(\text{II})$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) комплексов. Асимметричная локализация фрагмента $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$ обусловила разделение атомов железа на 2 группы – с более симметричным окружением (соответствуют низкие значения δ и Δ) и менее симметричным (более высокие значения δ и Δ).

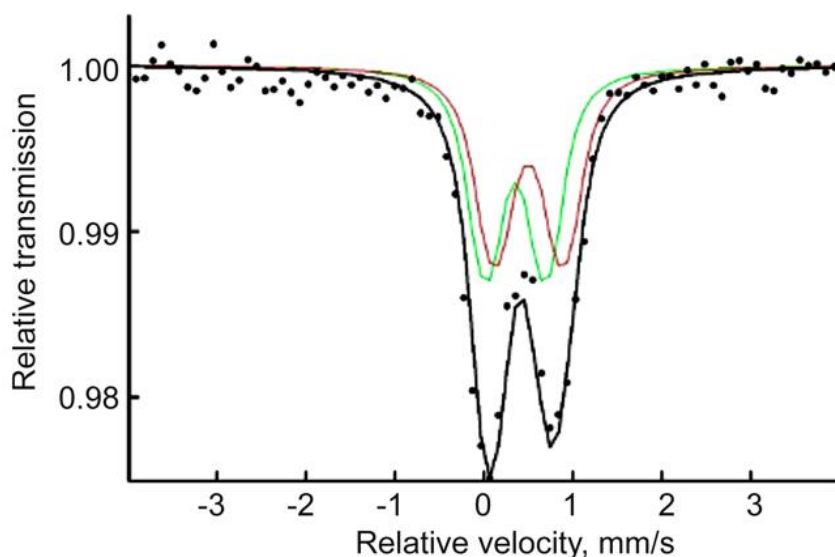


Рисунок 3.34 – Спектр Мессбауэра **16** ($T = 300$ К). (Сплошные линии зеленая и красная соответствуют двум неэквивалентным формам Fe^{3+} с заселенностью 1:1; черная – суммарный спектр)

Термическое поведение **17** было изучено методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией ТГ и ДСК. Первая стадия (90–190 °С, рис. 3.35а) соответствует удалению сольватных молекул толуола ($T_{\text{boil}} = 110.6$ °С), что сопровождается наличием ступени с экстремумом на кривой ДСК (рис. 3.35б) при 190 °С.

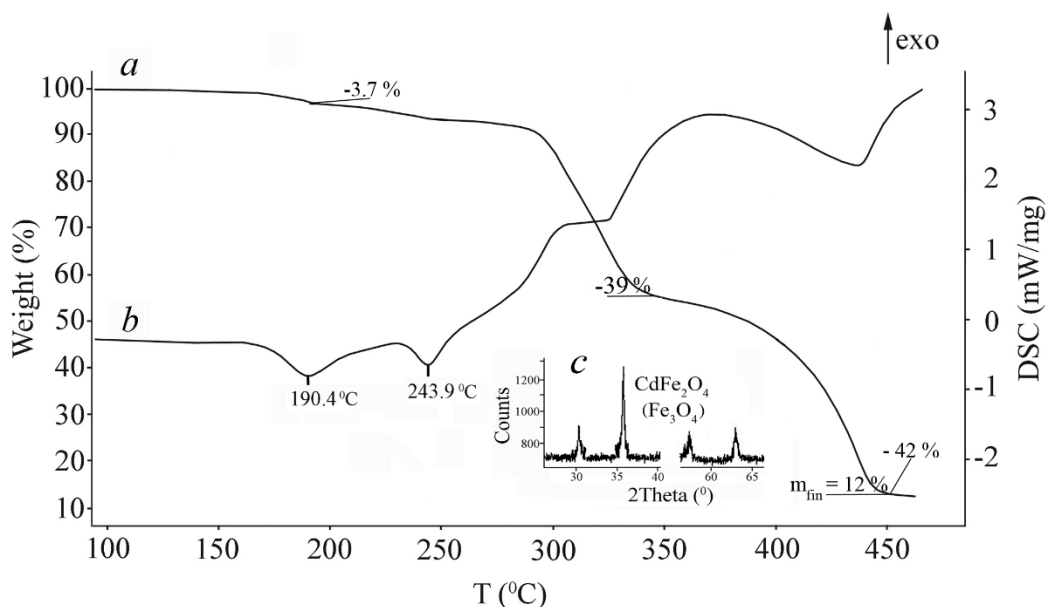


Рисунок 3.35 - ТГ (а) и ДСК (б) кривые комплекса **16**; (с) фрагмент дифрактограммы конечного продукта термолитза

Потеря массы (3.7 %) соответствует десорбции одной молекулы толуола ($\Delta m_{\text{calc}} = 3.5 \%$). Десольватированная форма комплекса стабильна вплоть до 250 °С. Разрушение органической части комплекса начинается с ~250 °С. Согласно литературным данным процесс разложения из газовой фазы карбоксилатных систем в температурном диапазоне 250–450 °С характеризуется образованием разнообразных низкомолекулярных углеродсодержащих продуктов [197, 198]. Для обсуждаемого комплекса на кривой TG можно выделить практически 2 равные ступени разложения карбоксилатной части (I: 250–360 °С, $\Delta m = 39 \%$; II: 360–460 °С, $\Delta m = 42 \%$) (рис. 3.35). Это может быть обусловлено следующими причинами: 1) наличие 8 гидроксильных групп способствует эквивалентному связыванию только половины пивалиновых фрагментов ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$; $m_{\text{found}/\text{calc}} = 37/39 \%$); 2) асимметричная локализация $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$ внутри цикла также может определять несимметричное разрушение кластера. Характер кривой ДСК (рис. 3.35b) свидетельствует об отсутствии четко выраженных процессов плавления (кипения), что характеризует последовательное разложение кластера. Основным конечным продуктом термолиза по данным РФА (рис. 3.35c) является смесь шпинели CdFe_2O_4 ($m_{\text{found}/\text{calc}} = 12/11 \%$, соответственно) и магнетита Fe_3O_4 .

3.3 Гетероядерные комплексы с ионами железа и лития

В последнее время в связи с активным поиском альтернативных, менее токсичных и более дешевых катодных материалов становится важным поиск оптимальных подходов к синтезу гетерометаллических структур с атомами железа(III) и лития(I) в качестве возможных молекулярных прекурсоров для получения различного рода оксидных материалов. Именно подобные оксиды с различными ионами 3d-элементов (например, LiCoO_2 , LiMn_2O_4), полученные в виде пленок путем термолиза полиядерных Li-3d гетерометаллических комплексов известны как перспективные катодные материалы для литиевых батарей и других электрических устройств [230-233]. Следует отметить, что

среди известных комплексов металлов монокарбоновых кислот известен только один молекулярный комплекс, содержащий одновременно ионы железа(III) и лития(I): $[\text{Fe}_6\text{Li}_5(\text{O})_2(\text{tBuPO}_3)_6(\text{Piv})_8(\text{MeOH})_2(\text{py})_4]$ [234].

Мы обнаружили, что реакция между готовыми пивалатными системами $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{Piv}^-$ (блок I) и $\text{Li}(\text{Piv})$ (блок II) (1:1) в толуоле при 110 °С приводит к образованию кристаллов комплекса $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**19**); в результате введения в реакционную смесь phen формируются два типа кристаллов – коричневые $[\text{Fe}_2\text{Li}(\text{O})(\text{Piv})_5(\text{phen})_2]\cdot 2\text{HPiv}$ (**20**) и зеленые $[\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}\{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**21**). Комплекс **19** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$. (Синтез, кристаллографические данные и параметры эксперимента **19** приведены в Приложении А6 и doi:10.1007/s11172-018-2091-x; **20**, **21** - doi:10.1016/j.mencom.2020.05.003. Металлоостов комплекса представляет собой фрагмент $\{\text{Fe}_4\text{Li}_2\text{O}_2\}$ (рис. 3.36а), в котором можно выделить два тетраэдра Fe_3Li с общей стороной $\text{Fe}(2)\text{Fe}(3)$.

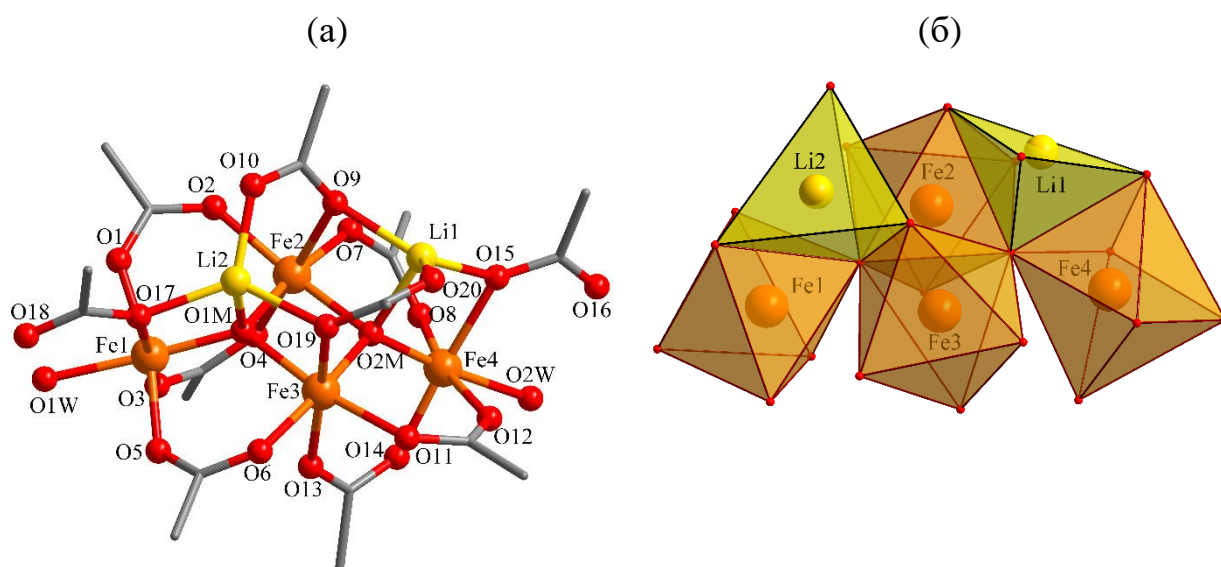


Рисунок 3.36 – Молекулярная структура (а); полиэдры FeO_6 и LiO_4 в **19** (атомы Н и метильные группы не показаны)

В каждом тетраэдре Fe_3Li ионы металлов связаны между собой посредством μ_4 -мостиковой оксогруппы. Дополнительно атомы металлов

связаны шестью O,O'- μ_2 -, двумя O,O- μ_2 - и двумя O,O,O'- μ_3 -мостиковым карбоксилатными группами. Формально металлоостов $\{\text{Fe}_4\text{Li}_2\text{O}_2\}$ в **19** подобен известному остову $\{\text{M}'_2\text{M}''_4\text{O}_2\}$ в гексаядерных комплексах переходных металлов $[\text{M}'_2\text{M}''_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\text{L}_4]$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}(\text{II/III})$; $\text{M}'' = \text{Mn}(\text{II/III})$). Основные длины связей и расстояния приведены в Таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Основные длины связей, межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град) в **19**.

Связь	d , Å	Связь	d , Å
M–O(μ_4 -O)			
Fe(1)–O(1M)	1.868(2)	Fe(3)–O(2M)	1.943(2)
Fe(2)–O(1M)	1.956(2)	Fe(4)–O(2M)	1.865(2)
Fe(3)–O(1M)	1.973(2)	Li(1)–O(2M)	1.990(6)
Fe(2)–O(2M)	1.980(2)	Li(2)–O(1M)	1.981(5)
M–O(Piv)			
Fe(1)–O(1)	2.028(2)	Fe(3)–O(19)	2.058(2)
Fe(1)–O(3)	1.988(2)	Fe(4)–O(8)	1.989(2)
Fe(1)–O(5)	2.002(2)	Fe(4)–O(12)	2.024(2)
Fe(1)–O(17)	2.145(2)	Fe(4)–O(14)	2.005(2)
Fe(2)–O(2)	2.008(2)	Fe(4)–O(15)	2.151(2)
Fe(2)–O(4)	2.020(2)	Li(1)–O(15)	1.974(6)
Fe(2)–O(7)	2.009(2)	Li(1)–O(20)	1.909(6)
Fe(2)–O(9)	2.063(2)	Li(1)–O(9)	1.989(6)
Fe(3)–O(6)	2.010(2)	Li(2)–O(10)	1.890(6)
Fe(3)–O(11)	2.022(2)	Li(2)–O(17)	1.989(6)
Fe(3)–O(13)	2.016(2)	Li(2)–O(19)	2.003(6)
M–O(H ₂ O)			
Fe(1)–O(1W)	2.083(2)	Fe(4)–O(2W)	2.084(2)
M...M'			
Fe(1)...Fe(2)	3.3475(6)	Fe(2)...Li(1)	2.936(5)
Fe(2)...Fe(3)	2.9604(6)	Fe(2)...Li(2)	3.250(5)
Fe(3)...Fe(4)	3.3368(3)	Fe(3)...Li(1)	3.236(5)
Fe(1)...Fe(4)	5.8739(4)	Fe(3)...Li(2)	2.940(5)

Продолжение Таблицы 3.13			
Fe(1)...Li(2)	2.920(5)	Fe(4)...Li(1)	2.938(5)
Fe(4)...Li(1)	5.937(4)	Li(1)...Li(2)	3.931(6)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Fe(1)–O(1M)–Fe(2)	122.21(10)	Fe(1)–O(1M)–Li(2)	98.7(2)
Fe(1)–O(1M)–Fe(3)	127.59(10)	Fe(2)–O(1M)–Li(2)	111.3(2)
Fe(2)–O(1M)–Fe(3)	97.79(8)	Fe(3)–O(1M)–Li(2)	96.1(2)
Fe(2)–O(2M)–Fe(3)	97.98(8)	Fe(2)–O(2M)–Li(1)	95.4(2)
Fe(2)–O(2M)–Fe(4)	127.48(10)	Fe(3)–O(2M)–Li(1)	110.7(2)
Fe(3)–O(2M)–Fe(4)	122.44(10)	Fe(4)–O(2M)–Li(1)	99.3(2)

Методом мёссбауэровской спектроскопии были исследованы степени окисления и спиновое состояние ионов железа в **19**. Спектр Мёссбауэра комплекса при комнатной температуре в нулевом магнитном поле представляют собой одиночный дублет (рис. 3.37). Значения изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ) в мёссбауэровских спектрах комплекса позволяет сделать вывод о наличии только высокоспиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода, что согласуется с рентгеноструктурными данными. Величины изомерного сдвига ($0.40 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) и квадрупольного расщепления ($0.75 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$), лежащих в интервале $0.36\text{--}0.43$ (для δ) и $0.75\text{--}0.85$ (для Δ) $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$, сопоставимы с данными, ранее измеренные для гетерометаллических $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Zn}$) комплексов [231].

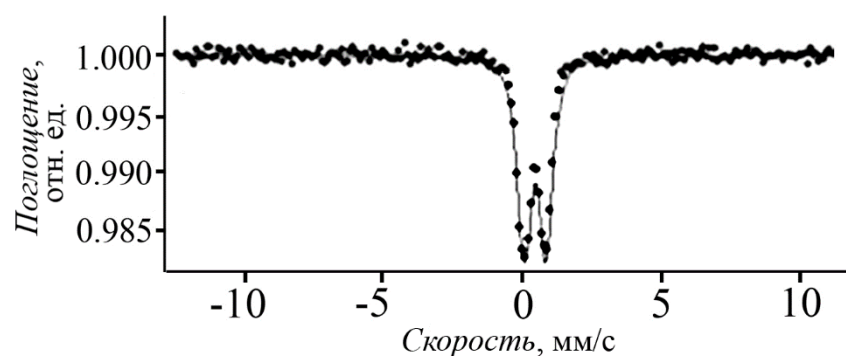


Рисунок 3.37 - Спектр Мёссбауэра для **19** (твёрдый образец, $T = 300 \text{ К}$).

Для комплекса **19** представлялось интересным исследовать его термическое поведение, а также определить температуру разложения до оксидов и продукты термолита. Анализ кривой ТГ (рис. 3.38*a*) показывает термическую стабильность комплекса до 225 °С (небольшой эндотермический эффект при 59 °С (рис. 3.48, *b*) соответствует частичному удалению сольватной молекулы толуола $m_{\text{теор./эксп}} = 6.5/4.3$ %). В целом до 225 °С комплекс не претерпевает никаких изменений.

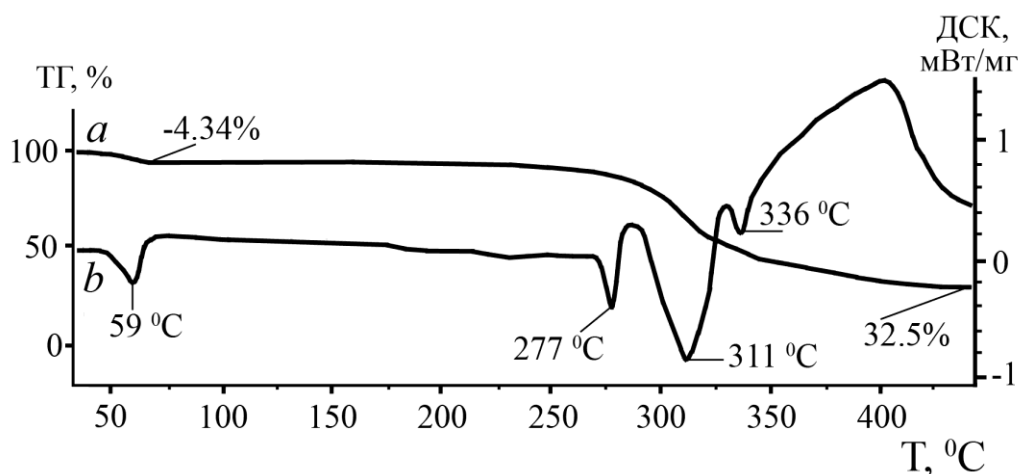


Рисунок 3.38 - Кривые ТГ (*a*) и ДСК (*b*) для комплекса **19**.

В температурном интервале 271–360 °С происходит деструкция и последующее разложение органической части комплекса. Именно в этом температурном интервале наблюдаются эндоэффекты (экстремумы при 277, 311 и 336 °С) для обсуждаемого комплекса, соответствующие последовательному разложению карбоксилат-анионов. Однако термолит до 450 °С не привел к стабилизации массы. Дополнительный эксперимент (в корундовом тигле) позволил определить, что конечной температурой, при которой заканчиваются все термодеструкционные процессы является 600 °С, при этом суммарная потеря массы составила 70%. В итоге, сопоставляя остаточную массу продукта термолита и данные РФА (рис. 3.39), можно предположить, что основным продуктом термических превращений является сложный оксид LiFe_5O_8 ($m_{\text{теор./пр}} = 29/30\%$).

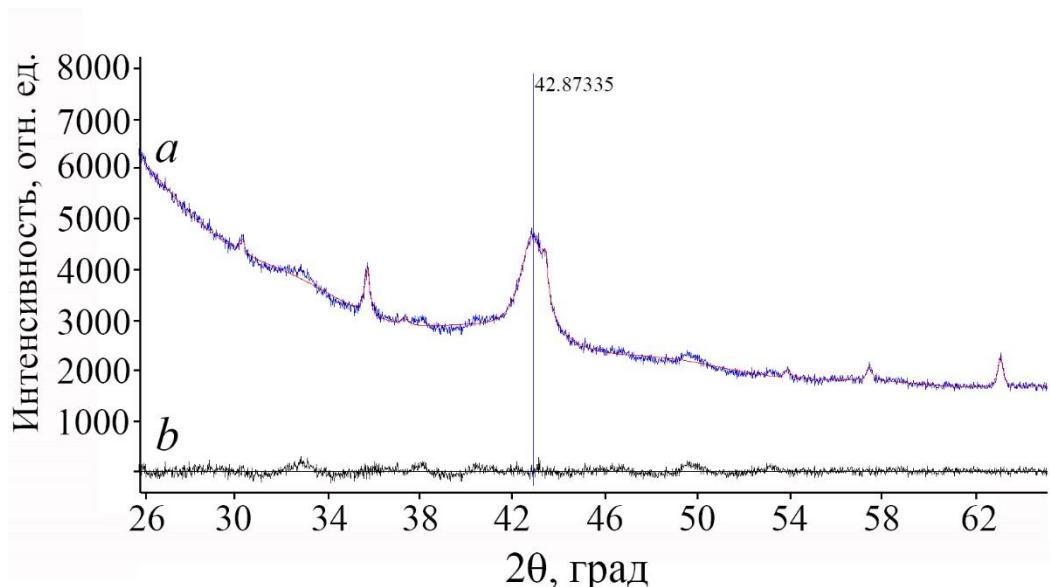


Рисунок 3.39 - Порошковая дифрактограмма (синяя) продукта термолитза комплекса **19** ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) в инертной атмосфере и расчетная дифрактограмма (розовая) для LiFe_5O_8 : *a*- практически полное совпадение теоретической и экспериментальной линий; *b*- их разность. (Центральная вертикальная линия отображает положение пика подложки).

Рассмотренный комплекс **19** содержит 2 терминальные молекулы воды у атомов железа и поэтому логично было бы ожидать, что взаимодействие с N-донорным лигандом может привести к замене без принципиальной перестройки металлоостова. Однако в результате взаимодействия карбоксилатов Fe^{III} , Li^{I} и 1,10-phen в толуоле формируется трудноразделимая смесь кристаллов коричневого $[\text{Fe}_2\text{Li}(\text{O})(\text{Piv})_5(\text{phen})_2] \cdot 2\text{HPiv}$ (комплекс **20**) и зеленого $[\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\} \{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}_2] \cdot 2\text{PhCH}_3$ (**21**) цветов. (Перекристаллизация не приводит к разделению фаз, механическое разделение затруднено малым размером кристаллов) в соотношении 3 : 7, по данным РФА (рис. 3.40).

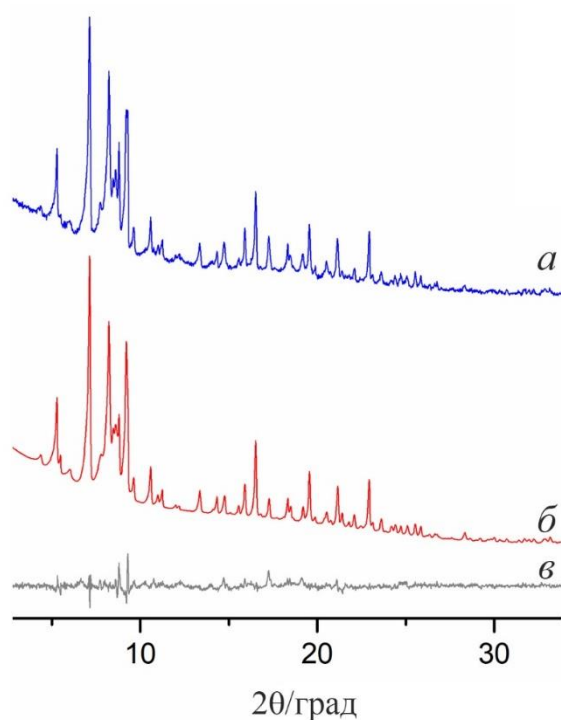


Рисунок 3.40 - Порошковая дифрактограмма смеси комплексов **20** и **21** (*a* - экспериментальная и *б* - теоретическая линии; *в* - их разность).

По данным РСА полученные комплексы **20** и **21** (рис. 3.41, 3.42) кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственные группы $P2_1/n$ и $C2/m$, соответственно) в виде кристаллосольватов с двумя молекулами пивалиновой кислоты для **20** и двумя молекулами толуола для **21**. (Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в [doi: 10.1016/j.mencom.2020.05]). В комплексе **20** сольватные молекулы HPrv связаны с молекулой комплекса водородными связями ($\text{O}\dots\text{O}$ 2.594(8)–2.601(7) Å, OHO 166.9(4)–176.5(4)°), в **21** молекулы толуола участвуют в образовании слабых межмолекулярных взаимодействий (рис. 3.44, 3.45).

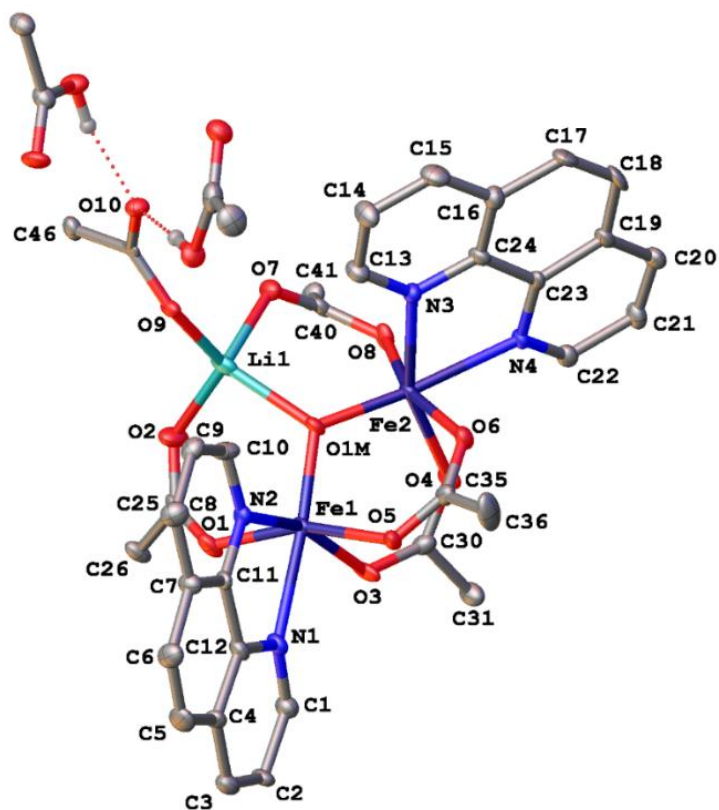


Рисунок 3.41 - Общий вид комплекса **20** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). (Атомы водорода (за исключением принадлежащих ОН-группам сольватных молекул пивалиновой кислоты) и трет-бутильные группы не показаны для ясности).

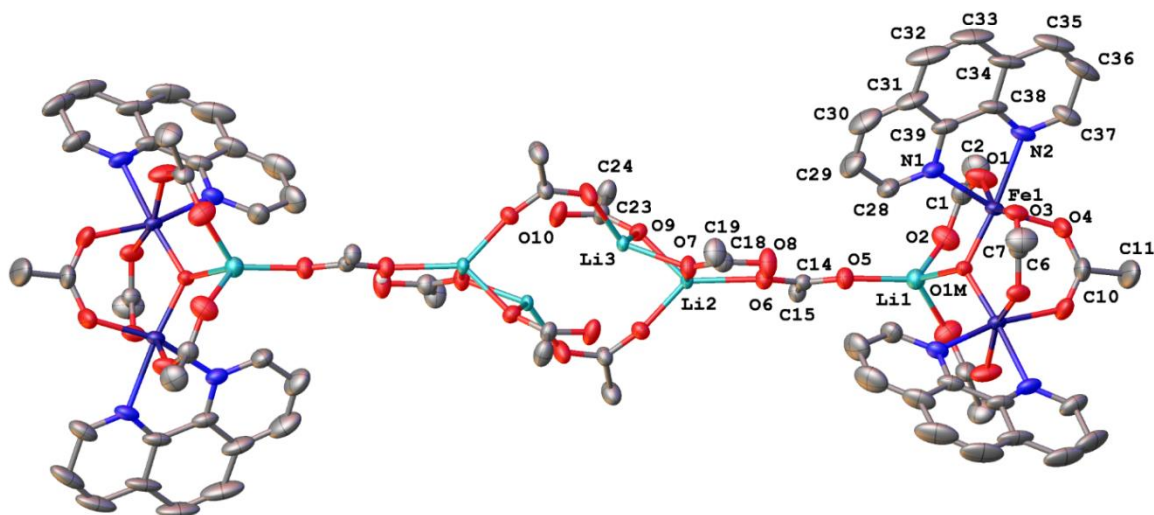


Рисунок 3.42 - Общий вид комплекса **21** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). (Названия атомов приведены только для симметрически-независимой части элементарной ячейки, в которой молекула комплекса занимает частное положение: плоскость, пересекающую мостиковый пивалат-анион, и ось второго порядка, проходящую между двумя ионами Li(3)).

В обоих комплексах металлоостов представляет собой фрагмент $\{\text{Fe}_2\text{LiO}\}$, в котором ионы лития(I) и железа(III) связаны между собой посредством μ_3 -мостиковой оксо-группой. (основные длины связей представлены в табл. 3.14).

Таблица 3.14 - Основные длины связей (Å) в **20** и **21**.

	20	21
Fe–O(μ_3 -O)	1.804(4)–1.821(4)	1.821(2)
Fe–O(Piv)	1.973(6)–2.076(6)	1.961(4)–2.057(4)
Fe–N	2.154(7)–2.233(6)	2.181(4)–2.224(4)
Li–O(μ_3 -O)	2.02(2)–2.03(2)	2.054(12)
Li–O(Piv- мостиковый)	1.86(2)–1.944(14)	1.89(4)–1.981(11)
Li–O(Piv- терминальный)	1.867(13)–1.884(12)	-
Li–O(Piv- центральный)	-	1.867(10)–2.090(11)

Координационное окружение ионов железа(III) в комплексах **20** и **21**, образованное тремя мостиковыми пивалат-анионами, центральным O^{2-} и одним фенантролиновым лигандом, представляет собой искаженный октаэдр (FeO_4N_2). Ион лития имеет искаженное тетраэдрическое окружение LiO_4 , оно состоит из двух мостиковых пивалат-анионов, центрального O^{2-} и пивалат-аниона, занимающего терминальное положение в **20** и связывающего металлоостов $\{\text{Fe}_2\text{LiO}\}$ с центральным $\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}$ фрагментом. Центральный анион O^{2-} выступает из плоскости FeLiFe на 0.257(6) и 0.287(6) Å в двух симметрически-независимых молекулах комплекса **20**. В **21** соответствующая величина достигает 0.359(5) Å. Интересно отметить, что в комплексе **20** (табл. 3.14) за счет присутствия центрального гомометаллического тетраядерного Li-фрагмента, через который происходит

связывание двух гетерофрагментов, происходит «растяжение» связи Li– μ_3 -O и Li–O(Piv-мостиковый) на 0.03 / 0.04 Å, соответственно.

В кристалле **20** молекулы комплекса образуют бесконечные цепи за счет стекинг-взаимодействий между фенантролиновыми лигандами; соответствующие расстояния и углы между их среднеквадратичными плоскостями лежат в диапазоне 3.489(7)–3.562(7) Å и 1.40(10)–4.47(9)° (Рис. 43).

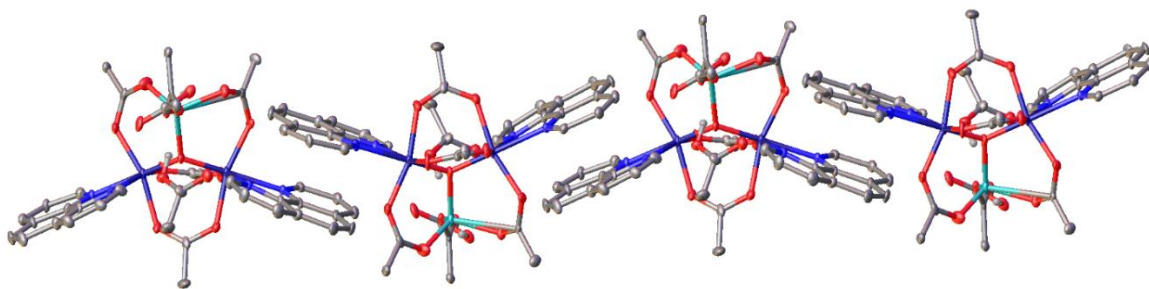


Рисунок 3.43 - Фрагмент бесконечной цепи, образованной молекулами комплекса в кристалле **20** за счет стекинг-взаимодействий между фенантролиновыми лигандами.

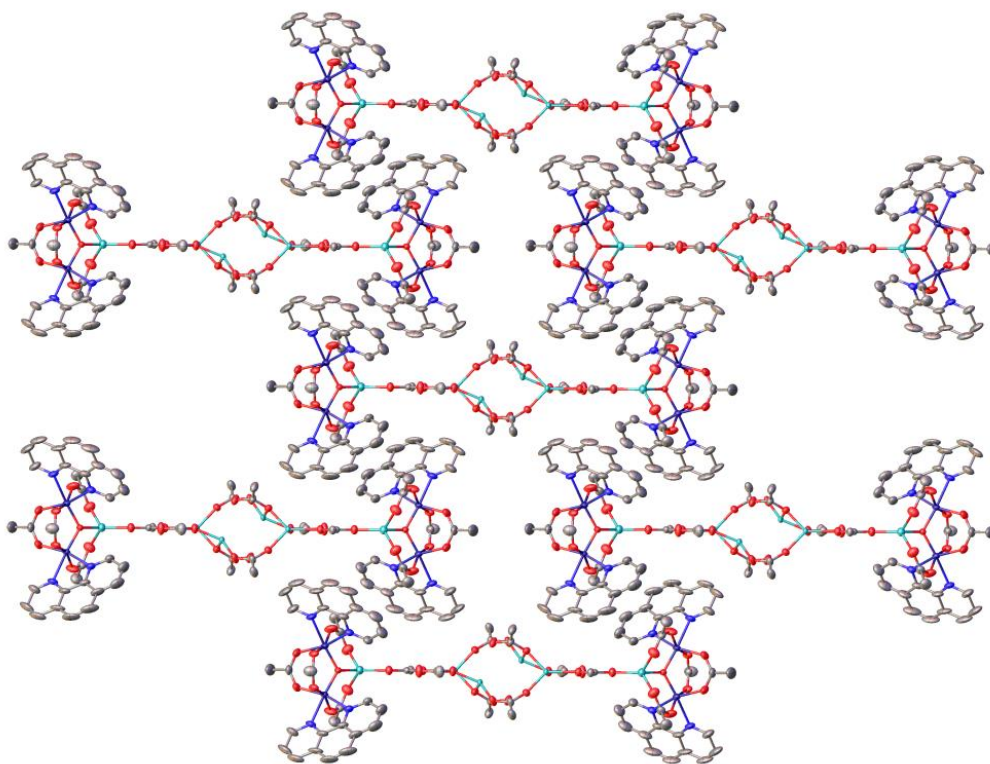


Рисунок 3.44 - Фрагмент бесконечного слоя, образованного молекулами комплекса в кристалле **21** за счет стекинг-взаимодействий между фенантролиновыми лигандами.

В кристалле **21** аналогичные стекинг-взаимодействия с расстояниями 3.301(9) Å и углами 0.000(3)° между плоскостями фенантролинов связывают молекулы комплекса в бесконечные слои (рис. 3.44).

Методом Мёссбауэровской спектроскопии были исследованы степени окисления и спиновое состояние ионов железа в кристаллическом образце, представляющем смесь комплексов **20** и **21**, в соотношении 3 : 7 по данным РФА. Спектр Мёссбауэра при комнатной температуре в нулевом магнитном поле представляет собой два дублета (рис. 3.45).

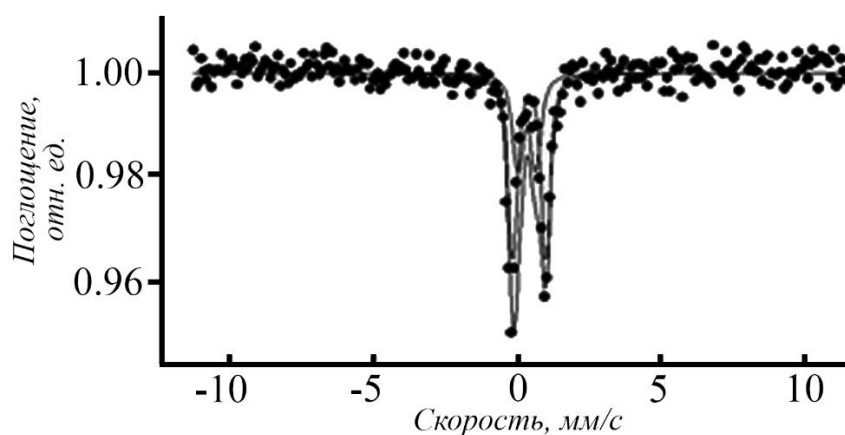


Рисунок 3.45 - Спектр Мёссбауэра **20** и **21** ($T = 300$ К).

Значения изомерных сдвигов ($\delta = 0.43; 0.34$) и квадрупольных расщеплений ($\Delta = 1.20; 0.68$) для **20** и **21**, соответственно, в Мёссбауэровских спектрах поликристаллического образца позволяет сделать вывод о наличии только высокоспиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода, что согласуется с рентгеноструктурными данными. Как следует из данных экспериментального спектра, в образце присутствует два типа структурно-неэквивалентных атомов железа(III) с соотношением 62% : 38% (что, собственно, подтверждается результатами РСА и РФА) (рис. 3.45).

Таким образом получен новый тип трехъядерного фрагмента $\{\text{Fe}_2\text{Li}(\mu_3\text{-O})\}$, аналога трехъядерного фрагмента $\{\text{M}_3\text{O}\}$, впервые описанного Вейнландом в 1908 г. [235], который может быть интересен для получения новых координационных соединений, в том числе полимеров, за счет

связывания поликарбонowymi кислотами. Движущей силой, генерирующей фрагмент $\{Fe_2Li(\mu_3-O)\}$, в данном случае является хелатирующий лиганд 1,10-phen (в отсутствии такового образуется тетраэдрический фрагмент $\{Fe_3Li(\mu_4-O)\}$). Комплекс **21** представляет собой предшественник комплекса **20** в котором нейтральные фрагменты $\{Fe_2LiO(Piv)_5(phen)_2\}$ связаны тетраядерным фрагментом $\{Li_4(Piv)_4(HPiv)_2\}$.

3.4 Примеры O- и N-координации к гомометаллическому $\{Fe_3OPiv_6\}$ -фрагменту

Используя твердофазный термолиз (140 °C) трехъядерного базового комплекса $[Fe_3(O)(Piv)_6(HPiv)_3] \cdot Piv$ и последующую кристаллизацию из раствора ТГФ/EtOH (1:1) возможно получить разнолигандный комплекс $[Fe_3O(Piv)_6(THF)(OH)(EtOH)] \cdot THF$ (**22**), в котором к атомам железа(III) (помимо хелатно-связанных шести остатков Piv⁻) координируются 3 разных лиганда – молекулы этанола, ТГФ и ОН (рис. 3.46а).

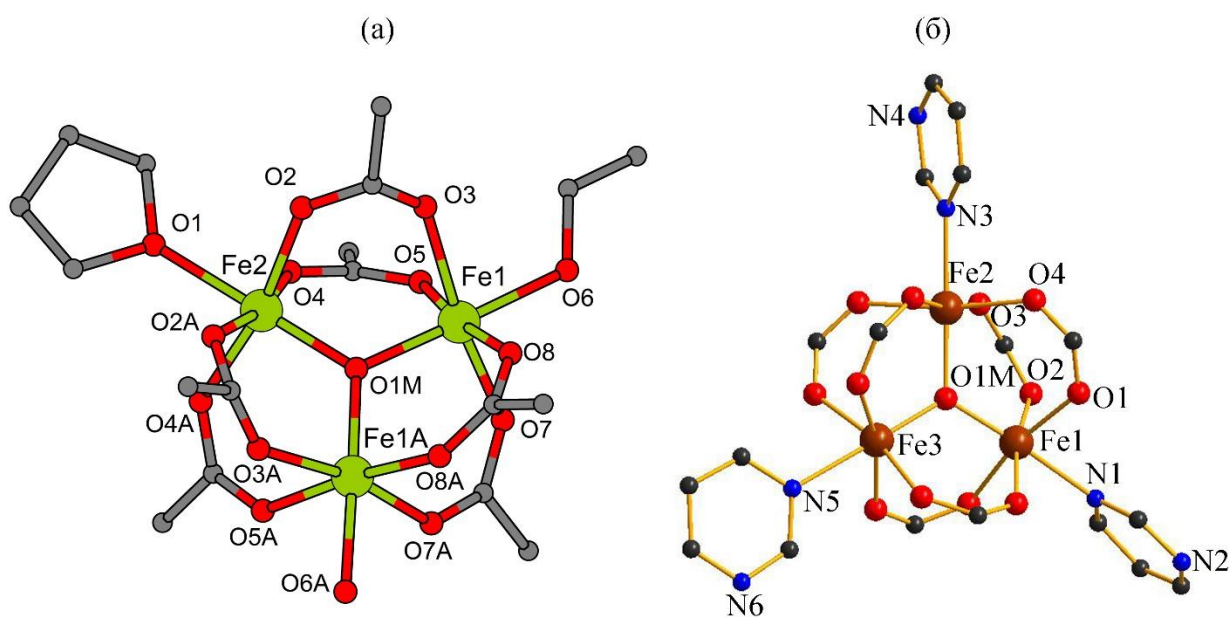


Рисунок 3.46 - Общий вид комплексов **22** (а) и **23** (б). (Здесь и далее атомы водорода H(C) для ясности удалены, неводородные атомы показаны в виде тепловых эллипсоидов с вероятностью 10%, H-связи нарисованы как пунктирные линии; в (б) ⁴Vu-фрагменты опущены для ясности).

С другой стороны, введение N-донорного лиганда пиримидина заселяет вакантные места у трех атомов железа, завершая октаэдрическую конфигурацию атомами азота $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{pym})_3]$ (**23**) (рис. 3.46б) (Кристаллографические данные и параметры эксперимента для **22** и **23** приведены в Приложении А7). Основные длины связей в комплексах **22** и **23** представлены в табл. 3.15).

Таблица 3.15 - Основные длины связей (Å) в **22** и **23**.

	22	23
Fe–O(μ_3 -O)	1.864(8); 1.925(4)	1.854(3)–1.963(3)
Fe–O(Piv)	1.958(3)–2.004(8)	2.016(4)–2.092(4)
Fe–O(ТГФ)	2.112(1)	
Fe–O(H ₂ O)	2.048(7)	
Fe–O(EtOH)	2.048(7)	
Fe–N		2.164(4)–2.239(4)
Fe...Fe	3.286(2); 3.324(2)	3.222(2)–3.305(2)

Комплекс **22** кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе *Pnma*. Нетривиальность комплекса обусловлена тем, что к трем атомам железа(III), образующих $\mu^3\text{O}$ -металлооксидный остов, координируются 3 разные молекулы ко-лиганда – ТНФ, EtOH и H₂O (Такой вид гетеролептической координации к Fe³⁺ встречается впервые). Каждый атом железа находится в октаэдрическом окружении O²⁻ - остатков Piv⁻, молекулы воды, ТНФ и этанола (с которым скоординирована ещё одна молекула воды с помощью водородной связи (ОНО 144 (2) °, О...О 2.68 (6) Å). Молекула воды, координированная к иону железа, так же образует водородные связи с двумя кислородными атомами разных Piv⁻-анионов (ОНО 129.1 (5), 139.1 °, О...О 2.752 (11), 2.791 (11) Å). Таким образом, за счет водородных связей формируется 1D-полимерная структура (подобный тип организации встречался в гетерометаллическом комплексе $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Et}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Вокруг трёх атомов железа, образуя

октаэдрическое окружение, координируются шесть Piv⁻, по одной молекуле воды, тетрагидрофурана и этилового спирта, с которым скоординирована ещё одна молекула воды, с помощью водородной связи (ОНО 144(2)°, О...О 2.68(6) Å). Молекула воды, координированная к иону железа, так же образует водородные связи с двумя кислородными атомами разных остатков пивалиновых кислот (ОНО 129.1(5), 139.1°, О...О 2.752(11), 2.791(11) Å).

3.5 Выводы к главе 3.

1. Показано, что твердофазный термолиз, используемый после получения комплексов $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ (M = Ni, Mn, Co и т.д.) классическими растворными методами, позволяет генерировать активные функциональные блоки $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{O})(\text{Piv})_6]^+$ (базовые фрагменты) путем создания координационного дефицита на металлоцентрах.

2. Установлено, что в химических реакциях базовые фрагменты способны к различным перегруппировкам, в том числе при участии N-донорных лигандов, с формированием молекулярных комплексов от *трех-* до *додекаядерных* мотивов, включая циклические системы («Ferric wheel»).

3. Варьирование атмосферы термического процесса (аргон или воздух) для металлов, склонных к изменению степеней окисления (Mn и Co), приводит к формированию различных металлооксидных фрагментов – в инертной атмосфере не происходит изменения электронного состояния металлоцентров $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{HPiv})_4]$ (**5**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Et}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**), в то время как в воздушной атмосфере наблюдается окисление ионов марганца и кобальта до +3 - $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{HPiv})_2]$ (**6**), $[\text{Fe}_8\text{Co}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{Piv})_{16}]$ (**8**).

4. На основании экспериментальных магнитных данных и DFT-расчетов показана корреляция между типом металлооксидного мотива и параметром обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Так в полученных металлооксидных фрагментах в комплексах $[\text{Fe}_4\text{Zn}_3(\text{O})_3(\text{Piv})_{12}(\text{H}_2\text{O})]$ (**3**) ($J = -27; -30 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ ($J = -$

40; -46; -80 cm⁻¹) (**12**), наблюдаются более эффективные антиферромагнитные взаимодействия чем в случае с [Fe₂Zn₄O₂(Piv)₁₀] (**2**) ($J = -3$ cm⁻¹), [Fe₂Ni₂(OH)₂(Piv)₈(phen)₂] (**13**) ($J = -6; -7; -9$ cm⁻¹), где обменные взаимодействия реализуются через оксо-мостики. Соединения [Fe₂^{III}Co^{II}O(Piv)₆(Pym)₃] (**9**) ($\Delta E/K_B = 10$ K), [Fe₂^{III}Co^{II}O(Piv)₆(H₂O)(phen)] (**10**) ($\Delta E/K_B = 43$ K) проявляют свойства молекулярных магнетиков.

5. Найден новый тип структурной организации молекулярных колес «Ferric wheel» [Fe₈(Piv)₁₆(OH)₈(Cd(Piv)₂)] (**16**), который отличается от известных восьмиядерных тем, что ион двухвалентного металла (Cd(II)) не встраивается в систему цикла (как это наблюдается для всех двухвалентных металлов), а несимметрично инкапсулирован в полости колеса в виде объемного фрагмента {Cd(Piv)₂}, связанного с Fe₈-циклическим каркасом за счет ковалентных связей Cd–O, который входит в состав мостиковых гидроксо-групп, связывающих атомы железа.

6. Показано, что комплекс [Fe₃(O)(Piv)₆]⁺, генерированный в результате термолиза (**блок I**), позволяет использовать его в «блочном» методе синтеза с карбоксилатами s-металлов (LiPiv) (**блок II**), результатом которого является формирование комплексов с нетривиальным сочетанием {3d–1s} атомов - [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(H₂O)₂] (**19**) и [{Li₄(Piv)₄(HPiv)₂}{Fe₂LiO(Piv)₅(phen)₂}₂] (**21**), в котором фрагменты {Fe₂LiO(Piv)₅(phen)₂} связаны тетраядерным {Li₄(Piv)₄(HPiv)₂}. Этот же блок [Fe₃(O)(Piv)₆]⁺ при взаимодействии с AgNO₃ обеспечивает формирование редкого сочетания металлов {3d–1d}.

7. Результаты спектроскопии Мессбауэра (значения изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ)) для большинства гетероядерных комплексов железа(III) {Fe–M} (M = Ni, Co, Zn, Cd, Li) позволяют сделать вывод о наличии исключительно высокоспиновых ионов Fe³⁺ в октаэдрическом окружении атомов O или N в составе соединений.

8. Исследование термических свойств гетероядерных комплексов Fe(III) позволило выявить наиболее термостабильные комплексы, характер деструкционных процессов, выделить и проанализировать финальные

продукты. В целом большинство исследованных гетероядерных комплексов железа(III) характеризуются термостабильностью до 200 °С и выше. Например, $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**19**) стабилен до 225 °С, $[\text{Fe}_2\text{Zn}_4\text{O}(\text{Piv})_6]$ (**2**) – до 241 °С, а циклический кластер $\{\text{Fe}_8\text{Cd}\}$ (**16**) – до 250°С; однако есть и нестабильные, например $[\text{Fe}_4\text{Zn}_3(\text{O})_3(\text{Piv})_{12}(\text{H}_2\text{O})]$ ·(**3**), деструкция которого начинается уже при 60 °С. Разрушение карбоксилатной части характеризуется образованием различных низкомолекулярных углерод-содержащих соединений (CH_2O , C_4H_8 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ и др.) и лежит в интервале 300 – 450 °С. Финальные продукты термолиза соответствуют формированию сложных оксидов.

Глава 4. Особенности синтеза гомо- и гетероядерных соединений с первичными аминами (dap, dab, dabn)

4.1 Гетероядерные молекулы с фрагментами $\{Co^{3+}-Li\}$ и $\{Co^{3+}-Cd\}$

Многочисленные результаты по синтезу и исследованию устойчивых молекулярных гетерометаллических карбоксилатных комплексов и установление факта сохранения исходного металлоостова при синтезе из них каркасных координационных полимеров показали несомненную перспективность поиска и исследования новых гетерометаллических систем [236-246]. В качестве стартового объекта исследования привлекают внимание карбоксилатные комплексы кобальта(III), которые легко получают при взаимодействии дивалата кобальта(II) с первичными аминами в присутствии кислорода воздуха. В отличие от карбоксилатных комплексов Fe(III) и Mn(III) [245, 247, 248] достаточно просто получить комплексы Co(III), в которых отсутствуют мостиковые анионы O^{2-} , что в свою очередь предполагает возможность получения гетерометаллических соединений по тем же методикам, что и комплексы 3d-металлов в степени окисления +2. Кроме того, перспективность получения Li-Co комплексов обусловлена существованием устойчивых тетраядерных соединений $[Li_2M_2(Piv)_6L_2]$ (M = Co, Zn) и металлоорганических каркасных полимеров (МОКП / MOF) на их основе [249-251]. Поиск исходных комплексов для синтеза Li(I)-Co(III) МОКП представляет собой актуальную задачу для расширения круга новых типов каркасов с определёнными функциональными свойствами.

Взаимодействие $[Co(OH)_n(O)(Piv)_{2-n}]_x$ (**24a**, [306]) с 1,3-диаминопропаном (dap) и пивалатами Cd(II) и Li(I) получены гетероядерные комплексы – молекулярный $[CdCo(dap)_2(Piv)_5]$ (**24**) и полимерный $[LiCo(dap)_2(Piv)_4]_n$ (**25**) (Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении А8 и doi:10.1134/S0132344X19110057. По данным PCA **24** представляет кристаллосольват с бензолом в соотношении 1:1; ион кобальта(III) имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное

двумя хелатными пропандиаминами и двумя пивалат-анионами (с близкими расстояниями Co-N и Co-O4; табл. 4.1), один из которых становится мостиковым, связывая ионы Co(III) и Cd(II). Внешнесферный пивалатный анион связывается хелатно с ионом кадмия(II) и формирует вокруг него искаженную одношапочную тригональную призму (рис. 4.1).

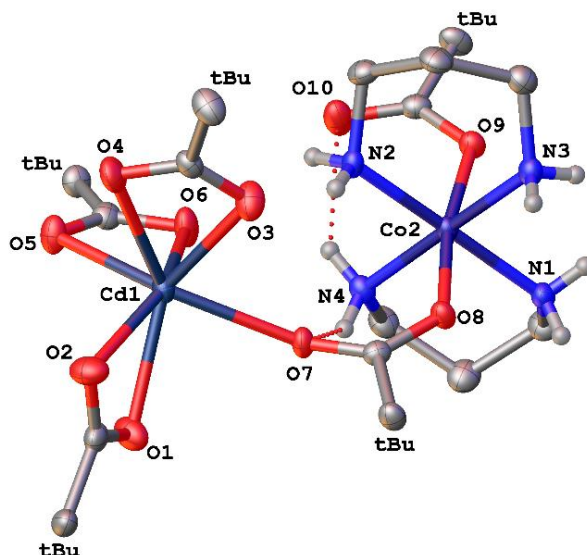


Рисунок 4.1 - Строение комплекса $[\text{CdCo}(\text{dap})_2\text{Piv}_5]$ (**24**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода за исключением принадлежащих NH_2 -группам лигандов и сольватная молекула бензола не показаны для ясности; tBu отвечают трет-бутильным группам пивалат-анионов.

При этом две из четырех NH_2 групп пропандиаминовых лигандов образуют внутримолекулярные водородные связи с терминальным, мостиковым и двумя хелатными пивалат-анионами ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.848(4)–3.057(5) Å, NHO 123.0(4)–152.5(3)°). Другие две NH_2 группы связаны с пивалат-анионами, координированными к иону кадмия(II) в соседней молекуле комплекса ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.874(5)–2.964(7) Å, NHO 139.5(6)–156.9(3)°), с образованием водородно-связанной бесконечной цепи.

В полимерном комплексе **25** $[\text{LiCo}(\text{dap})_2(\text{Piv})_4]_n$ координационное окружение иона кобальта(III) также остается неизменным (табл. 4.1). Ионы кобальта и лития связываются через карбоксилатные мостики, формируя тем самым 1D координационный полимер (рис. 4.2). В кристалле такие цепочки

связаны только слабыми взаимодействиями, а не водородными связями с участием N(2)H₂ группы, которые не образуются, по-видимому, из-за экранирования соответствующих атомов водорода объемными трет-бутильными заместителями Piv⁻.

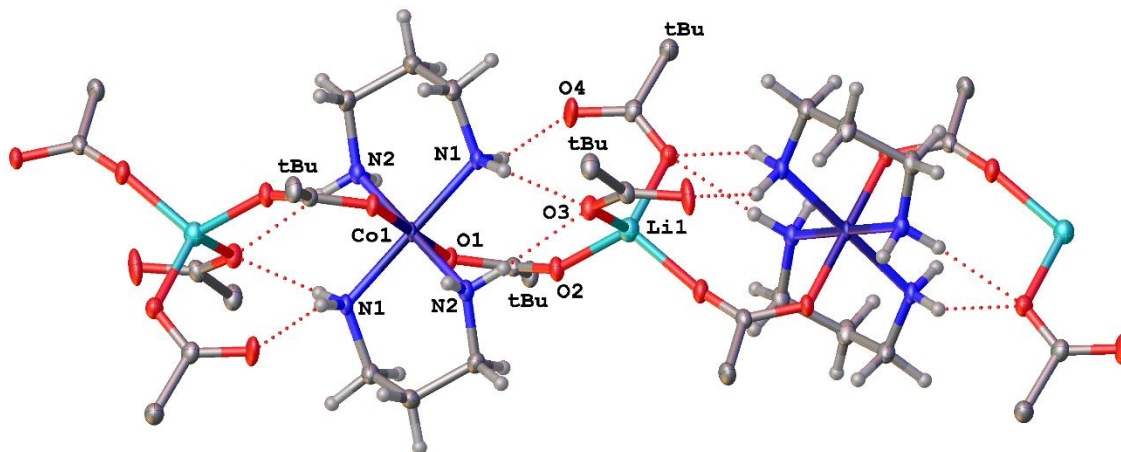


Рисунок 4.2 - Структура 1D координационного полимера [LiCo(dap)₂(Piv)₄]_n (**25**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода за исключением принадлежащих NH₂ группам лигандов не показаны для ясности; tBu отвечают трет-бутильным группам пивалат-анионов. Ион кобальта(II) в кристалле занимает частное положение, центр инверсии.

Таблица 4.1 - Основные длины связей (d) в структурах **24** и **25**

24		25	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–O(1)	2.336(3)	Li(1)–O(2)	1.903(4)
Cd(2)–O(2)	2.354(3)	Li(1)–O(3)	1.967(3)
Cd(3)–O(3)	2.342(3)	Co(1)–O(1)	1.906(1)
Cd(1)–O(4)	2.510(2)	Co(1)–N(1)	1.975(2)
Cd(1)–O(5)	2.378(3)	Co(1)–N(2)	1.984(3)
Cd(1)–O(6)	2.348(2)		
Cd(2)–O(7)	2.382(3)		
Co(2)–O(8)	1.930(2)		
Co(2)–O(9)	1.896(2)		
Co(2)–N(1)	1.964(3)		
Co(2)–N(2)	1.962(3)		
Co(2)–N(3)	1.972(5)		
Co(2)–N(5)	1.977(5)		

Степень окисления кобальта была подтверждена методом РФЭС в исходном соединении $[\text{Co}(\text{dap})_2(\text{Piv})_2] \cdot \text{Piv}$ и гетерометаллическом комплексе **23**. Как правило, при переходе от состояния с меньшей валентностью к состоянию с большей энергия связи ($E_{\text{св}}$) основного уровня возрастает. Но в ряде соединений кобальта, высокоспиновые состояния Co^{II} имеют большие значения $E_{\text{св}}$, чем низкоспиновые Co^{III} [253]. В случае кобальта спин-орбитальное расщепление (ΔE) линии $\text{Co}2p$ более информативно. ΔE представляет собой разницу в $E_{\text{св}}$ между энергиями связи линий $\text{Co}2p_{1/2}$ и $\text{Co}2p_{3/2}$. Результаты исследования приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Характеристики рентгено-фотоэлектронных спектров **24** и **24a**

	24	24a
T, K	-77	273
Линии	Энергия связи, эВ	
$\text{Co}2p_{3/2}$	781.4 ($\Delta E^* = 14.9$)	781,4 ($\Delta E = 14.8$)
$\text{C}1s$	285.0	285.0 (C–H)
	286.0	286.0 (C–N)
	288.0	288.3 (-OCO-)
$\text{O}1s$	531.4	531.5 (-OCO-)
	-	532.6 (следы)
$\text{N}1s$	400.0	400.0(-NH ₂)
$\text{Cd}3d_{5/2}$	-	405.5

*спин-орбитальное расщепление $\text{Co}2p_{1/2}$ - $\text{Co}2p_{3/2}$

РФЭ-спектры линии кобальта $\text{Co}2p$ для образцов **24** и **24a**, полученные при температуре жидкого азота (-77 К), представлены на рис. 4.3.

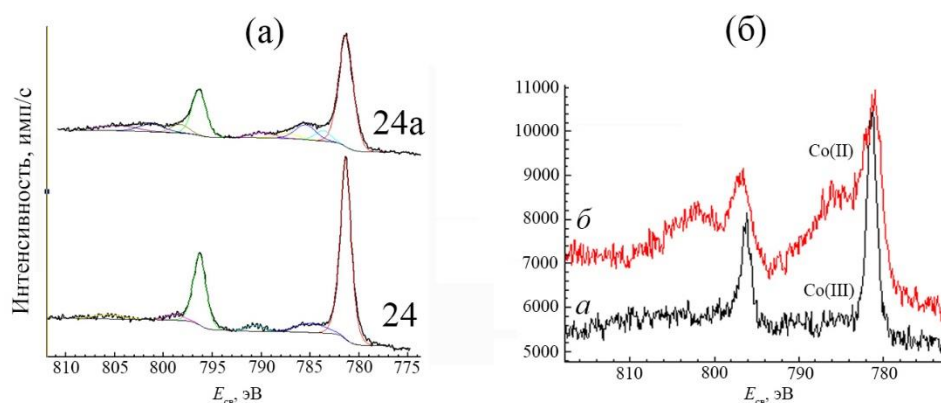


Рисунок 4.3 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры линии Co2p: (а) **24a** и **24** (-77 К); (б) **24** (273 К; *a* – в начале эксперимента, *б* – в конце).

Спектр линии Co2p_{3/2} этих комплексов представляет собой довольно узкую линию со слабой сателлитной составляющей и с ΔE равными 14.9 эВ и 14.8 эВ (табл. 4.2), что соответствует Co^{III}. Согласно теоретическим расчетам [254], спин-орбитальное расщепление увеличивается в зависимости от числа неспаренных 3d-электронов. Следует отметить тот факт, что для образца **24a** при комнатной температуре первые сканы зафиксировали одно состояние кобальта в степени окисления Co⁺³, спектр которого полностью идентичен спектру комплекса **24**, полученного при -77 К. В конце съемки под действием рентгеновского излучения произошло частичное восстановление кобальта до состояния Co^{II} (рис. 4.3б). Неустойчивость **24** к рентгеновскому излучению может быть связана со структурными параметрами этого комплекса. Известно, что переход в низкоспиновое состояние сопровождается подавлением сателлитов в спектрах 3d-металлов, что указывает на уменьшение ионности связи металл-лиганд [255]. Структура РФЭ-спектра линии Co2p комплексов **24** и **24a** (рис. 4.3а) имеют слабую сателлитную составляющую, что свидетельствует о диамагнитном состоянии кобальта. Это означает, что заселенность 3d-подоболочки равна 6. Единственным объяснением отсутствия спина на атомах кобальта в такой конфигурации является отнесение комплексов к комплексам с лигандами сильного поля. В этом случае шесть 3d-электронов занимают трехкратно вырожденный уровень 3d(t_{2g}), при этом

проигрыш в энергии за счет антипараллельной ориентации спинов компенсируется понижением энергии t_{2g} уровня в поле лигандов. Известно [256], что в ряду 3d-металлов именно атомы кобальта Co^{III} с наибольшей вероятностью образуют диамагнитные соединения типа комплексов с лигандами сильного поля. Таким образом, по результатам анализа РФЭ-спектров линии $Co2p$ комплексов **24a** и **24** идентифицированы как комплексы сильного поля с Co^{III} в диамагнитном состоянии.

Термическое поведение комплексов **24** и **25** было исследовано методом СТА в атмосфере аргона (с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК) до 450 °С. Различная природа гетероатомов, входящих в состав комплексов, а также разный способ структурной организации (**24** – молекулярного строения; **25** – полимер) обусловила принципиально различный характер протекания термического разложения (рис. 4.4). Комплекс **24** устойчив до 125 °С. На кривой ТГ (рис. 4.4a) можно выделить следующие стадии термоллиза (табл. 4.3): первая протекает в диапазоне 125–206 °С и включает два небольших эндоэффекта на кривой ДСК (рис. 4.4б) с экстремумами 167 °С и 196 °С. Два близких эндоэффекта соответствуют десорбции двух молекул 1,3-диаминопропана с выделением двух молекул N_2 ($m_{теор/эксп} = 6.2/6.3 \%$).

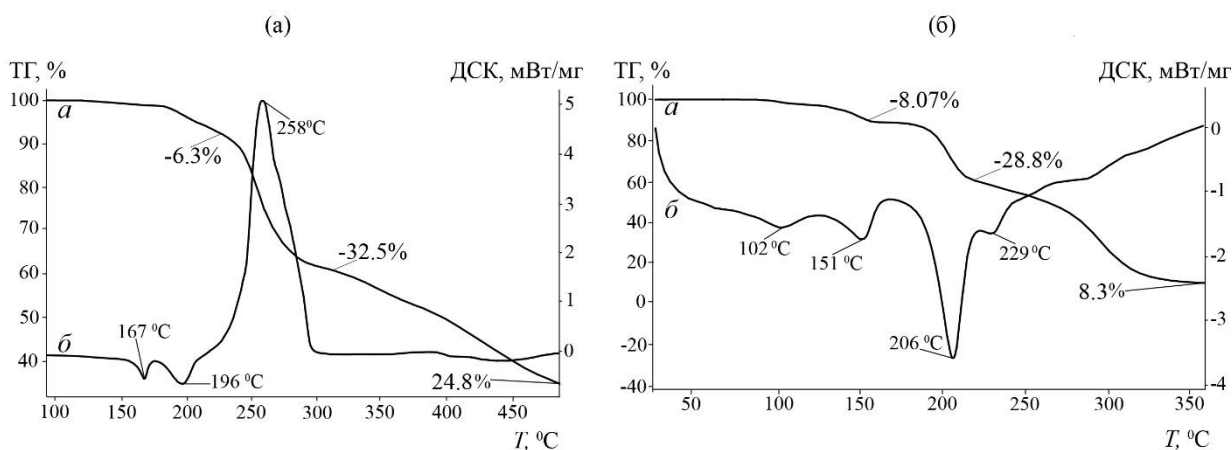


Рисунок 4.4 - Кривые ТГ (a) и ДСК (б) для комплексов **24** (a) и **25** (б).

За разрушением азотсодержащего фрагмента следует этап деструкции $\{Cd(Piv)_3\}$ (о том, что первым протекает процесс разрушения азотсодержащего фрагмента свидетельствует энергия диссоциации связей

$E_{\text{дисс.}}(\text{N}-\text{C})$ 70 ккал/моль; $(\text{O}-\text{C})$ 84 ккал/моль [257]). Данная стадия на кривой ДСК (рис. 4.4б) характеризуется высокоинтенсивным экзотермическим пиком (экстремум 258°C), соответствующий возгонке газообразных продуктов термоллиза фрагмента $\{\text{Cd}(\text{Piv})_3\}$ ($m_{\text{теор/эксп}} = 33.5/32.3\%$). (Термолиз индивидуального комплекса $[\text{Cd}(\text{Piv})_2]_n$ (табл. 4.3) так же показывает, что термическое разложение сопровождается высокоинтенсивным экзотермическим пиком с экстремумом при 412 °C). Потеря массы на кривой ТГ для **25** (рис. 4.4а) в интервале 206-389 °C соответствует постепенной деструкции пивалатной части.

Таблица 4.3 - Данные СТА для комплексов **24** и **25** (Ar).

Комплекс	Этап / ΔT , °C	Δm (ТГ), %	$T_{\text{эндо/экзо}}$, °C	$m_{\text{фин}}$, %
24	1 (125 – 206)	6.3	167/196±0.7	24.8
	2 (206 – 295)	32.5	258±0.7	
	3 (295 – 500)	36.4		
25	1 (89 – 117)	3.5	102±0.7	8.3
	2 (117 – 161)	8.1	151±0.7,	
	3 (161 – 216)	28.8	206 ±0.7 229±0.7	
	4(216 – 400)	50.8		
$[\text{Cd}(\text{Piv})_2]_n$ 24a	1 (55 – 104)	8.0	95±0.7	19.8
	2 (104 – 172)	6.9	162±0.7	
	3 (172 – 415)	64.95	348±0.7(плав.) 412±0.7	

В отличие от **24** комплекс **25** менее термостабилен и деструкционные процессы начинаются уже с 89 °C (рис. 4.4б, табл. 4.3). Первый этап соответствует разрушению диаминопропана с выделением двух молекул азота ($m_{\text{теор/эксп}} = 8.04/8.07\%$). Температурные данные этого процесса в **25** несколько сдвинуты в низкотемпературную область по сравнению с **24** (табл. 4.3). Четко выраженный на кривой ТГ этап потери массы в 28.8% соответствует удалению двух Piv^- -групп, связанных водородными связями с молекулами DAP ($m_{\text{теор}} = 28.9\%$). Заключительная стадия соответствует деструкции оставшихся органических частей (суммарная потеря массы составила 79.6%; $m_{\text{теор}} =$

79.4%). Финальная масса в 8% свидетельствует о летучести исследованного комплекса (на крышке тигля после эксперимента наблюдаются следы «побежалости» металла). В отличие от **25**, остаточная масса для комплекса **24** составляет 24.8% и соответствует CdCoO_2 ($m_{\text{теор}} = 22.5\%$; небольшое завышение массы связано с зауглероженностью остатка после термолиза в инертной атмосфере). Высокоинтенсивный пик от углерода на энергодисперсионном спектре соответствует материалу подложки (рис. 4.5а-в).

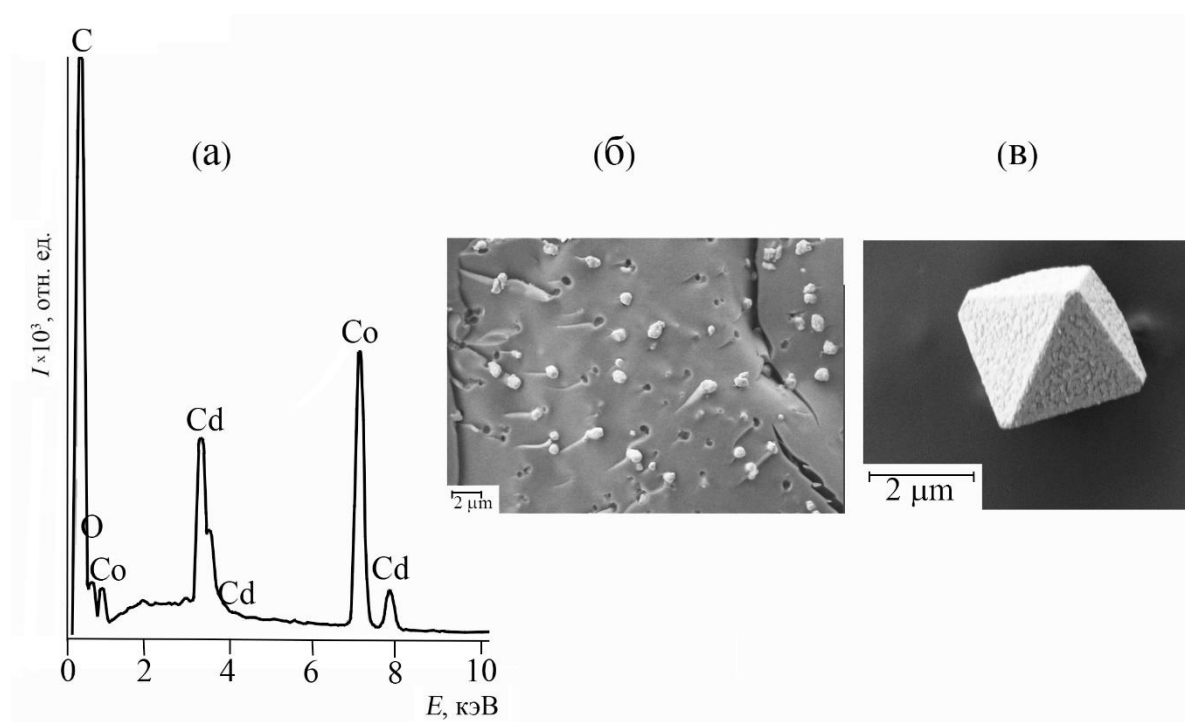


Рисунок 4.5 - Энергодисперсионный спектр (а) и фотографии микроморфологии (б – $\times 10000$ раз; в – $\times 30000$ раз) остатка **24**.

4.2 Гомоядерные молекулы с атомами Co(II) , Zn(II) и Fe(III)

Аминокислоты переходных металлов являются важными соединениями в различных областях применения – синтез новых соединений, красители, биоактивные вещества, катализаторы и многое другое. Развитие координационной химии металлов с органическими аминами началось с этилендиамина (en) – классического хелатирующего лиганда. Склонность к образованию хелатных соединений различными полиаминами эффективно

используется для проведения реакций конденсации с образованием новых органических молекул, определяющих физико-химические свойства комплекса металла. Алифатические диамины в комплексах переходных металлов способны выполнять хелатную (en - >3000, (1,3-диаминопропан (dap) - 182, 1,4-диаминобутан (dab) - 18, 1,5-диаминопентан (dap) - 0, 1,6-диаминогексан (dahx) – 0, 1,7-диаминогептан (dahp) - 0 примеров [CCDC 5.41, 11.2019]), преобладающее большинство - комплексы с en, и около 200 комплексов с dap и dab, по причине меньшей устойчивости хелатного цикла с количеством атомов ≥ 7 . В редких случаях диамины могут выполнять мостиковую функцию (en - 62, dap - 20, dab - 15, dap - 3, dahx - 11, dahp - 0 примеров). Возможность реализации мостиковой функции полиамина можно использовать, например, для получения сложных материалов – гидриды боратов [258-260], ванадаты [261, 262] перспективные в качестве нелинейных оптических материалов, катализаторов и веществ для селективных процессов. Дополнительно влиять на функциональность диамина можно введением различных заместителей (например, для 2,2'-диаминобифенил (dabp) и его производных образуются только хелатные комплексы [263]) или максимально блокировать места в координационной сфере иона металла (например, введением другого хелатирующего лиганда, дианиона пиридин-2,6-дикарбоновая кислота [264], 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин [265] или избытком того же диамина [266-271]).

Химические свойства карбоксилатов 3d-переходных металлов, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, в большинстве реакций с N- и O-донорными лигандами очень похожи, особенно это касается Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} и Zn^{II} . Заметные отличия в свойствах проявляются в поведении Mn^{II} и Fe^{II} в присутствии кислорода и других окислителей. Для окисления Co^{II} обычно требуются более сильные окислители и определенные условия проведения реакций. Поэтому просто в присутствии кислорода воздуха с молекулами координирующих растворителей (H_2O , EtOH, THF, MeCN и др.), третичными алифатическими аминами (NEt_3 , DABCO) и производными пиридина кобальт обычно образует

те же соединений, что и Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} . Однако реакции карбоксилатов кобальта с первичными аминами в присутствии кислорода воздуха сопровождаются окислением атома кобальта с образованием соответствующих аминоккомплексов $\text{Co}(\text{III})$ [272, 273]. Целью данного исследования явился синтез комплексов Zn^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$ и Fe^{3+} с различными по природе первичными аминами, определение их состава и строения, магнитных характеристик (для Co^{3+} - **27**; Fe^{3+} - **30**) и термических свойств для комплексов **26**, **30**.

Взаимодействие $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kpiv и dab ($\text{Zn} : \text{K} : \text{L} = 1 : 2 : 2$) в среде MeCN привело к формированию молекулярного биядерного комплекса $[\text{Zn}_2(\text{piv})_2(\text{dab})_2(\text{Hdab})_2] \cdot 4\text{Piv} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**26**). В аналогичной реакции для $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии кислорода воздуха наблюдалось окисление кобальта(II) до кобальта(III), что часто встречается в реакциях солей кобальта(II) в присутствии алифатических аминов, и образование молекулярного комплекса $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{dab})_2] \cdot \text{Cl}$ (**27**). Замена dab на dabn в реакции с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Kpiv ($\text{Co} : \text{K} : \text{L} = 1 : 2 : 1$) привела к трехъядерному молекулярному комплексу $[\text{Co}_3(\text{OH})(\text{piv})_5(\text{dabn})_2] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**28**). В подобной реакции $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (вместо $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) был выделен мооядерный комплекс $[\text{Zn}(\text{dabn})_2(\text{NO}_3)(\text{MeCN})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**29**). Использование термолизованного продукта $[\text{Fe}_3\text{OPiv}_6]^+$ в реакции с dap привел к формированию тетраядерного комплекса $[\text{Fe}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_8(\text{dap})_2]$ (**30**). [Синтез, кристаллографические данные и параметры эксперимента для **26** - **30** приведены в Приложении А9 и doi:10.1016/j.poly.2020.114764.

Симметричный биядерный комплекс **26** (центр симметрии лежит между атомами Zn1 и Zn1A) кристаллизуется с двумя сольватными молекулами воды и четырьмя сольватными piv^- анионами (рис. 4.6, табл. 4.4).

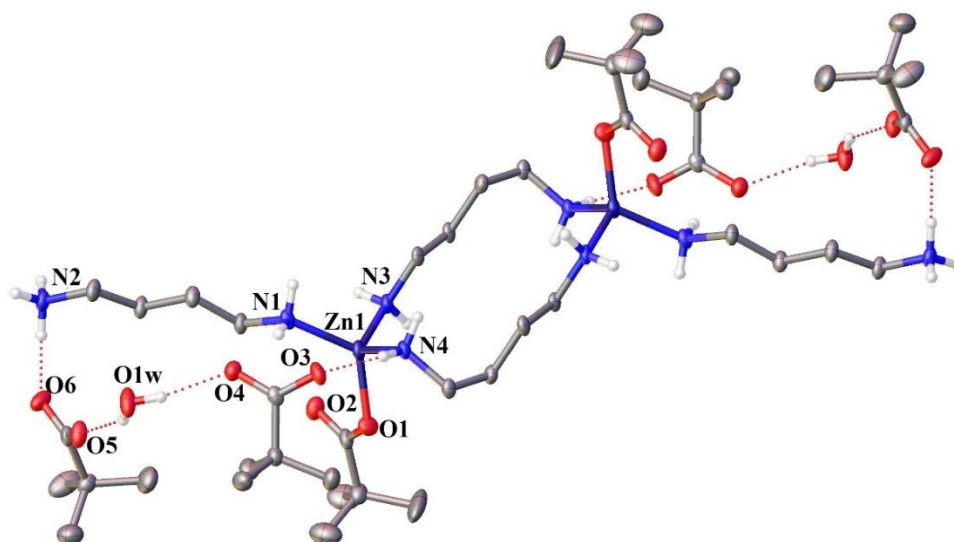


Рисунок 4.6 – Молекулярная структура **26** (эллипсоиды 50% вероятности).

Таблица 4.4 - Основные длины связей (*d*) в структурах **26 - 29**

Bond, Å	26 (Zn)	27 (Co ³⁺)	28 (Co ²⁺)	29 (Zn)
M–N	2.024(3)– 2.058(3)	1.965(3)– 1.976(3)	2.1907(11)– 2.2341(12)	2.150(11)– 2.191(12)
M–O(M)	-	-	1.943(80)– 2.109(72)	-
M–O (Piv)	1.965(2)	1.916(3)– 1.919(3)	2.042(9)– 2.116(9)	2.095(11)

В биядерном дикатионе $[\text{Zn}_2(\text{piv})_2(\mu\text{-dab})_2(\text{Hdab})_2]^{2+}$ атомы металлов связаны двумя мостиковыми молекулами dab монодентатной координации Hdab⁺ (протонирована свободная аминогруппа) и карбоксилат-аниона. Геометрия окружения атома Zn1 (ZnN₃O) соответствует искаженному тетраэдру. Один из внешнесферных карбоксилат-анионов («А») формирует Н-связи с сольватной молекулой воды и тремя NH₃-группами трех фрагментов $[\text{Zn}_2(\text{piv})_2(\mu\text{-dab})_2(\text{Hdab})_2]^{2+}$ (рис. 4.7, табл. 4.5).

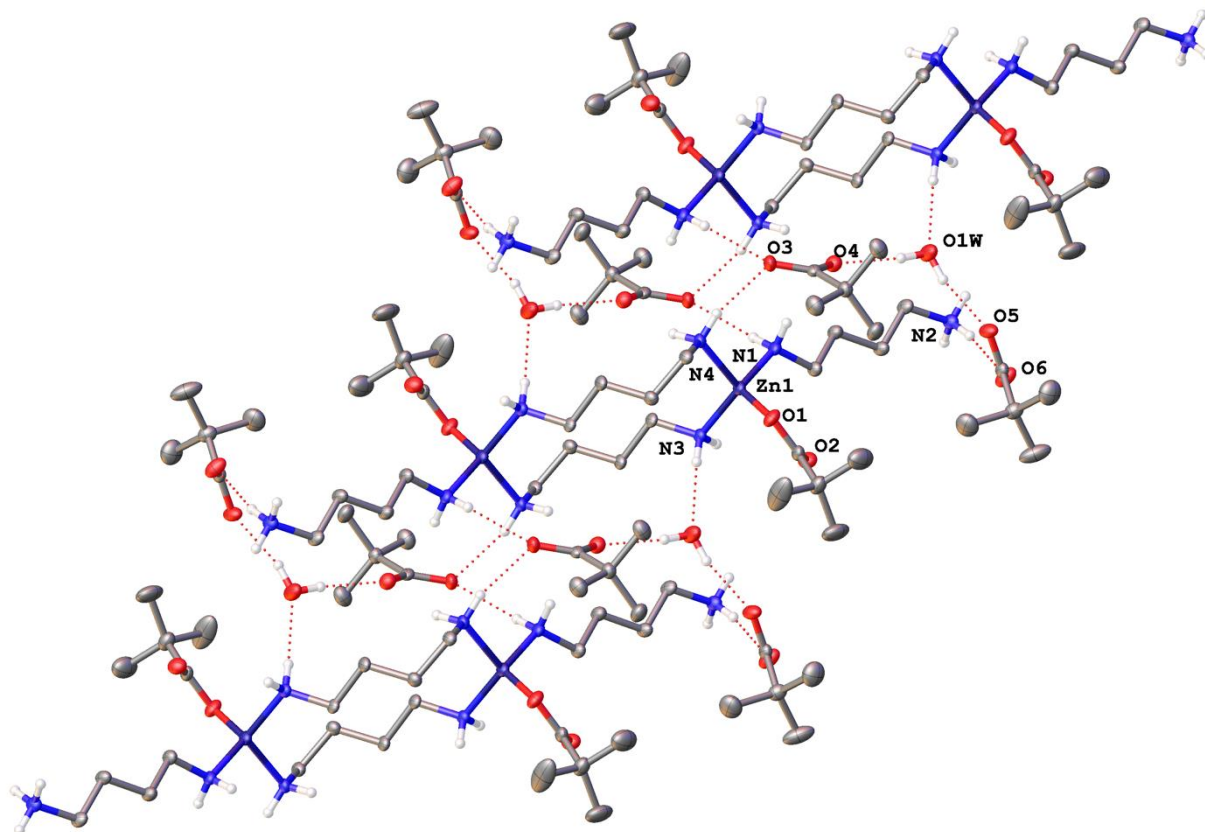


Рисунок 4.7 - Формирование 2D структуры 26

Таблица 4.5 Параметры Н-связей в структуре 26

Н-связь	D – H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D - H...A, °	Коды симметрии
«А»					
O2...H2B-N2	0.89	1.86	2.736(4)	168	1-x,1-y,1-z
O3...H1A-N1	0.89	2.12	2.889(3)	144	1-x,1-y,-z
O3...H4B-N4	0.89	2.06	2.924(4)	163	-x,1-y,-z
O4...H1WA-O1W	0.85	1.94	2.782(4)	169	
O5...H1WB-O1W	0.85	2.09	2.855(3)	150	
O5...H2A-N2	0.89	1.87	2.755(4)	176	2-x,1-y,1-z
O6...H2C-N2	0.89	1.86	2.740(3)	167	
O6...H3A-N3	0.89	2.05	2.915(3)	163	1-x,1-y,1-z
O1W... H3B-N3	0.89	2.12	2.983(4)	162	-1+x,y,z
«В»					
N1...H1A-O2	0.91	1.92	2.767(5)	154	

Продолжение таблицы 4.5					
N4...H4A-O4	0.91	1.93	2.769(4)	153	
C11...H2A-N2	0.91	2.50	3.370(4)	161	1-x,1-y,1-z
C11...H2B-N2	0.91	2.41	3.226(3)	158	-1+x,y,z
C11...H3A-N3	0.91	2.49	2.363(4)	161	1-x,1-y,1-z
C11...H3B-N3	0.91	2.40	3.263(3)	158	-1+x,y,z

Второй внешнесферный карбоксилат-анион («В») формирует Н-связи с сольватной молекулой воды и двумя NH₂-группами двух фрагментов [Zn₂(piv)₂(μ-dab)₂(Hdab)₂]²⁺. Атом кислорода координированного карбоксилат-аниона образует Н-связь с NH₃-группой соседнего фрагмента [Zn₂(piv)₂(μ-dab)₂(Hdab)₂]²⁺. В результате такого межмолекулярного Н-связывания в упаковке **26** формируется 2D слой (рис. 4.7). Основные длины связей и углы между атомами, участвующих в формировании водородных связей представлены в таблице 4.5.

В моноядерном комплексе **27** атом кобальта(III) координирует четыре атома N двух хелатно связанных молекул dab и два атома O двух монодентатно связанных карбоксилат-анионов, формируя октаэдрического окружение, CoN₄O₂ (рис. 4.8; табл. 4.4).

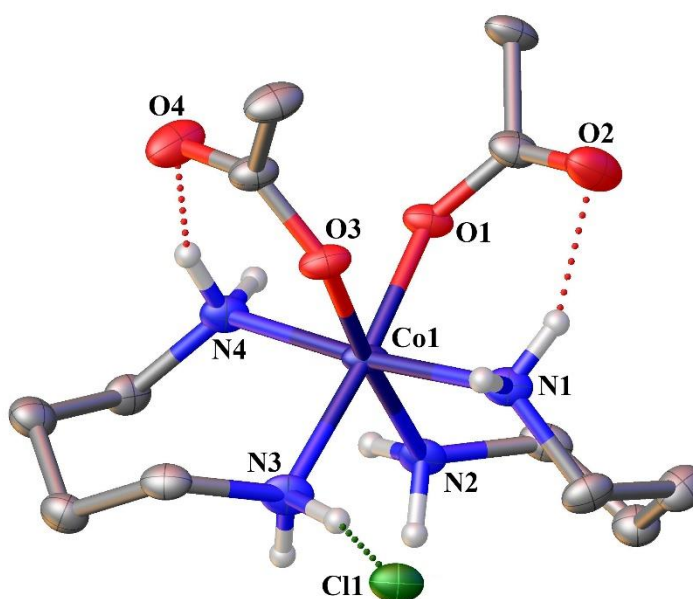


Рисунок 4.8 - Молекулярная структура моноядерного комплекса **27**

Длины связей, валентные и торсионные углы в изученной структуре находятся в пределах значений, характерных для Co^{III} в октаэдрическом окружении [272, 273]. Компенсация положительного заряда иона Co^{3+} происходит за счет внешнесферного хлорид-аниона. В молекуле **27** наблюдаются внутримолекулярные водородные связи между не участвующими в координации атомами кислорода piv^- анионов и NH_2 группами координированных молекул dab ($\text{N1}\dots\text{O2}$ 2.767(4) Å, NHO 153.5(5)°, $\text{N4}\dots\text{O4}$ 2.770(4) Å, NHO 153.1(5)°).

Две оставшихся NH_2 группы образуют $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ контакты одновременно с двумя сольватными Cl^- анионами ($\text{N2}\dots\text{Cl}$ 3.266, 3.370 Å, $\text{N2-H}\dots\text{Cl}$ 2.406, 2.498 Å NHCl 157.6°, 160.5° соответственно; $\text{N3-H}\dots\text{Cl}$ 3.360, 3.263 Å, $\text{N3-H}\dots\text{Cl}$ 2.403, 2.489 Å, NHCl 157.6°, 161.0° соответственно), образуя супрамолекулярную цепь (рис. 4.9).

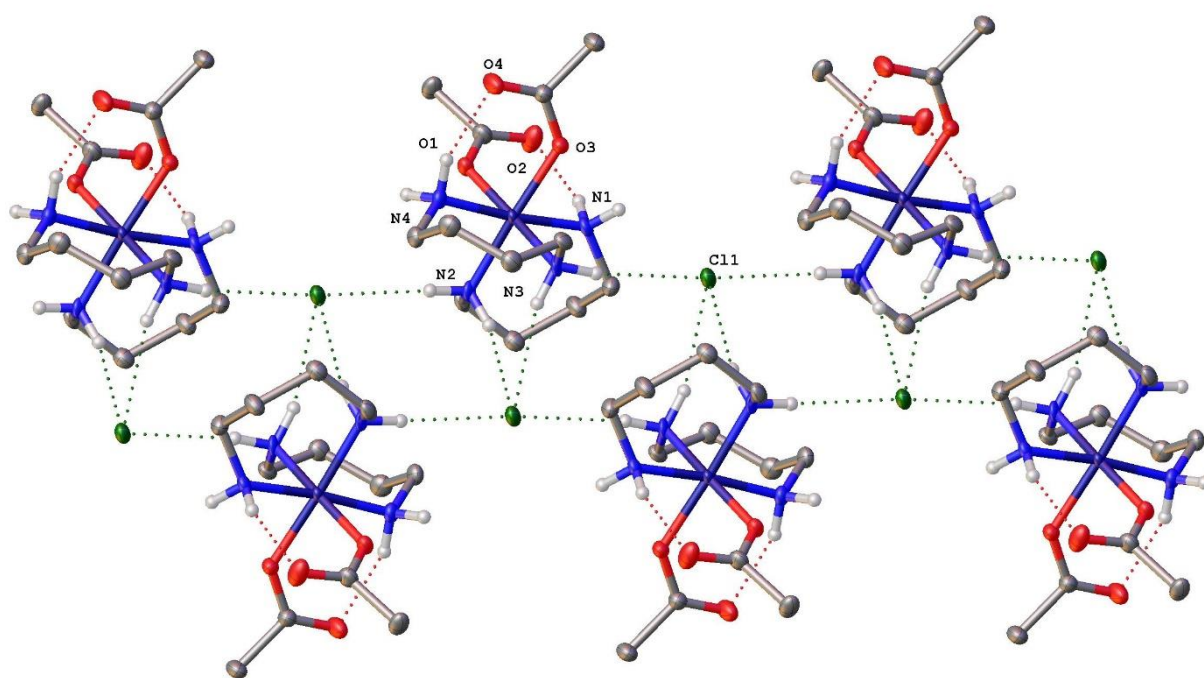


Рисунок 4.9 - Формирование 1D структуры **27**

Комплекс **28** кристаллизуется в хиральной пространственной группе $C222_1$. Атом $\text{Co}(2)$ координирует атом кислорода μ_3 -ОН группы (Co-O1M 1.943(8) Å) и три атома кислорода Piv^- (Co-O 1.944(9)-1.968(9) Å), формируя

таким образом тетраэдрическое окружение (CoO_4), характерное для Co^{2+} в низкоспиновом состоянии (рис. 4.10; табл. 4.4).

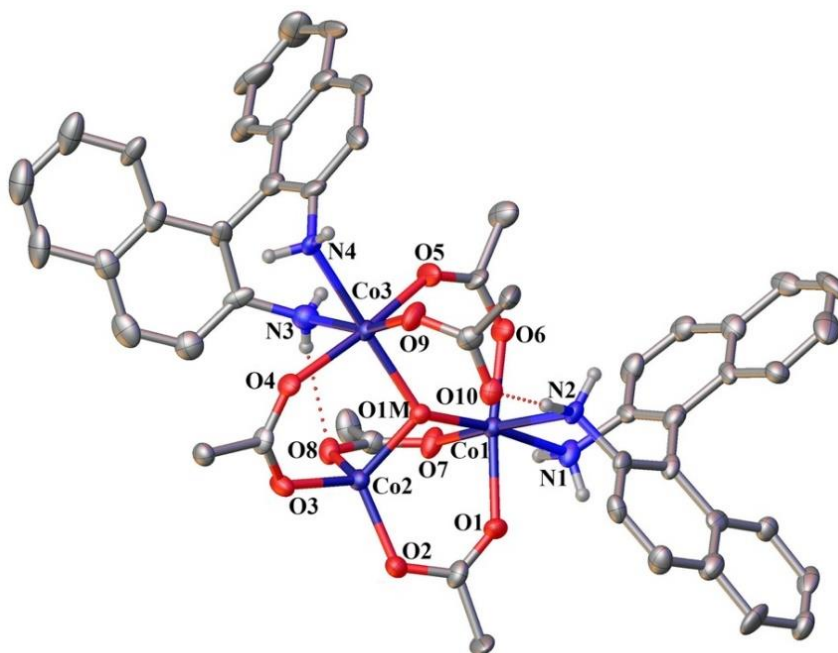


Рисунок 4.10 – Молекулярная структура **28** (эллипсоиды 50% вероятности; *t*-Bu фрагменты удалены для ясности).

Терминальный пивалат-анион образует водородную связь с NH_2 -группой одного из бинафтильных лигандов ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.779(13) Å, NHO 157.1(6)°). Другая внутримолекулярная водородная связь связывает группу NH_2 второго бинафтильного лиганда с атомом кислорода пивалат-аниона ($\text{N}\dots\text{O}_2$ 2.976(15) Å, NHO 161.8(8)°), связывая ионы кобальта $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$. Другие атомы водорода групп NH не участвуют в водородных связях, вероятно, из-за их экранирования объемными бинафтильными лигандами. В результате молекулы комплекса **28** удерживаются вместе только слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

В моноядерном комплексе **29** атом цинка координирует пять атомов азота двух бинафтильных лигандов (Zn-N 2.150(11)–2.191(12) Å) и молекулы ацетонитрила (Zn-N 2.151(13) Å) и атом кислорода NO_3 -группы (Zn-O 2.095(11) Å) (рис. 4.11, табл. 4.4). Нитрат-анион внешней сферы образует две водородные связи с NH_2 -группами обоих бинафтильных лигандов ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.892(17)–2.904(17) Å, $\text{NH}\dots\text{O}$ 159.1(9)–164.8(8)°).

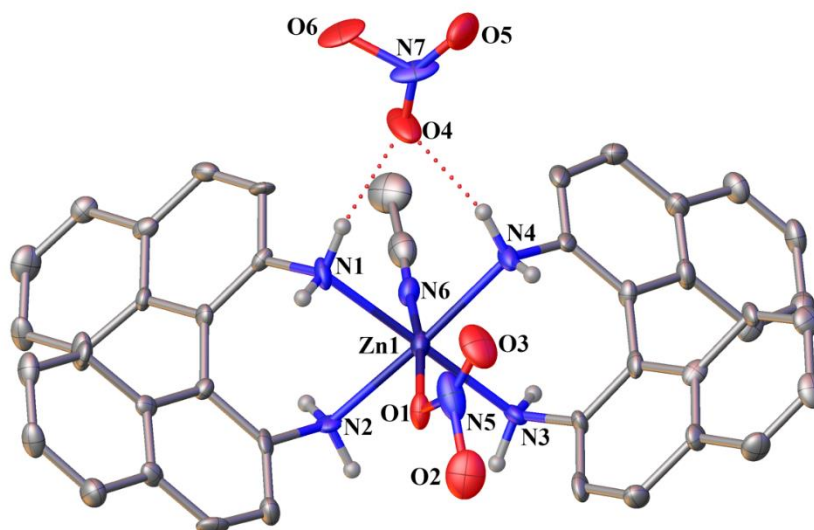


Рисунок 4.11 – Молекулярная структура **29** (эллипсоиды 50% вероятности)

На рис. 4.12 показано образование бесконечных цепей, образованных водородными связями между анионами NO_3^- одной молекулы и атомами Н фрагмента *dabn* другой.

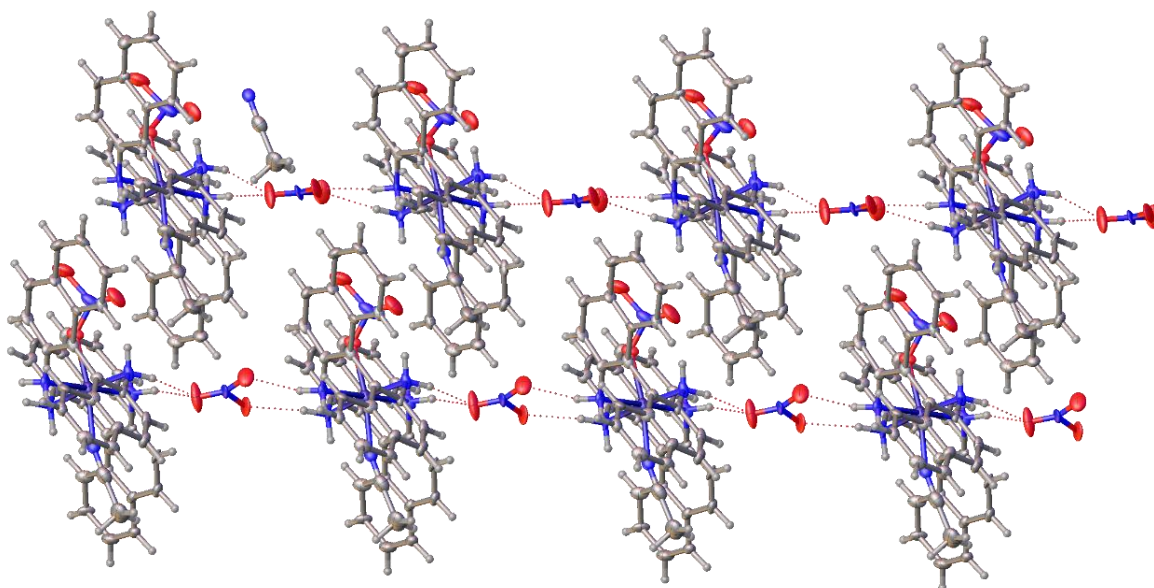


Рисунок 4.12 – Формирование 1D структуры **29**

Взаимодействие термолизованного фрагмента $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6]^+$ с *dap* в среде MeCN привело к формированию тетраядерного комплекса с ассиметричной координацией молекул донорного основания *dap* $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Piv})_8(\text{dap})_2]$ (**30**) (рис.

4.13). Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении A10.

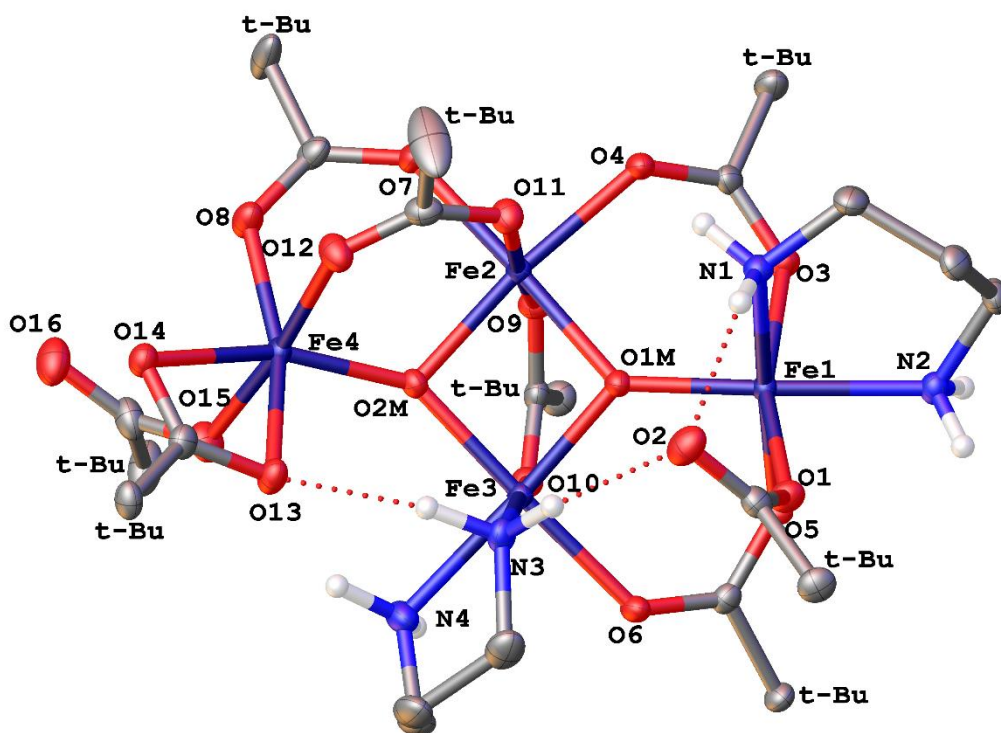


Рисунок 4.13 - Общий вид комплекса **30**. (Атомы водорода Н(С) для ясности удалены, неводородные атомы показаны в виде тепловых эллипсоидов с вероятностью 20%, Н-связи нарисованы как пунктирные линии).

Комплекс **30** кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе $P21/n$. Атомы железа локализируются в вершинах четырехгранника, формирующего металлооксидный фрагмент типа «бабочки» («butterfly»). Каждый атом железа находится в октаэдрическом окружении – Fe(2) и Fe(4) исключительно координируют 6 атомов кислорода Piv^- -анионов, тогда как Fe(1) и Fe(3) дополнительно по два атома азота dar . Молекулы dar образуют внутримолекулярные водородные связи с атомами кислорода Piv^- , дополнительно стабилизируя металлический каркас (NHO $146.22(16) - 167.32(15)^\circ$, $O...O$ $2.926(3) - 3.050(3)\text{\AA}$).

Для комплекса **26**, характеризующийся неординарной упаковкой молекул в кристалле, представлялось интересным изучить термическое поведение. Наличие шести сольватных молекул (4 молекулы $Hpiv$, 2 H_2O), объединенных многочисленными внутри- и межмолекулярными Н-связями, формирующие

супрамолекулярный слой (рис. 4.7, табл. 4.5), обуславливают стабильность системы до 100°C. Очевидно, что 1 ступень на кривой TG (рис. 4.14а, табл. 4.6) (103 – 140 °С) обусловлена процессами десольватации внешнесферных молекул H₂O и HРiv.

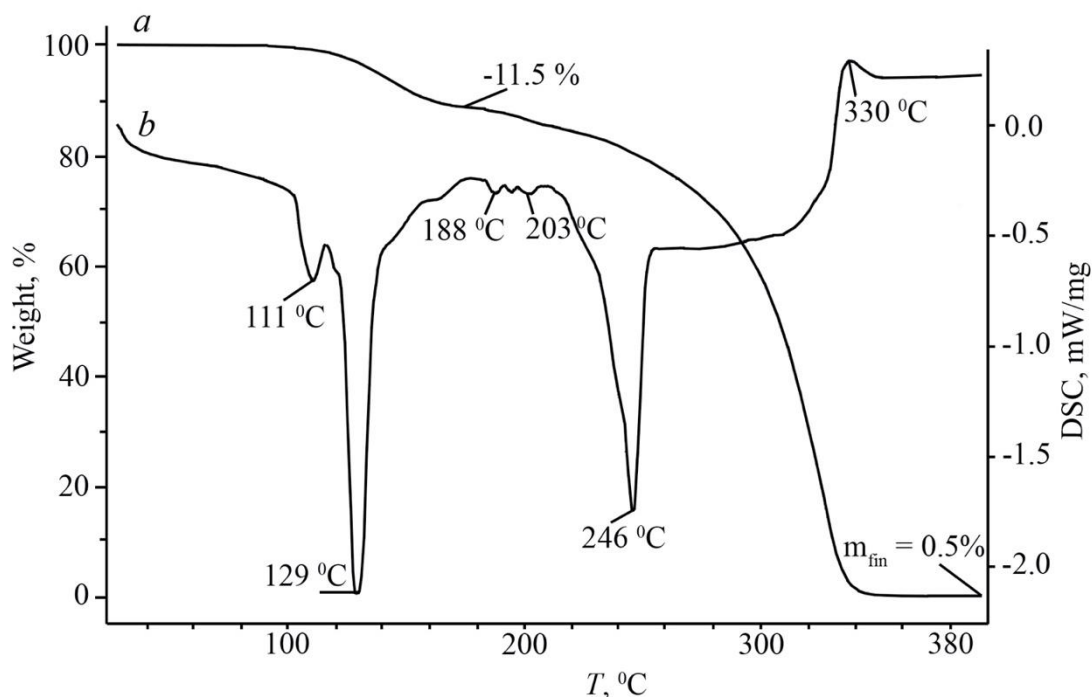


Рисунок 4.14 – ТГ (а) и ДСК (б) кривые для комплекса **26**

Исходя из данных таблицы 4.5 сольватные молекулы кислоты имеют разное число и прочность водородных связей, поэтому молекулы HРiv, имеющие только две Н-связи (O5...O1W; O6...H(N2)) вместе с молекулой воды десольватируют в первую очередь ($m_{found/calc} = 11.5/10.6 \%$). На кривой DSC этому процессу соответствует сложный эндотермический пик с экстремумами при 111 °С и 129 °С (рис. 4.14б, табл. 4.6). Можно предположить, что соотношение интенсивностей в сложном эндотермическом эффекте коррелируют с процентным соотношением H₂O : HРiv (~ 1:5).

Далее кривая TG представляет собой единую ступень потери массы. При этом на DSC можно выделить несколько эндоэффектов, соответствующих ряду процессов (рис. 4.14б, табл. 4.6). Так, слабовыраженные близко расположенные эффекты (экстремумы 188 °С и 203 °С) соответствуют

выделению двух молекул N₂ ($m_{\text{found}/\text{calc}} = 5.2/5.0 \%$). Данный процесс совпадает с описанным выше термолизом комплекса [CdCo(dap)₂(Piv)₅] (**24**) с координированными молекулами 1,3-диаминопропаном (экстремумы 167 °С и 196 °С). Заключительный процесс, соответствующий максимальной потере массы, характеризует термодеструкцию и последующую возгонку биядерного комплекса {Zn₂Piv₄}, который в виде единственного продукта присутствует в газовой фазе.

Таблица 4.6 Результаты термического анализа для **26** (Ar)

Этап	ΔT, °C	Δm (TG), %	T _{endo} , °C	-Δ _{tr} H, kJ/mol	m _{fin} , %
1	103 – 140	11.5	111±0.7	24.086±0.26	
			129±0.7	159.46±1.77	
2	140 – 210	5.2	188±0.7	0.959±0.01	
			203±0.7	0.92 ±0.01	
			246±0.7	138.98±1.56	
			330±0.7 (exo)	-4.279±0.05	
	210 – 252	7.3			
	252 – 380	75.5			0.5

Данным превращениям соответствуют последовательные эффекты - эндотермический (экстремум 246 °С; регистрируется всегда при разложении пивалатных комплексов цинка), переходящий в экзотермический (экстремум 330 °С), характеризующий процесс полной возгонки конечного продукта ($m_{\text{fin}} = 0.5 \%$) (рис. 4.14a).

Измерения магнитной восприимчивости в постоянном поле 5 кЭ для **28** проводились в диапазоне температур 2.0–300 К (рис. 4.14). Значение χ_{MT} при комнатной температуре составляет 7.63 см³·К·моль⁻¹, что значительно выше, чем теоретическое значение для трех чисто-спиновых невзаимодействующих ионов Co^{II} (5.625 см³·К·моль⁻¹). Завышенные значения χ_{MT} по сравнению с теоретическими для чисто спинового магнетизма изолированного иона Co^{II} может быть вызвано вкладом непогашенного орбитального момента в общий магнитный момент Co^{II}. Экспериментальные значения χ_{MT} для одного иона Co²⁺ с учетом вклада спин-орбитального момента в окружении лигандов слабого поля могут изменяться в диапазоне 2.42–3.38 см³·К·моль⁻¹. Согласно

этим данным, были рассчитаны диапазоны значений χ_{MT} для двух и трех изолированных ионов кобальта, которые составляют 4.84-6.76 и 7.26-10.14 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Экспериментальное значение χ_{MT} при 300 К для **28** очень хорошо соответствует теоретическому значению для случая трех невзаимодействующих высокоспиновых ионов кобальта(II), что подтверждается данными РСА.

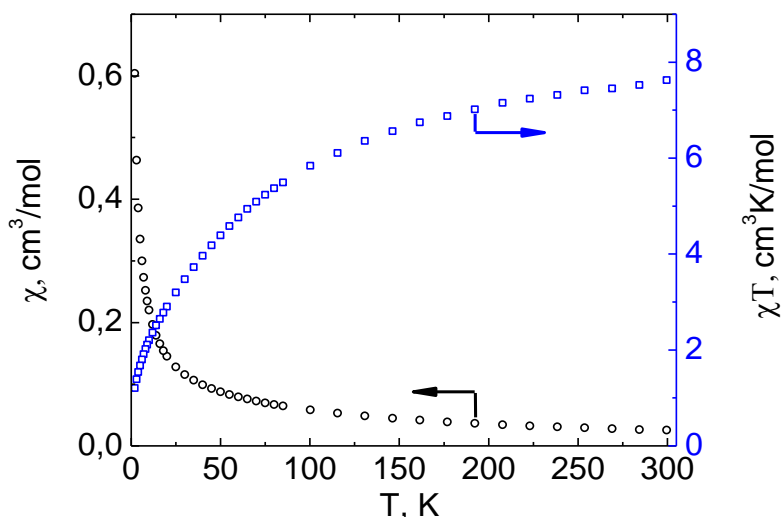


Рисунок 4.14 – Зависимости магнитной восприимчивости χ и χT от температуры для **28**.

Охлаждение до 2 К привело к монотонному уменьшению значения χ_{MT} до 1.20 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 4.14), что ниже значения спина индивидуального Co^{2+} (1.875 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). Принимая во внимание мостиковые соединения ионов $\text{Co}(\text{II})$ группой $\mu^3\text{-OH}$ и разделения Co-Co в **28** (3.055, 3.266 и 3.788 Å), оба процесса спин-орбитального расщепления и антиферромагнитные обменные взаимодействия могут определять поведение кривой χ_{MT} . Чтобы оценить наличие SMM-свойств в **28**, были проведены измерения магнитной восприимчивости при переменном токе. Этот противофазный сигнал был близок к нулю как в отсутствие постоянного магнитного поля, так и в ненулевых постоянных полях до 5 кЭ, поэтому комплекс **28** не проявляет свойств SMM в результате обменных взаимодействий между металлическими центрами.

4.3 Выводы к Главе 4

1. Установлено, что взаимодействие $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с алифатическим *dap* приводит к формированию биядерного молекулярного комплекса $[\text{CdCo}(\text{dap})_2(\text{piv})_5]$ (**24**), в котором атомы металлов соединены через мостиковый анион Piv^- . Остатки N-донорного лиганда *dap* координированы исключительно к атому кобальта(III); кадмий(II) окружен кислородными атомами трех остатков Piv^- .

2. Показано, что блочное взаимодействие пивалатных систем – полимерного $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$ и молекулярного LiPiv сопровождается образованием 1D координационного полимера $[\text{LiCo}(\text{dap})_2(\text{piv})_4]_n$ (**25**). Молекулы *dap* координированы как и в предыдущем комплексе к атомам кобальта(III).

3. Методом РФЭС установлено, что реализация состояния Co^{3+} в **24** обусловлена взаимодействием с алифатическим амином *dap* в результате которого кобальт переходит в низкоспиновое состояние ($3d^6$). Возможное объяснение отсутствия спина на атомах кобальта в такой конфигурации является отнесение комплексов к соединениям с лигандами сильного поля (шесть $3d$ -электронов занимают трехкратно вырожденный уровень $3d(t_{2g})$, при этом проигрыш в энергии за счет антипараллельной ориентации спинов компенсируется понижением энергии t_{2g} уровня в поле лигандов).

4. Разработаны методики синтеза комплексных соединений $\text{Co}^{2+/3+}$ и Zn с различными по природе (алифатическим *dab*; ароматическим *dabn*), но близкими по длине цепи (NC_4N) диаминами. Комплекс **26** является редким примером аминокомплексов цинка, в котором *dab* играет роль мостикового лиганда или в виде катиона координируется монодентатно. Переход к трехвалентному кобальту переключает мостиковую функцию *dab* на хелатную. Замена нежесткого алифатического радикала на 1,1'-бинафтильный, в результате затрудненного вращения нафтильных фрагментов вокруг одинарной связи между ними, способствует со-

направленности аминогрупп и формированию хелатов с катионами Co^{2+} (**28**) и Zn^{2+} (**29**), подобно 2,2'-бипиридилу и его производным.

5. Взаимодействие термолизованного фрагмента $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6]^+$ с dap приводит к перестройке трехъядерного металлооксидного остова с формированием тетраядерного («butterfly») термолизованного фрагмента $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6]^+$ с dap **30**, в котором молекулы первичного амина несимметрично координируются к соседним атомам железа(III).

6. Установлено, что зависимость молярной магнитной восприимчивости $[\text{Co}_3(\text{OH})(\text{piv})_5(\text{dabn})_2] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**28**) от температуры может быть объяснена существенным вкладом спинорбитального взаимодействия атома кобальта(II). Увеличение значений $\chi_{\text{M}}T$ ($5.625 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ - для невзаимодействующих атомов $\text{Co}(\text{II})$) по сравнению с экспериментальными данными ($\chi_{\text{M}}T = 7.63 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) может быть вызвано вкладом незагашенного орбитального момента в полный магнитный момент ионов Co^{2+} .