На правах рукописи

Амельченкова Элина Владимировна

Синтез, строение и свойства триметилацетатных комплексов цинка и меди, содержащих координированный 3,5 - диметилпиразол

02 00 01 -неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва -2007

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

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Нефедов Сергей Евгеньевич
Официальные оппоненты.	доктор химических наук Лысенко Константин Александрович
	доктор химических наук Горбунова Юлия Германовна
Ведущая организация.	Институт Металлоорганической Химии им Г.А.Разуваева РАН

Защита диссертации состоится «15» мая 2007 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общеи и неорганической химии им Н С Курнакова РАН по адресу. 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН г. Москва, Ленинский проспект 31

Автореферат разослан «16» апреля 2007 г

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент Очертянова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Одним из приоритетных направлений современной координационной химии является исследование особенностей формирования и строения электронодефицитных биядерных комплексов, в которых атомы металла находятся в гетеролигандном окружении Такие комплексы, в частности, могут выступать в качестве структурных моделей фрагментов, обнаруженных в активной части природных металлоферментов, отвечающих за окислительно-восстановительные реакции, перенос протона и кислорода, гидролиз пептидных связей, фиксацию и превращения «малых» молекул и т д [1] Основным фрагментом, присутствующим в большинстве металлоферментов, является биядерный комплекс $[M_2(\mu\text{-}OOCR)_2L_4]^{2+}$, в котором атомы металла связаны двумя мостиковыми карбоксилатными группировками аминокислот (чаще всего глицина или аспарагина), а лиганд L представляет собой фрагмент кислоты, содержащий донорные атомы, например, азота имидазольных групп гистидина или серы SH-, SR-фрагментов цистеина и метионина соответственно

В то же время безусловный интерес представляет изучение закономерностей реакций переноса протона в координационных соединениях в зависимости от природы металла, - реакций, играющих важную роль как в химических, так и в каталитических процессах, в том числе и происходящих в природе

Цель работы исследование особенностей реакций переноса протона в биядерных триметилацетатных комплексах-«фонариках» в зависимости от природы переходного металла (Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}), изучение закономерностей формирования гетеролигандных биядерных комплексов $[M_2(\mu\text{-}OOCR)_2L_4]^{2+}$ ($M=Zn^{II}$, Cu^{II}) - структурных аналогов активной части металлоферментов при использовании 3,5-диметилпиразола и триметилацетат-анионов в качестве аналогов имидазола гистидина и карбоксилат-анионов аминокислот соответственно

Научная новизна и практическая значимость На основании данных синтеза и исследования строения 30 соединений, содержащих триметилацетат-анионы и молекулы координированного 3,5-диметилпиразола (Hdmpz) установлено, что в зависимости от природы переходного металла в комплексах $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2$ молекула Hdmpz а) депротонируется в мягких условиях с образованием комплекса $M_2(\mu\text{-}dmpz)_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_2$ ($M=Zn^{II}$), б) депротонируется при 160°C с образованием полимера $[M(\mu\text{-}OOCBu^t)(\mu\text{-}dmpz)]_n$ ($M=Cu^{II}$), в) не депротонируется в комплексе Ni^{II} в жестких условиях при 190°C, что приводит лишь к кластеру $Ni_7(\mu_3\text{-}OH)_6(\eta\text{-}OOCBu^t)_6(\mu_3\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_6$ Показано, что температура таких превращений определяется характером внутримолекулярной водородной связи в димере $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2$,

на примере реакции пиразолона с продуктом термолиза ацетата кобальта и $HOOCBu^t$ в жестких условиях, не приводящей к его депротонированию в кластере $Co_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_6(C_4H_6N_2O)_4$, предположена необходимость как мини-

мум биядерной молекулы карбоксилата для превращений координированных органических молекул,

строение полимеров Cu^{II} $[M(\mu\text{-}OOCBu^t)(\mu\text{-}dmpz)]_n$ и $[M(\mu\text{-}dmpz)_2]_n$, полученных термолизом твердых $Cu_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2$ и $Cu(OOCBu^t)_2(Hdmpz)_2$, доказано данными РСА продуктов их химической деградации - комплексов $Cu_5(\mu_3\text{-}OMe)_3(\mu\text{-}OMe)(\mu\text{-}dmpz)_3(Hdmpz)(OOCBu^t)_3(HOMe)$ $Cu_2(\mu\text{-}dmpz)_2(O_2CBu^t)_2(Hdmpz)_2$, а также кластера $Cu_{11}(\mu_3\text{-}O)_2(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}dmpz)_{14}$,

по аналогии с комплексами Co^{II}[2] показан путь направленного формирования комплекса $Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$ (otf - анион трифторметансульфоновой кислоты), состав и строение которого соответствуют фрагменту, обнаруженному в активной части металлоферментов Установлено, что характер распределения длин связей M-M, M-O, M-N в изоструктурных комплексах диамагнитного Zn^{II} и парамагнитного Co^{II} не зависит от природы переходного металла

На защиту выносятся следующие положения:

1) закономерности депротонирования Hdmpz в реакциях с биядерными комплексами $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4$ *в зависимости от природы переходного металла*, 2) особенности протонирования различных по природе нуклеофильных центров в биядерных триметилацетатных комплексах, содержащих 3,5-диметилпиразол, 3) направленный путь получения биядерных комплексов, имеющих строение, близкое к обнаруженному в природных металлоферментах, 4) доказательство строения пивалат-пиразолат, пиразолат-мостиковых полимеров меди(II)

Личный вклад соискателя Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации

Апробация работы. Результаты исследований представлены на конкурсе-конференции научных работ ИОНХ РАН (2004 г , 3-я премия), XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, Молдова, 2005 г), IV Разуваевских чтениях (Нижний Новгород, 2005 г), IV и V Всероссийских конференциях по химии кластеров (Иваново, 2004 г , Астрахань, 2006 г), III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006 г), VII и VIII Международных семинарах по магнитному резонансу (Ростов-на-Дону, 2004 г , 2006 г)

Публикации. По результатам диссертации опубликованы 6 статей и 14 тезисов докладов научных конференций

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 04-03-32877, 05-03-32983), а также программ ОХНМ и Президиума РАН

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы (159 ссылок) Материал изложен на 121 странице машинописного текста, содержит 47 схем, 55 рисунков

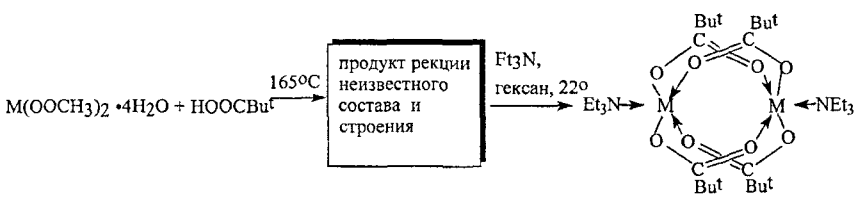
СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели работы **Обзор литературы** посвящен химии, особенностям строения и методам синтеза карбоксилатных комплексов, а также соединений, содержащих пиразол и его производные В **экспериментальной части** приведены оригинальные методики синтеза соединений Элементный состав определяли на C,H,N-анализаторе Carlo Erba ИК-спектры в области 4000–400 $см^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре Specord M80 (KBr) Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматических дифрактометрах Bruker SMART 1000, SMART APEX, оборудованных CCD-детектором* Термораспад соединений изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на модулях DSC-20 и TG-50 термоанализатора TA-3000 фирмы Mettler**

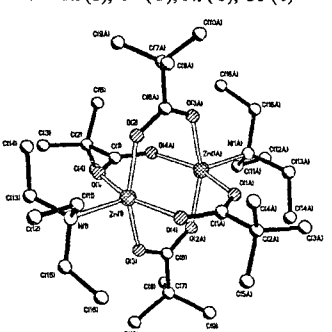
Обсуждение результатов.

1. Депротонирование 3,5-диметилпиразола в реакциях с триметилацетатными комплексами цинка, меди и кобальта

В качестве исходных соединений использовали димеры-фонарики $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)(NEt_3)_2$ (M = Zn (**1**), Cu (**2**)[3], Ni (**3**)[4], Co (**4**)[2]), содержащие координированный Et_3N и образующиеся при комнатной температуре в гексане с высоким выходом в реакциях продукта термолиза водного ацетата соответствующего металла и пивалиновой кислоты с избытком триэтиламина



В **1** два атома Zn(II) (Zn Zn 2 9749(5)Å) соединены четырьмя пивалатными мостиками (Zn-O 2 022(2)-2 031(2)Å), образуя структуру «китайского фонарика», в аксиальных позициях которого расположены два триэтиламиновых лиганда (Zn-N 2 097(2)Å, Zn_2N 177 5°) Расстояние M-M в комплексе Zn(II)(d^{10}) больше аналогичных расстояний в изоструктурных комплексах Cu(II)(d^9) 2 681(1), Ni(II)(d^8) 2 788(2), Co(II)(d7) 2 7588(9)Å, но короче, чем расстоя-

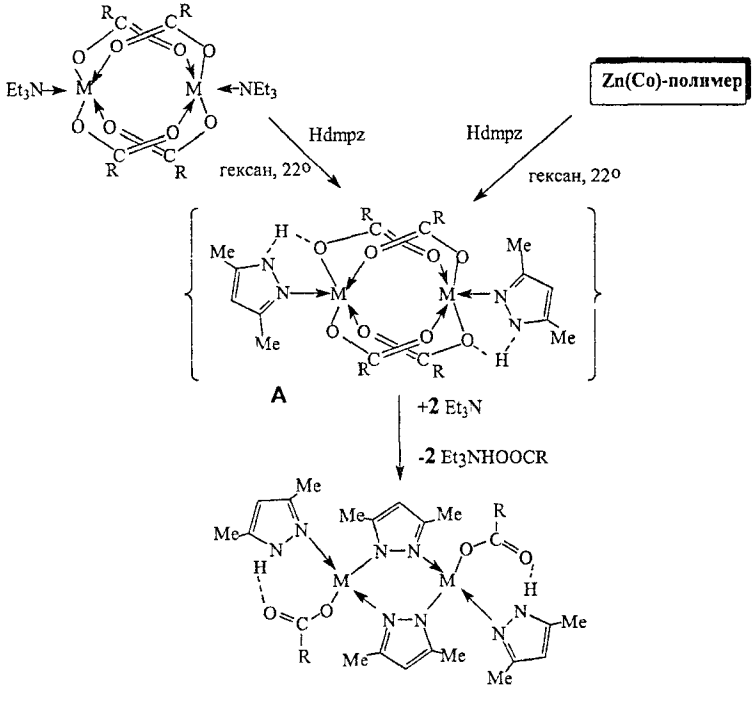


*Рентгеноструктурные исследования проведены проф С Е Нефедовым в Центре ренгеноструктурных исследований РАН (ИНЭОС им А Н Несмеянова РАН), Международном томографическом центре (Новосибирск), ИМОХ им Г А Рузуваева РАН (Нижний Новгород)

** Термохимические измерения выполнены проф Ж В Доброхотовой в МГУ им М В Ломоносова

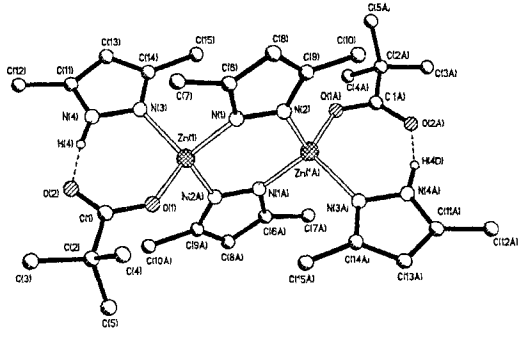
ние в комплексе Mn(II)(d^5) 3 1089(8)Å, в котором аксиальные позиции занимают атомы кислорода аммонийной соли ($OOCBu^t$) ($HNEt_3$)$^+$(**5**)

Обнаружено, что реакции комплекса **1**, как и комплекса **4** или соответствующих продуктов термолиза ацетатов металлов и пивалиновой кислоты, с Hdmpz независимо от соотношения реагентов при комнатной температуре в гексане приводят к образованию пиразолат-мостиковых димеров $M_2(\mu\text{-dmpz})_2(Hdmpz)_2(OOCBu^t)_2$(M=Zn (**6**), Co (**7**)[2]) с количественным выходом



M=Zn (**6**), Co (**7**), R=Bu^t

Схема

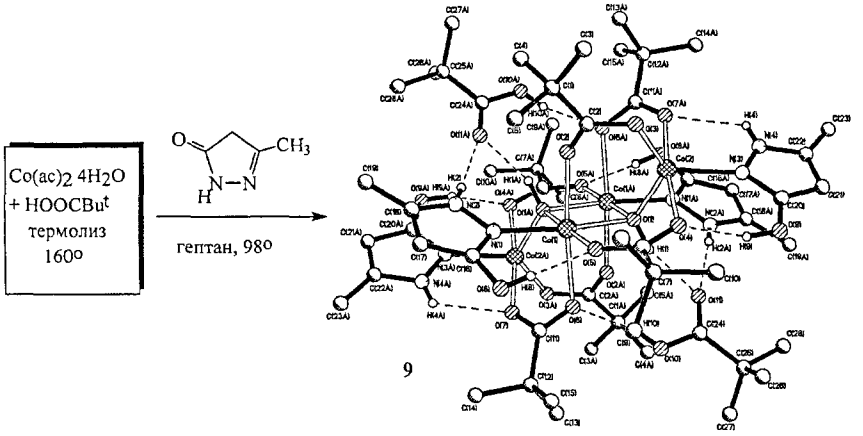


В **6** атомы цинка (Zn Zn 3 5821(6)Å, 3 629(1)Å в **7**) соединены атомами азота двух dmpz мостиковых лигандов (Zn-N 1 981(2)-1 988(2)Å, Co-N 1 990(1)-1 994(1)Å), возникающих в результате депротонирования Hdmpz Атомы металла, имеющие тетраэдрическое окружение, связаны с атомом азота молекулы Hdmpz (Zn-N

2 030(2)Å, Co-N 2 013(2)Å) и атомом кислорода пивалат-аниона (Zn-O 1 940(2)Å, Co-O 1 941(2)Å) Отметим из сравнения двух изоструктурных комплексов диамагнитного Zn^{II} (18e) и парамагнитного Co^{II} (15e), что природа атома металла не играет существенной роли для геометрии получаемого комплекса

Можно предположить, что реакции депротонирования Hdmpz протекают через образование неустойчивого интермедиата A (схема), возможным аналогом которого является комплекс $[C_2H_5CH(NO_2)CH_2CMe(=NOH)]_2Co_2(OOCBu^t)_4$ (**8**) [5], в котором присутствует короткая связь атома водорода гидроксильной группы оксима и атома кислорода мостикового пивалат-аниона, приводящая к заметному (на 0 2 Å) разрыхлению одной из связей M-O Не исключено, что в ходе реакции атом водорода молекулы пиразола переходит к атому кислорода с образованием пивалиновой кислоты, причем этот процесс стимулируется присутствием органического основания Et_3N, и в итоге образуется биядерный комплекс с двумя пиразолат-мостиковыми фрагментами

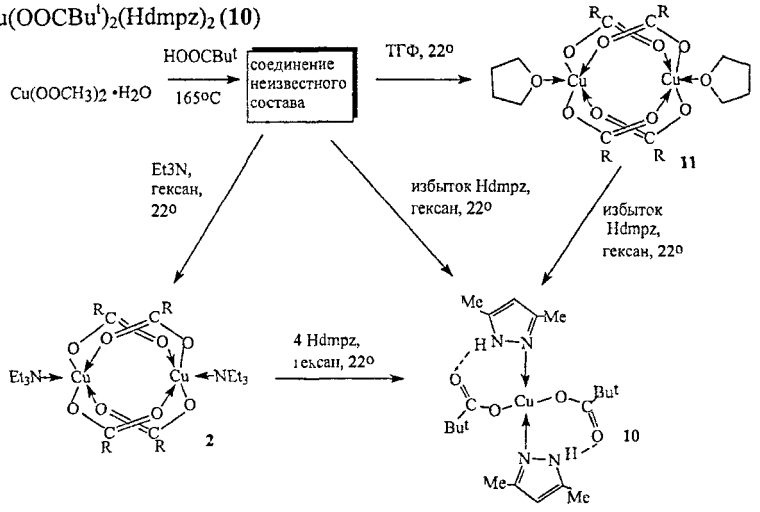
При замене Hdmpz на 3-метил-5-пиразолон, который является более сильной кислотой, но имеет менее основный пиридиновый атом азота, в условиях более жестких (гептан, 98°), чем условия получения **6**, образуется лишь четырехъядерный комплекс $Co_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu\text{-}OOCCMe_3)_6(C_4H_6N_2O)_4$ $2HOOCCMe_3$ (**9**)



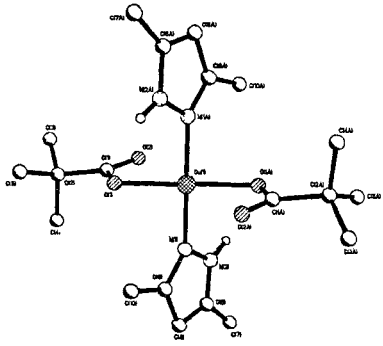
Таким образом, можно предположить, что депротонирование пиррольного атома азота в пиразоле и в пиразолоне, хотя и зависит от его кислотности, в первую очередь определяется строением образующегося в ходе реакции интермедиата При этом для пиразола, имеющего более основный пиридиновый атом, в реакции, вероятно, образуется интермедиат A, а для пиразолона не удается полностью разрушить исходный продукт до биядерных комплексов

При переходе от комплексов Zn^{II} (Co^{II}[2]) к соединениям Cu^{II} депротонирования Hdmpz в мягких условиях не происходит, а строение и характер продуктов реакций с триметилацетатами существенно зависят от соотношения реагентов Так, реакция продукта термолиза водного $Cu(OOCMe)_2$ и $HOOCBu^t$ с из-

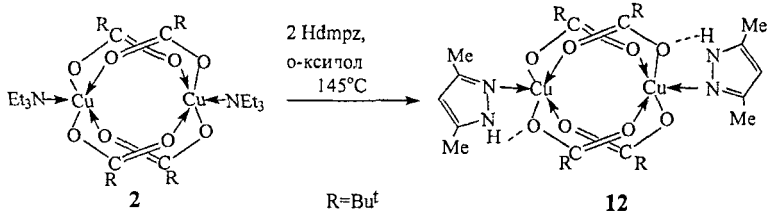
бытком Hdmpz в гексане при 22° приводит к образованию моноядерного комплекса $Cu(OOCBu^t)_2(Hdmpz)_2$ (**10**)



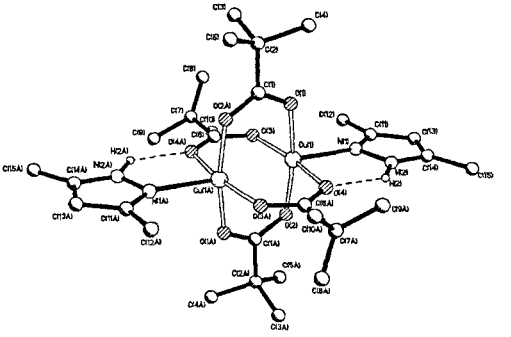
В **10** атом Cu(II) находится в плоскоквадратном окружении транс-расположенных атомов азота двух молекул Hdmpz (Cu-N 1 979(2)Å) и двух атомов кислорода пивалат-анионов (Cu-O 1 977(2)Å) Комплекс **10** образуется с высоким выходом при проведении встречного синтеза исходя из избытка пиразола и комплексов $Cu_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(thf)_2$ (**11**) (Cu Cu 2 575(1)Å, Cu-O 1 963(4)-1 966(4)Å, Cu-O(thf) 2 221(5)Å) или **2**



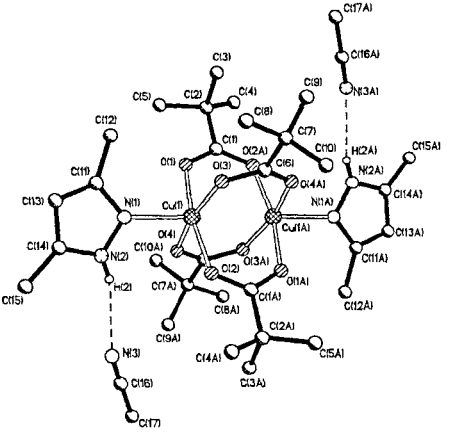
При соотношении реагентов 1 1 в указанных реакциях основным продуктом является биядерный комплекс $Cu_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2$ (**12**), причем максимальный выход достигается в реакции комплекса $Cu_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(NEt_3)_2$ с 2 молями Hdmpz в кипящем орто-ксилоле



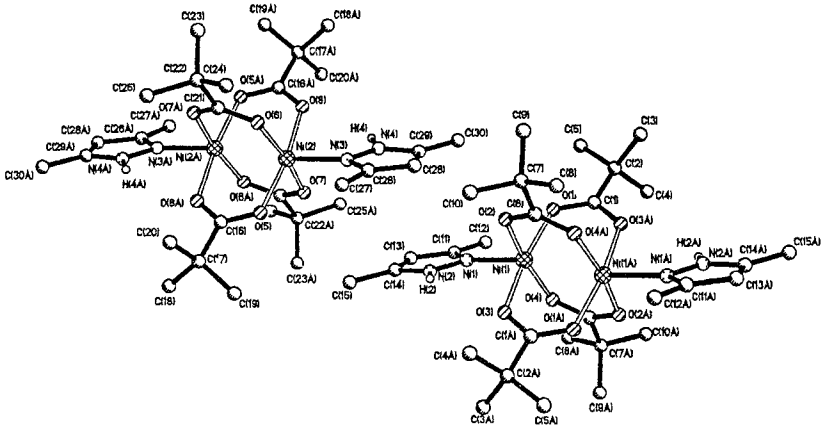
Комплекс **12** имеет структуру «фонарика» с коротким расстоянием Cu Cu 2 6403(7)Å и тремя близкими связями Cu-O 1 944(2)-1 958(2)Å), четвертая связь Cu-O(4) 1 995(2)Å оказывается незначительно разрыхленной, вероятно, из-за образования водородной связи с NH-фрагментом (H O 2 03Å, N(2) O(4) 2 773(2)Å) аксиального Hdmpz (Cu(1)-N(1) 2 180(2)Å), аналогично наблюдаемому в комплексе **8** При этом, так же как и в **8,** фрагмент HdmpzCu(μ-OOCBu)$_2$CuHdmpz комплекса **12** плоский (угол Hdmpz /Cu$_2$O$_2$ 1 5°)



Перекристаллизация **12** из MeCN дает комплекс Cu$_2$(μ-OOCBu^t)$_4$(Hdmpz)$_2$ 2MeCN (**12a**), геометрия которого практически не меняется по сравнению с **12** (Cu(1)-Cu(1a) 2 6640(5)Å, Cu(1)-N(1) 2 174(2)Å), однако возникающая достаточно слабая межмолекулярная связь атомов водорода NH-фрагментов молекул Hdmpz с атомами азота сольватных молекул ацетонитрила (H N 2 34Å) приводит к выравниванию связей M-O в биядерной тетракарбоксилатной молекуле (Cu(1)-O 1 962(2)-1 977(2)Å) При этом угол между плоскостями Hdmpz и фрагментом составляет Cu$_2$O$_2$ 33 6° в отличие от плоских фрагментов в **8** и **12** В полученном ранее аналогичном **12a** комплексе никеля(II) (**13a**) также наблюдается слабое межмолекулярное водородное связывание с молекулами сольватного ацетонитрила, при этом связи Ni-O фрагмента Ni$_2$(μ-OOCBu^t)$_4$ выравнены (Ni Ni 2 6931(8)Å, Ni-O 2 006(2)-2 008(2)Å) Перекристаллизация **13a** из толуола приводит к формированию монокристаллов комплекса Ni$_2$(μ-OOCBu^t)$_4$(Hdmpz)$_2$ (**13**)[2], в кристаллической ячейке которого отсутствуют сольватные молекулы, однако при этом не возникает заметных водородных связей NH-фрагментов координированных молекул Hdmpz и одного из атомов кислорода мостиковых dmpz-анионов, в отличие от **12** (Ni Ni 2 6099(10)Å, 2 5971(10)Å (две независимые молекулы), Ni(1)-O 2 007(2)-2 013(2)Å, Ni(2)-O 1 992(2)-2 012(2)Å (молекулы 1 и 2, соотв) Аксиальносвя-



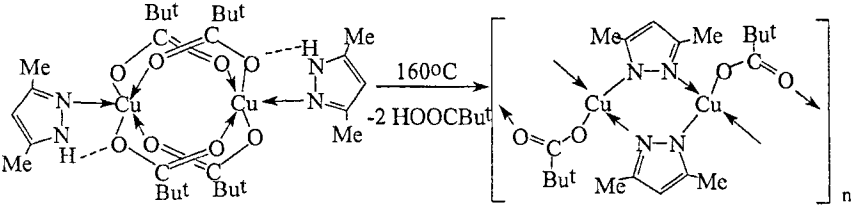
занные через атом азота фрагменты Hdmpz (Ni(1)-N(1) 1 995(2)Å, Ni(2)-N(3) 1 991(2)Å) двух независимых молекул расположены в практически параллельных плоскостях (угол 10 1°) на расстоянии 3 542Å, вероятно, за счет слабых стекинг-взаимодействий



Такие контакты формируют линейную упаковку молекул в монокристалле Атомы водорода NH-фрагментов Hdmpz оказываются расположенными между двумя соседними атомами кислорода мостиковых пивалат-анионов, и не наблюдается плоской структуры фрагмента $HdmpzM(\mu\text{-}OOCBu)_2MHdmpz$ (угол Hdmpz/Cu_2O_2 36 9°), как это было обнаружено в комплексе меди(II) **12**

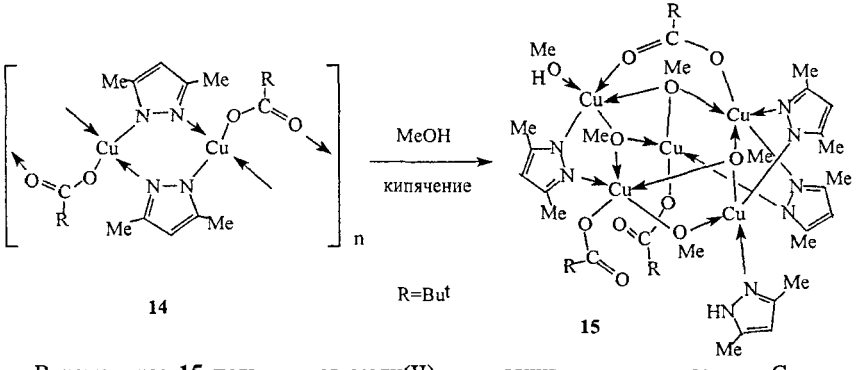
Возможно, возникновение внутримолекулярной водородной связи в комплексах $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2$ (приводящей к заметному разрыхлению одной из связей M-(μ-O)) определяет специфику протекания реакции депротонирования координированного Hdmpz и зависит от природы металла, образующего комплекс-«фонарик» причем для комплексов Zn^{II} и Co^{II} реакция происходит уже при комнатной температуре

Комплекс меди(II) **12** также теряет две молекулы пивалиновой кислоты (при температуре около 160°C, по данным ТГА), превращаясь в полимерный продукт **14** зеленого цвета



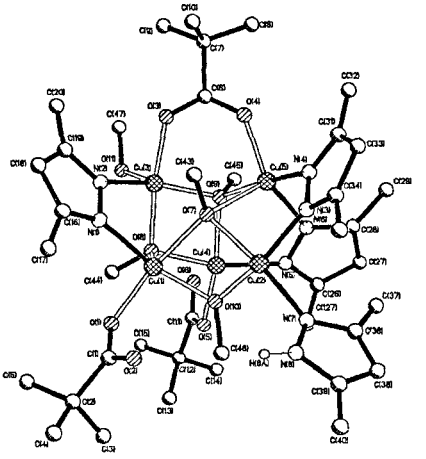
2 **14**

По данным ИК-спектроскопии, **14** имеет полосы валентных колебаний при 1610-1640 $см^{-1}$, относящиеся к мостиковым пивалатным лигандам, и не растворяется как в неполярных, так и в полярных координирующих растворителях Лишь в кипящем метаноле удается получить зеленый раствор полимера **14** и выделить монокристаллы сокристаллизата молекул комплексов $Cu_5(\mu_3\text{-}OMe)_3(\mu\text{-}OMe)(\mu\text{-}dmpz)_3(Hdmpz)(OOCBu^t)_3(HOMe)$ (**15**) и $Cu_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(HOMe)_2$ (**15а**) в присутствии 4 сольватных молекул метанола



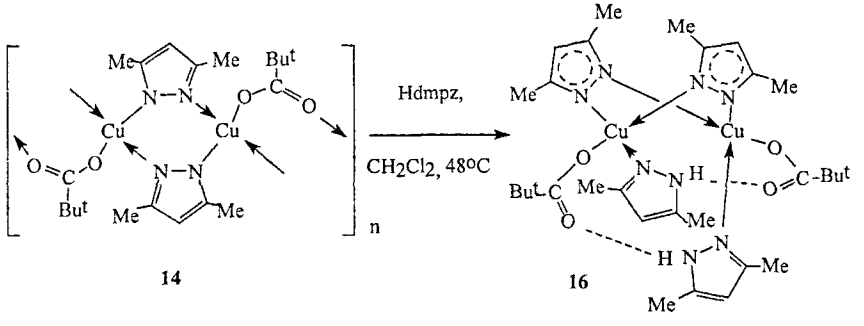
14 **15**

В комплексе **15** пять атомов меди(II), находящихся на расстояниях Cu Cu 2 9321(16)–4 0871(18)Å, соединены тремя μ^3-OMe фрагментами (Cu-O 1 984(5)-2 437(5)Å) Расстояние Cu(1) Cu(2) самое короткое, что связано со «стягивающим» действием мостикового OMe-лиганда Атом Cu(1) имеет тетрагонально-пирамидальное (Cu(1)-O(1) 1 946(6), Cu(1)-N(1) 1 951(7)Å), а атомы Cu(3) (Cu(3)-O(11) 2 279(6), Cu(3)-O(3) 1 956(6)Å) и Cu(5) (Cu(5)-O(4) 1 956(6), Cu(5)-N(6) 1 987(9), Cu(5)-N(4) 2 001(7) Å) – тригонально-бипирамидальное лигандное окружение Атомы меди Cu(4) (Cu(4)-N(5) 1 913(8)Å, Cu(4)-O(5) 1 951(6)Å) и Cu(2) оказываются в плоскоквадратном окружении, причем последний связан с атомом азота недепротонированной молекулы пиразола (Cu(2)-N(7) 1 999(7)Å) Что касается молекулы **15а**, то она представляет собой традиционный для соединений меди «китайский фонарик» с коротким расстоянием Cu Cu (2 569(2)Å) и аксиальнокоординированными молекулами MeOH, его геометрия лишь незначительно отличается от полученной для комплекса $Cu_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(HOMe)_2$ (**15б**)(Cu Cu 2 5893(10)Å)



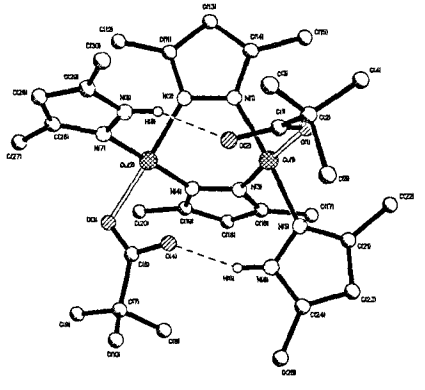
Таким образом, при деструкции пиразолат-пивалат-мостикового полимера Cu^{II} суммарное количество присутствующих в сокристаллизате **15** и **15а** пивалат-анионов точно соответствует их стехиометрии в **14**, что может служить косвенным подтверждением его строении При этом при депротонировании молекул метилового спирта происходит протонирование мостиковых пиразолат-анионов, свидетельствующее о том, что атомы азота мостиковых dmpz лигандов являются более нуклеофильными по сравнению с атомами кислорода мостиковых пивалат-анионов

Обнаружено, что деградация полимера **14** может происходить при его кипячении в присутствии одного моля Hdmpz в CH_2Cl_2 В результате удается выделить биядерный комплекс $Cu_2(\mu\text{-dmpz})_2(OOCBu^t)_2(Hdmpz)_2$ (**16**)



14 **16**

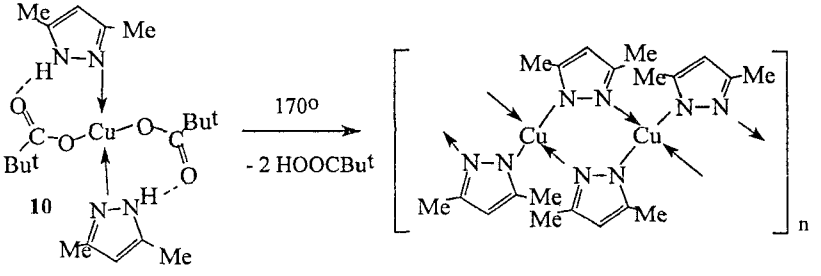
В комплексе **16** два атома меди(II) (Cu Cu 3 2629(8)Å) соединены атомами азота двух пиразолатных мостиковых лигандов (Cu(1)-N(1) 1 952(4)Å, Cu(1)-N(3) 1 975(4)Å, Cu(2)-N(2) 1 977(3)Å, Cu(2)-N(4) 1 966(4)Å) При этом каждый атом металла связан с атомом азота концевой молекулы Hdmpz (Cu(1)-N(5) 2 004(4)Å, Cu(2)-N(7) 1 991(4)Å) и атомом кислорода концевого пивалат-аниона (Cu(1)-O(1) 1 970(3)Å, Cu(2)-O(3) 1 992(3)Å) В итоге образуется биядерный комплекс, в котором каждый атом меди(II) является электронодефицитным (17 электронов) и имеет искаженное плоскоквадратное окружение, определяющее возникновение необычных, «перекрестных» внутримолекулярных водородных связей (1 88Å) атома кислорода концевого пивалат-аниона одного атома меди комплекса и атома водорода NH-фрагмента координированного Hdmpz, принадлежащего другому атому меди, в отличие от ком-



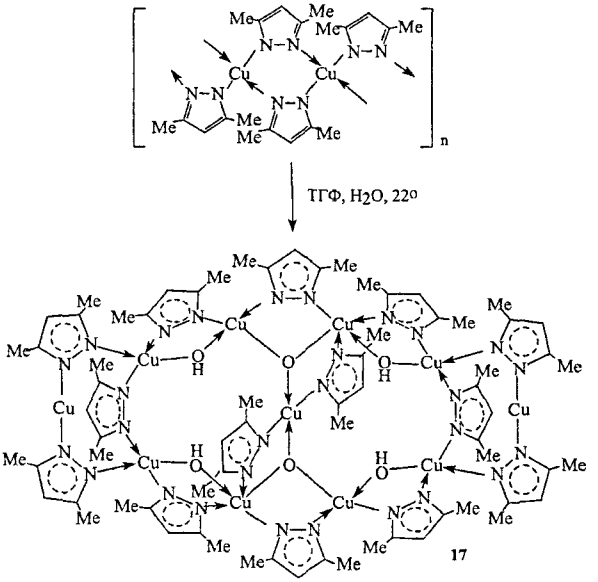
плексов Zn^{II} и Co^{II}, имеющих идентичный состав, но тетраэдрическое окружение атома металла

Можно было ожидать, что **16** будет образовываться в одну стадию при удалении молекулы $HOOCBu^t$ в результате термолиза комплекса **10** Однако, по данным ТГА, процесс разложения **10** хотя и протекает в одну стадию, но сопровождается удалением двух молекул пивалиновой кислоты

В результате при нагревании комплекса **10** до температуры 170°С образуется бежевый порошок, нерастворимый в традиционных как полярных, так и координирующих органических растворителях

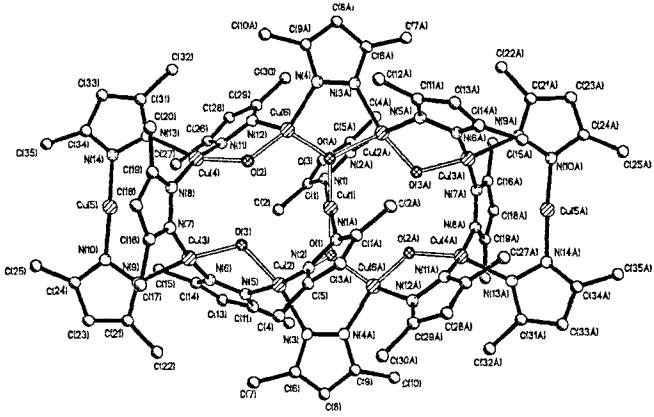


При его кипячении в сыром ТГФ (2-3% H_2O) образуется зеленый раствор, кристаллизация из которого приводит к получению монокристаллов кластера $Cu_{11}(\mu_3\text{-}O)_2(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}dmpz)_{14}$ (**17**)

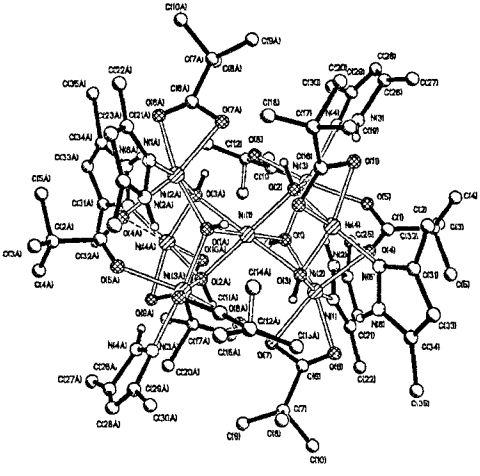


В **17** в центральном восьмиядерном фрагменте $Cu_8(\mu\text{-}dmpz)_8(\mu\text{-}OH)_4(\mu_3\text{-}O)_2$ атомы меди (Cu Cu 3 244(1)-3 380(3)Å) соединены мостиковыми dmpz лиган-

дами (Cu-N 1 950(5)-1 996(5)Å), причем более короткие расстояния металл-металл относятся к четырем парам атомов меди(II) с мостиковыми гидроксильными группами (Cu-O 1 901(4)Å–1 980(4)Å) Каждый атом металла имеет искаженное плоскоквадратное окружение, кроме атомов Cu(2) (Cu(2a)), которые дополнительно связаны через тридентатно-мостиковый атом кислорода (Cu(2) (2a)-O(1) (1a) 2 404(4)Å) и мостиковый пиразолатный лиганд с центральным плоскоквадратным атомом Cu(1) (Cu(1)-O(1)(1a) 1 953(4)Å, Cu(1)-N(1)(1a) 1 941(5)Å)



Периферийные атомы меди Cu(4) (4a) и Cu(3) (3a), имеющие искаженное плоскоквадратное окружение, координированы dmpz мостиковыми лигандами, принадлежащими двум формально мостиковым линейным фрагментам $Cu(dmpz)_2$ (Cu(3)-N(9) 1 982(5)Å, Cu(4)-N(13) 1 985(5)Å) Несмотря на то, что линейное лигандное окружение характерно для комплексов меди(I), можно предположить что в **17** присутствует уникальный случай линейного фрагмента, содержащего ионы Cu(II), на что указывают заметно укороченные длины связей Cu-N (Cu(5)-N(14) 1 857(6)Å) по сравнению с остальными связями, а также слабое дополнительное π взаимодействие dmpz мостикового пятичленного цикла N(7)N(8)C(16)C(18)C(19) с атомом Cu(5) (2 813(6)Å) В кристаллической ячейке комплекса находятся две сольватные молекулы ТГФ, однако они не связаны с атомом Cu(5) вероятно из-за стерических препятствий метильных заместителей пиразолат-мостиковых фрагментов



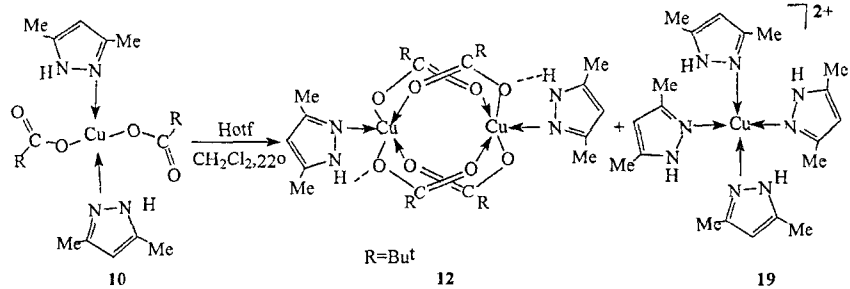
При термолизе (190°C) монокристаллов комплекса **13**, в котором в отличие от **12** не обнаружено образования внутримолекулярных водородных связей, получен лишь кластер

$Ni_7(\mu_3\text{-}OH)_6(\eta\text{-}OOCBu^t)_6(\mu_3\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_6$ (**18**) В **18** центральный атом Ni(1) имеет октаэдрическое окружение атомов кислорода шести тридентатно-мостиковых гидроксильных групп (Ni-O 2 021(16)-2 164(16)Å), связывающих его с шестью фрагментами $Ni(\eta^2\text{-}OOCBu^t)(Hdmpz)$ (Ni-O 2 071(14)-2 236(17)Å, Ni-N 2 040(18)- 2 13(2)Å), которые попарно координированы двумя тридентатно-мостиковыми пивалат-анионами (Ni(3)-O(5) 2 08(2)Å, Ni(2)-O(4) 2 22(3)Å, Ni(4)-O(4) 2 42(2)Å) При этом атомы никеля находятся на несвязывающих расстояниях Ni-Ni длиною 2 967(3)-3 505(3)Å

Таким образом, даже при термолизе при высокой температуре комплекса Ni^{II}, имеющего строение «китайского фонарика», не обнаружено возникновения депротонированных мостиковых молекул Hdmpz в отличие от близких по строению соединений Zn^{II} и Co^{II}, для которых этот процесс идет уже при комнатной температуре, и Cu^{II}, когда требуется значительное нагревание

2. Реакции протонирования триметилацетатных комплексов меди, содержащих координированный 3,5-диметилпиразол

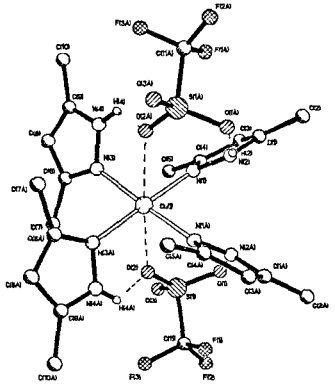
Можно было ожидать, что комплекс $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$, содержащий биядерный фрагмент, изоструктурный комплексам Zn^{II} и Co^{II}, может быть получен для Cu^{II} прямой реакцией протонирования комплекса **10** молем трифторметансульфоновой кислоты (Hotf), что должно сопровождаться удалением моля более слабой пивалиновой кислоты Однако среди выделенных продуктов реакции обнаружить этот комплекс не удалось, а при комнатной температуре в CH_2Cl_2 образуются биядерный комплекс **12** и моноядерный комплекс $Cu(Hdmpz)_4(otf)_2$ (**19**)



10 **12** **19**

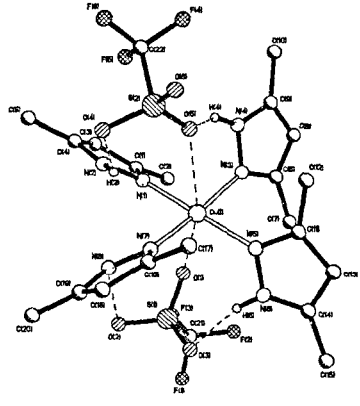
В **19** атом Cu(II) образует контакты с атомами кислорода двух трифлат-анионов (2 604(1)Å) и находится в плоскоквадратном окружении атомов азота, принадлежащих четырем фрагментам Hdmpz (Cu-N(1) 2 007(4)Å, Cu-N(3) 1 990(5)Å) Заметим, что такие небольшие различия в длинах связей Cu-N (0 01Å) заметно сказываются на распределении длин связей N-C и C-C координированных молекул Hdmpz (N(1)-N(2) 1 351(6)Å, N(1)-C(4) 1 340(6)Å, N(2)-C(1) 1 332(8)Å, N(3)-N(4) 1 338(7)Å, N(3)-C(6) 1 343(7)Å, N(4)-C(9) 1 324(8)Å) и, возможно, определяются прочностью водородных связей, образованных атомами водорода NH-фрагментов и атомов кислорода формально внешнесферных триф-

лат-анионов (H(2) O(1) 2 17Å, N(2) O(1) 2 912(6) Å, H(4) O(2) 2 23Å, N(4) O(2) 2 808(6)Å) Отметим также, что атом кислорода O(3) трифлат-аниона не принимает участия в водородном связывании



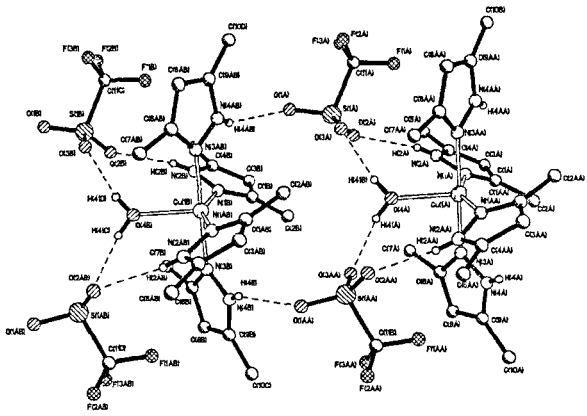
По аналогии с соединениями Co^{II} и Zn^{II} комплекс Cu^{II}, содержащий биядерный фрагмент $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4$, мог бы быть получен при селективном протонировании более нуклеофильных по сравнению с атомами кислорода пивалат-анионов центров-атомов азота мостикового dmpz-лиганда в **16** Однако в его реакции с двумя молями Hotf в CH_2Cl_2 были выделены с небольшим выходом два монокристаллических продукта комплекс **20,** имеющий брутто-состав аналогичный комплексу **19**, но кристаллизующийся в пространственной группе P2(1)/c и комплекс $Cu(Hdmpz)_4(OH_2)(otf)_2$ (**21**)

В комплексе **20**, в отличие от **19**, атом Cu^{II} образует разные по длине контакты с атомами кислорода двух трифлат-анионов (Cu(1)-O(1) 2 855(1)Å, Cu(1)-O(7) 2 483(1)Å) и находится в плоскоквадратном окружении атомов азота, принадлежащих четырем концевым Hdmpz (расстояния Cu-N, в отличие от **19**, практически выравнены (Cu(1)-N(1) 2 018(4)Å, Cu(1)-N(3) 2 005(4)Å, Cu(1)-N(5) 2 002(4)Å, Cu(1)-N(7) 2 001(4)Å) Заметим, что по сравнению с **19** в **20** в координированных молекулах Hdmpz связи N-N оказываются разрыхлены (N(1)-N(2) 1 381(5)Å, N(3)-N(4) 1 389(5)Å, N(5)-N(6) 1 370(5)Å, N(7)-N(8) 1 360(5)Å), что, по-видимому, определяется помимо асимметричного взаимодействия с центральным ионом металла асимметричной системой внутримолекулярных водородных связей (O(3) H(6) 1 97Å, O(5) H(4) 1 89Å, O(4) H(2) 2 15Å) Отметим также, что остальные атомы кислорода трифлат-аниона не принимают участия в заметном внутри- и межмолекулярном водородном связывании



В отличие от **19** и **20** в комплексе **21** центральный атом меди(II) имеет тригонально-бипирамидальное окружение, одну из экваториальных позиций которого занимает атом кислорода молекулы воды (Cu(1)-O(4) 2 162(7)Å), а остальные–атомы азота, входящие в состав четырех молекул Hdmpz (Cu(1)-N(1) 1 988(5)Å, Cu(1)-N(3) 2 035(5)Å) Внешнесферные трифлат-анионы «сшивают»

такие комплексы системой водородных связей через NH-фрагменты координированных молекул Hdmpz (H(4) O(1) 2 33Å, H(2) O(2) 2 20Å) и атомы водорода молекулы воды (O(3A) H(41B) 1 95Å) в линейные цепи

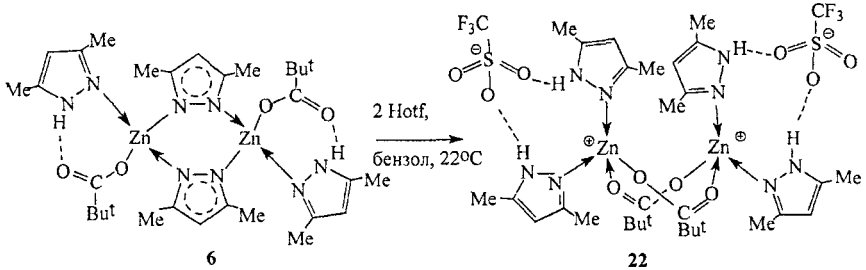


В итоге в представленных реакциях нам не удалось получить комплекс, соответствующий по составу $M_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4$, возможно, из-за использования полярного растворителя, что не позволяет стабилизировать плоскоквадратный комплекс Cu^{II}, имеющий гетеролигандное окружение и стерически нагруженные Hdmpz молекулы

3. Синтез и особенности строения комплексов Zn(II), содержащих фрагмент $[Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4]^{2+}$, - структурных аналогов активной части металлоферментов

На примере триметилацетатных биядерных соединений Co^{II} была осуществлена цепочка химических превращений, приводящих в итоге к получению катиона $[Co_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4]^{2+}$, имеющего строение, близкое к обнаруженному в активной части металлосодержащих природных энзимов[2]

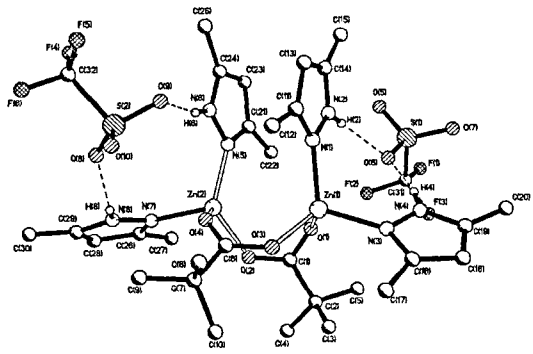
Для комплекса **6** протонирование атомов азота мостиковых пиразолат анионов, так же как и для Co^{II}, не удается осуществить пивалиновой кислотой, *однако использование 2 молей Hotf в бензоле при комнатной температуре* приводит к возникновению комплекса *cis*-$Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$ (**22**)



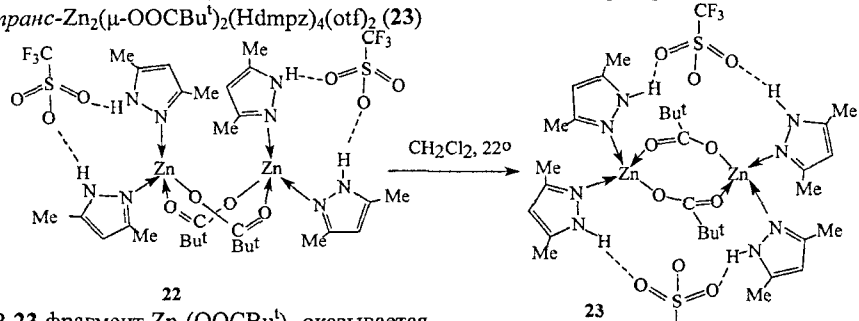
6 **22**

В комплексе **22** атомы цинка(II) имеют искаженное тетраэдрическое окружение двух атомов кислорода мостиковых пивалат-анионов (Zn-O 1 922(2)-

1 972(2)Å) и двух атомов азота концевых молекул Hdmpz (Zn(1)-N 1 976(2)-2 001(2)Å) Фрагменты Zn_2O_2 образуют «бабочку» с углом между «крыльями» 58 5° Можно было ожидать, что с учетом длинного расстояния Zn Zn «поворот» вокруг оси Zn Zn фрагментов $Zn(Hdmpz)_2(OOCBu^t)$, приводящий к получению комплекса, содержащего плоский металлоцикл $Zn_2O_4C_2$, по аналогии с комплексом Co^{II}, не потребует значительных затрат энергии Однако

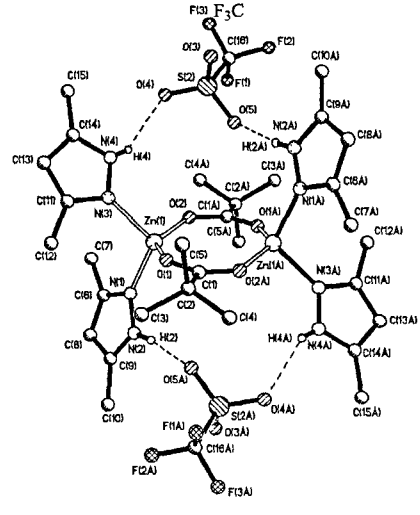


оказалось, что в кипящем бензоле такой процесс не идет и только перекристаллизация **22** из полярного CH_2Cl_2 при комнатной температуре дает комплекс *транс*-$Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$ (**23**)

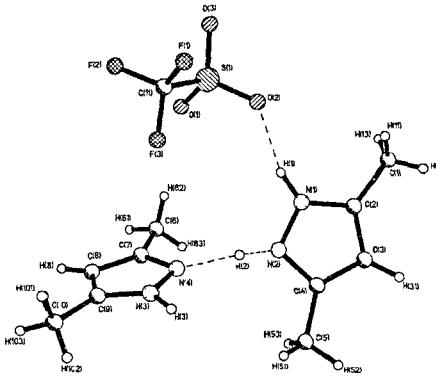


22 **23**

В **23** фрагмент $Zn_2(OOCBu^t)_2$ оказывается плоским (Zn-O 1 932(2)-1 934(3)Å) с расстоянием Zn Zn (3 7182(6)Å), увеличенным по сравнению с **22**, но близким к аналогичному в изоструктурном комплексе кобальта (Co Co 3 7002(8), Co-O 1 927(2)Å, 1 933(2)Å[2]) Искаженное тетраэдрическое окружение каждого иона цинка дополнено двумя атомами азота концевых молекул пиразола (Zn-N 1 999(3)-2 004(3)Å, Co-N 1 998(3)Å) Таким образом, и в данном случае замена диамагнитного Zn^{II} на содержащий неспаренные электроны Co^{II} в изоструктурных комплексах не приводит к существенному изменению их геометрии

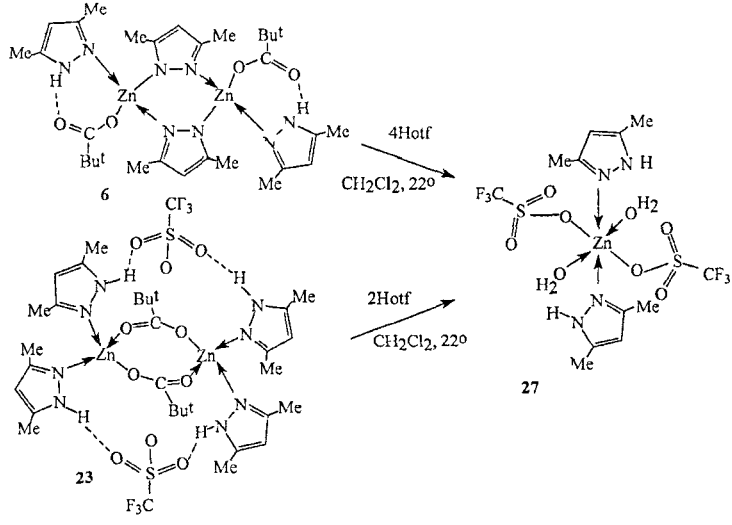


Необходимо отметить, что распределение длин связей в координированной атомом Zn^{II} молекуле Hdmpz в комплексах **22** и **23** близко к обнаруженным в аддуктах Hdmpz с HCl и Hotf состава 1 1(**24**, **25**, соотв) и 2 1(**26**) Например, для **26** N-N 1 356(2), 1 360(2)Å, N-C 1 337(2)-1 352(2)Å, C-C 1 383(2)-1 402(2), в **23** N-N 1 352(4), 1 369(2)Å, N-C 1 330(4)-1 341(4)Å, C-C 1 383(5)-1 503(5)Å, а в изоструктурном **23** комплексе Co^{II} N-N 1 357(3), 1 373(3)Å, N-C 1 331(3)-1 344(3)Å, C-C 1 387(3)-1 494(3)Å[2] Отметим, что в **26** атом водорода Hotf располагается практически симметрично между двумя неподеленными парами атомов азота, принадлежащих двум молекулам Hdmpz (H(2)-N(2) 1 012(13)Å H(2)-N(4) 1 601(15)Å, аналогично катиону металла в **23**

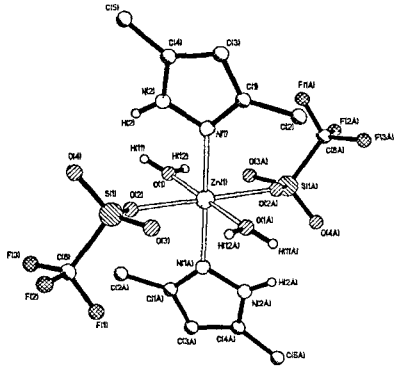


В комплексе **6** присутствуют различные по природе центры возможной атаки протона–атомы кислорода пивалат-анионов, атомы азота мостиковых dmpz-анионов и атомы азота концевых молекул Hdmpz

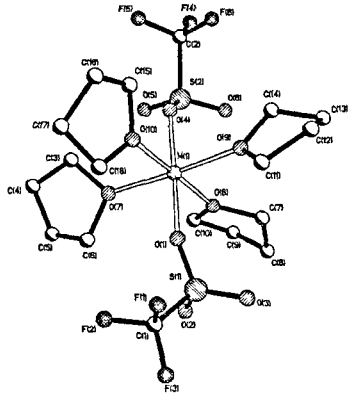
Как показала реакция получения комплексов **22** и **23**, в соединении **6** в первую очередь протонируются атомы азота мостиковых dmpz–анионов Однако добавление к комплексам **6** и **22** (**23**) соответственно четырех и двух молей Hotf (2-3% H_2O) приводит к удалению пивалиновой кислоты и образованию моноядерного комплекса $Zn(Hdmpz)_2(OH_2)_2(otf)_2$ (**27**)



В **27** центральный атом металла имеет октаэдрическое окружение четырех

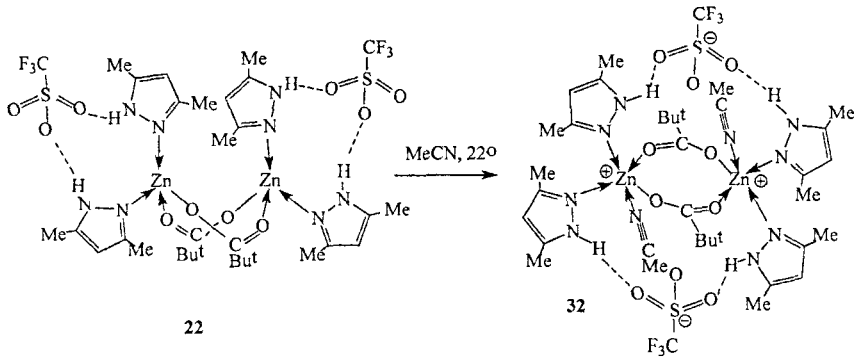


атомов кислорода двух транс-расположенных молекул воды (Zn(1)-O(1)#1 2 0977(18)Å) и двух σ-связанных трифлат-анионов (Zn(1)-O(2) 2 2041(18)Å), а также двух атомов азота, принадлежащих молекулам Hdmpz, занимающим аксиальные позиции (Zn(1)-N(1) 2 103(2)Å) Заметим, что реакции комплексов $M_2(OOCBu^t)_4(NEt_3)_2$, имеющих строение «китайского фонарика», с избытком трифторметансульфоновой кислоты при комнатной температуре в ТГФ приводят с количественным выходом к получению изоструктурных комплексов $M_2(thf)_4(otf)_2$ (M = Zn (**28**), Cu (**29**), Ni (**30**), Co (**31**) белого, зеленого и красного цвета, соответственно По данным РСА, в **29**, **30**, **31** центральный атом металла имеет октаэдрическое окружение четырех атомов кислорода координированных молекул ТГФ, занимающих экваториальные позиции (Zn-O 2 084(3)-2 092(3)Å, Ni-O 2 036(2)-2 054(2)Å, Co-O 2 076(3)-2 103(3)Å), и двух σ-связанных трифлат-анионов в аксиальных позициях (Zn-O 2 078(3)-2 080(3)Å, Ni-O 2 031(3)-2 034(3)Å, Co-O 2 098(3)-2 115(3)Å)

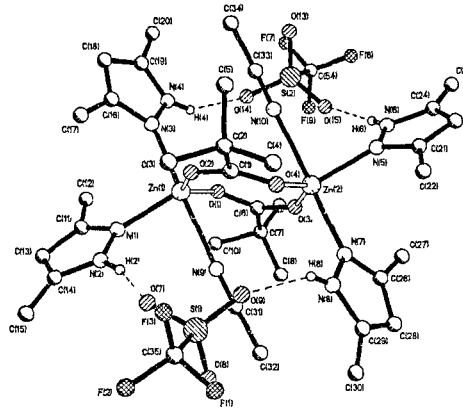


Таким образом, обнаружено, что протонирование двух разных по природе пиразолат-пивалат-содержащих нуклеофильных центров приводит к последовательному образованию на первой стадии молекул пиразола, затем молекул пивалиновой кислоты, которые могут быть легко удалены из координационной сферы металла действием даже слабых координирующих донорных растворителей

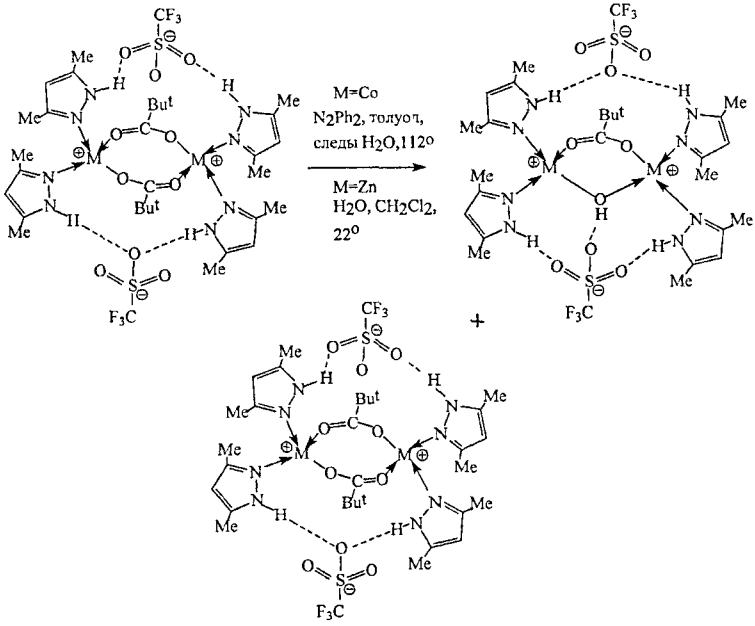
Отметим, что получение биядерного комплекса $Co_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$ сопровождалось на первой стадии образованием димера, содержащего мостиковую молекулу воды, которая легко удалялась при действии MeCN с образованием комплекса $Co_2(\mu\text{-}OOCBut)_2(Hdmpz)_4(NCMe)_2(otf)_2$ [2] Хотя при получении комплексов цинка такой стадии не потребовалось, однако было обнаружено, что перекристаллизация **22** или **23** из ацетонитрила приводит к образованию с количественным выходом комплекса $Zn_2(\mu\text{-}OOCBut)_2(Hdmpz)_4(NCMe)_2(otf)_2$ (**32**) изоструктурного комплексу кобальта **33**[2]



В комплексе **32** два атома цинка, находящиеся на несвязывающем расстоянии Zn Zn 3 5391(8)Å (молекула 1), 3 5196(8)Å (молекула 2) (в изоструктурном комплексе кобальта Co Co 3 5201(9)Å (молекула1) 3 4886(9)Å (молекула 2)), соединены только двумя триметилацетатными мостиками (Zn-O 1 9506(18)-1 9660(18)Å, Co-O 1 955(8)Å) Кроме того, каждый атом кобальта координирован тремя атомами азота двух концевых молекул пиразола (Zn-N 2 030(2)-2 104(2)Å, Co-N 1 988(7) -2 001(7)Å) и молекулами ацетонитрила, находящимися в трансположении относительно линии металл-металл (Zn-N 2 313(2)-2 340(2)Å, Co-N 2 121(8)Å) В итоге атомы металла оказываются в тригонально-бипирамидальном окружении и содержат 20 валентных электронов, в отличие от электронодефицитного комплекса Co^{II} (17e), что незначительно сказывается на обнаруженных расстояниях металл-металл, но существенно - на связях металл-NCMe



Две лабильные координированные молекулы ацетонитрила формально донируют комплексам **32** и **33** четыре электрона Было предположено, что аналогичное положение будет занимать и молекула *цис*-азобензола Однако реакция **33** с N_2Ph_2 в толуоле (2-3% H_2O) приводит к возникновению сокристаллизата молекул комплексов $Co_2(\mu\text{-}OOCBu^t)(\mu\text{-}OH)(Hdmpz)_4(otf)_2$(**34а**) и $Co_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$(**34б**), возникающих, вероятно в результате гидролиза комплекса **33**



При гидролизе комплексов **22**(**23**) в присутствии 0 5 молей H_2O в CH_2Cl_2 при комнатной температуре обнаружено образование смешаномостикового комплекса $Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)(\mu\text{-}OH)(Hdmpz)_4(otf)_2$(**35**) и сокристаллизата двух молекул $Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)(\mu\text{-}OH)(Hdmpz)_4(otf)_2$ (**36а**) и $Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2(otf)_2$(**36б**)

В комплексе **35** расстояние Zn Zn 3 4431(9)Å укорочено по сравнению с наблюдаемым в **22** и **23**, вероятно, за счет «стягивающего» действия мостиковой гидроксильной группы (Zn-O 1 892(6)Å) Искаженное октаэдрическое окружение атомов металла дополняется двумя атомами азота, принадлежащими двум концевым молекулам Hdmpz (Zn-N 1 990(4)-1 995(4)Å), и атомом кислорода мостикового пивалат-аниона (Zn-O 2 029(4)-2 096(4)Å)

Сравнивая геометрию молекул сокристаллизата с геометрией соответствующих молекулярных комплексов, отметим, что расстояние металл-металл в **36б** укорочено по сравнению с **35** и составляет 3 2227(9)Å, а в **36а** наоборот, увеличено по сравнению с **23** (3 8183(8)Å) Длины связей M-N и M-O остаются практически неизменными Такое различие в расстояниях металл-металл, возможно, связано с перераспределением водородных связей или поляризацией молекул в сокристаллизате Вероятно, похожими эффектами вызвано сокращение расстояний металл-металл в сокристаллизате комплексов кобальта(II) **34а** и **34б** Так, расстояние Co Co 3 5941(7)Å в **34б** короче наблюдаемого в комплексе $Co_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2(otf)_2$ (3 7002(8)Å)

В итоге для триметилацетатных комплексов Zn^{II} удалось осуществить аналогичную соединениям Co^{II}[2] цепочку превращений, приводящих к $Zn_2(\mu$-

$OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$, имеющему строение, близкое к обнаруженному в активной части природных металлоферментов

ВЫВОДЫ

1 Показано, что характер депротонирования координированного в изоструктурных биядерных триметилацетатных комплексах-фонариках 3,5-диметилпиразола определяется природой биологически активного 3d переходного металла

2 Обнаружено, что протонирование двух разных по природе пиразолат-пивалат-содержащих нуклеофильных центров не зависит от природы переходного металла и приводит к последовательному образованию на первой стадии молекул пиразола, затем молекул пивалиновой кислоты, которые могут быть легко удалены из координационной сферы металла действием даже слабых координирующих донорных растворителей

3 Строение необычных полимеров $[Cu(\mu\text{-}OOCBu^t)(\mu\text{-}dmpz)]_n$ и $[Cu(\mu\text{-}dmpz)_2]_n$ доказано на основе изучения продуктов их химических превращений

4 Разработан синтетический подход к получению комплекса $Zn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$, имеющего строение, близкое к обнаруженному в активной части металлоферментов, серией последовательных химических реакций по аналогии с синтезом изоструктурного $Co_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_2(Hdmpz)_4(otf)_2$ Установлено, что изоструктурные биядерные пиразол–триметилацетатные комплексы диамагнитного Zn^{II} и парамагнитного Co^{II} имеют близкую геометрию Синтезированы и охарактеризованы методом РСА 30 новых соединений

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1 E V Amel'chenkova, T O Denisova and S E Nefedov Synthesis and structure of the trinuclear complex $Mn_3(\mu,\eta^2\text{-}OOCBu^t)_4(\mu\text{-}OOCBu^t)_2[OC(Bu^t)OHNEt_3]_2$ and the binuclear complex $Mn_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4[OC(Bu^t)OHNEt_3]_2$ with the 'Chinese lantern' structure // Mendeleev Commun 2004 V 103 P 2244

2 Т О Денисова, Э В Амельченкова, И В Прусс, Ж В Доброхотова, О П Фиалковский, С Е Нефедов Триметилацетатные комплексы меди(II), содержащие координированный 3,5-диметилпиразол // Журн неорган химии 2006 Т 51 № 7 С 1098

3 Э В Амельченкова, Т О Денисова, С Е Нефедов Синтетическое моделирование активной части природных металлоферментов триметилацетатными комплексами цинка // Журн неорган химии 2006 Т 51 № 8 С 1304

4 С В Горбунов, Т О Денисова, Э В Амельченкова, С Е Нефедов Синтез и строение четырехъядерного триметилацетата кобальта $Co_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_6(C_4H_6N_2O)_4$, содержащего координированный 3-метил-5-пиразолон // Журн неорган химии 2006 Т 51 № 10 С 1681

5 Т О Денисова, Э В Амельченкова, И С Кислина, Н Б Либрович, С Е Нефедов Строение комплексов 3,5-диметилпиразола с HCl и HO_3SCF_3 состава 1 1 и 2 1 // Журн неорган химии 2006 Т 51 № 11 С 1755

6 Э В Амельченкова, Т О Денисова, С Е Нефедов Образование кластера $Ni_7(\mu_3\text{-}OH)_6(OOCBu^t)_8(Hdmpz)_6$ при термолизе биядерного комплекса $Ni_2(\mu\text{-}OOCBu^t)_4(Hdmpz)_2$ (Hdmpz = 3,5-диметилпиразол) // Журн неорган химии 2006 Т 51 №11 С 1763

7 Э В Амельченкова, Т О Денисова Направленный синтез биядерных комплексов Zn(II) – аналогов активной части природных металлогидролаз // Тез докл IV Всероссийской конференции по химии кластеров Иваново 25-29 августа 2004 С 76

8 Т О Денисова, Э В Амельченкова, В В Чертан, Е А Киттикова Синтез моноядерных комплексов переходных металлов с лабильной лигандной оболочкой // Тез докл IV Всероссийской конференции по химии кластеров Иваново 25-29 августа 2004 С 109

9 Т О Денисова, Э В Амельченкова, П В Приходченко, О П Фиалковский, И Ф Голованева, Ж В Доброхотова Направленный синтез биядерных комплексов Zn(II) и Cu(II) – аналогов активной части природных металлогидролаз // Тез докл VII Международного семинара по магнитному резонансу Ростов-на-Дону 6-9 сентября 2004 С 156

10 Э В Амельченкова, Т О Денисова, С Е Нефедов Реакции биядерных комплексов Co(II) и Zn(II), аналогов активной части металлоферментов, с водой и гидропероксотетрагидрофураном // Тез докл III Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов Ростов-на-Дону 21-25 марта 2005 С 267

11 Э В Амельченкова, Т О Денисова, И В Прусс, Ж В Доброхотова, С Е Нефедов Би-, полиядерные комплексы кобальта, цинка и меди с 3,5-диметилпиразолом // Тез докл XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии Кишинэу, Молдова 20-24 июня 2005 С 280

12 T Denisova, E Amelchenkova, I Pruss, O Fialkovskii, G Dobrohotova, S Nefedov Interaction of copper 3,5-dimethilpyrazole bridged polinuclear complexes with water and methanol // Abstr Inter Conf "From molecules towards materials" Nizhny Novgorod, Russia September 3-11 2005 P P19

13 Э В Амельченкова, Т О Денисова, И В Прусс, Ж В Доброхотова, С Е Нефедов Синтетические подходы к получению триметилацетатных комплексов и кластеров меди с координированным пиразолом // Тез докл III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» Иваново 13-16 июня 2006 С 43

14 E V Amelchenkova, T O Denisova, I V Pruss, G V Dobrohotova, S E Nefedov Complexes of zinc and copper as structural analogues of the active site of metalloenzymes // Abstr of V Conf on Cluster's Chemistry and Polynuclear Compounds Astrakhan, Russia September 4-8 2006 P P5

15 Э В Амельченкова, И В Ананьев, С Е Нефедов Биядерные пивалатные комплексы меди(II) с донорными молекулами // Тез докл VIII Международного семинара по магнитному резонансу Ростов-на-Дону 11-16 сентября, 2006 С 132

16 E V Amelchenkova, T O Denisova, S E Nefedov Noncovalent interactions in binuclear transition metals complexes as structural analogues of the active site of metalloenzymes // Abstr of Inter Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology" Tuapse, Russia September 25-29 2006 P 56

ЛИТЕРАТУРА

1 Chem Rev 2004 V 102

2 Т О Денисова Синтез, строение и свойства биядерных триметилацетатных комплексов никеля и кобальта - аналогов активной части металлоферментов Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2004

3 M Mikuriya, H Azuma, R Nukada, M Handa // Chem Lett 1999 P 57

4 I L Eremenko, S E Nefedov, A A Sidorov, M A Golubnichaya, P V Danilov, V N Ikorskii, Y G Shvedenkov, V M Novotortsev, I I Moiseev // Inorg Chem 1999 V 38 P 3764

5 S E Nefedov // Russ J Inorg Chem 2006 V 51 Suppl 1 p S49

Подписано в печать 12 04 2007 г
Исполнено 13 04 2007 г
Печать трафаретная

Заказ № 295
Тираж 200 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(495) 975-78-56
www autoreferat ru