Перова Елена Викторовна

Депротонирование координированного 3,5-диметилпиразола в присутствии биядерных карбоксилатов переходных металлов

02.00.01 - неорганическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва -2009

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

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор
	Нефедов Сергей Евгеньевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор
	Устынюк Николай Александрович
	доктор химических наук, профессор
	Пасынский Александр Анатольевич
Ведущая организация:	Институт металлоорганической химии
	им. Г.А.Разуваева РАН

Защита диссертации состоится 16 декабря 2009 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект 31.

Автореферат разослан 13 ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01 кандидат химических наук

Генералова Н.Б.

Актуальность работы

Депротонирование координированных молекул пиразола и его аналогов приводит к образованию пиразолатных мостиков, формирующих би- и полиядерные комплексы вплоть до металлсодержащих полимеров, сочетающих в своем составе мостиковые ненасыщенные органические фрагменты и атомы переходных металлов:



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

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

<u>Цель работы:</u>

Выявление закономерностей образования пиразолат-мостиковых гомо- и гетерометаллических димеров и полиядерных соединений в результате реакций депротонирования координированной молекулы 3,5–диметилпиразола (Hdmpz).

Научная новизна

На основании данных синтеза и исследования строения 39 пиразол, пиразолат-, карбоксилат-мостиковых соединений переходных металлов (цинка, меди, никеля, железа и палладия) изучены особенности депротонирования координированной молекулы Hdmpz в зависимости от природы переходного металла, заместителя R в карбоксилат-анионе (R=Ph, Me, Bu^t) и условий проведения реакции (температура, полярность растворителя).

Обнаружено, что реакции ацетатов цинка, меди и кобальта с триэтиламином приводят к образованию семиядерного комплекса Zn₇(µ4-O)₂(µ-OOCMe)₁₀[η-

ОС(Me)OHNEt₃]₂, полимера {[Cu₂(μ -OOCMe)₄[μ -OOCMe(HNEt₃)]₂}_n, а также неидентифицированного фиолетового комплекса кобальта, которые реагируют с Hdmpz в мягких условиях (бензол, 22°C) с образованием димера Zn₂(μ -dmpz)₂(OOCMe)₂(Hdmpz)₂, моно- и биядерного комплексов Cu(Hdmpz)₂(OOCMe)₂ и Cu₂(μ -OOCMe)₄(Hdmpz)₂ и трехядерного Co₃(μ -dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂, соотв. Изоструктурный трехядерный комплекс цинка был получен лишь при термической реакции твердого ацетата цинка и Hdmpz при 150°C. Для этого комплекса наблюдается внутримолекулярное водородное связывание NH фрагмента координированного Hdmpz и атома кислорода ацетат-аниона, а для комплекса кобальта - межмолекулярное. Характер межмолекулярного водородного связывания не меняется в комплексах Co₃(μ -dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂, содержащих сольватные молекулы бензола и толуола, и лишь для сокристаллизата с Hdmpz обнаружено образование внутримолекулярной водородной связи.

Установлено, что, в отличие от ацетатов цинка, меди, кобальта, взаимодействие трехядерного ацетата палладия с Hdmpz дает моноядерный комплекс с 4 координированными молекулами пиразола и внешнесферными ацетат-анионами, которые легко обмениваются на пивалат- или бензоат-анионы. Характер внутримолекулярных водородных связей в полученных соединениях определяется природой внешнесферного карбоксилат-аниона.

Показано, что в реакциях комплексов $Pd(Hdmpz)_4(OOCR)_2$ с гетерометаллическим димером $PdCo(\mu$ -OOCMe)_4(NCMe) происходит депротонирование координированных молекул пиразола с образованием биядерных пиразолат-мостиковых димеров $Pd_2(\mu$ dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCR)_2 (R=Ph, Me, Bu^t). Аналогичные превращения наблюдаются при *о*металлировании *транс*-азобензола на комплексах $PdM(\mu$ -OOCMe)_4L, (M= Co, Ni, L=MeCN)с образованием (PhN=NC₆H₄)_2Pd_2(μ -OOCMe)_2.

Взаимодействие ацетата палладия с 1,10-фенантролином приводит к моноядерному комплексу (Phen)Pd(OOCMe)₂, который даже в жестких условиях (кипячение в ксилоле) не реагирует с Hdmpz, однако реакции $Co_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCBu^t)_2$ или $Cu(Hdmpz)_2(OOCBu^t)_2$ дают гетерометаллические комплексы (Phen)Pd(μ -dmpz)_2Cu(OOCBu^t)_2 и (Phen)Pd(μ -dmpz)_2Co(OOCMe)(OOCBu^t), в которых присутствует фрагмент бис(пиразолил)палладий, хелатирующий атомы меди или кобальта.

Обнаружено, что реакции Pd(Hdmpz)₄(OOCR)₂ (R=Ph, Me, Bu^t) с Cu₂(μ -OOCR')₄L₂ (R'=Me, L=NCMe; R'=Bu^t, L=NEt₃) дают в ацетонитриле трехядерные гетерометаллические комплексы Pd[(μ -dmpz)₂Cu(OOCR')(MeCN)]₂, в которых лабильный ацетонитрил может быть заменен на молекулу пиридина. Однако в бензоле реакция приводит к димеру PdCu(μ -dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCR')₂, изоструктурному комплексам Pd₂(μ -

dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCR)₂. В аналогичных реакциях с M₂(μ-OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ (M=Zn, Ni, Co) получены трехядерные гетерометаллические комплексы Pd[(μ-dmpz)₂M(OOCBu^t)(Hdmpz)]₂ (M=Zn, Co) и биядерный гетерометаллический комплекс PdNi(μ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂.

Взаимодействие избытка Hdmpz с FeCl₂ приводит к образованию необычного моноядерного тетраэдрического комплекса [Fe(Hdmpz)₃Cl]Cl, окисление которого кислородом воздуха дает биядерный комплекс [Fe(Hdmpz)₃Cl₂]₂(μ -O), полученный также в реакции FeCl₃ x 6H₂O с избытком пиразола. При взаимодействии [Fe(Hdmpz)₃Cl]Cl с M₂(μ -OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ (M=Zn, Cu, Ni, Co) не происходит депротонирования координированных молекул пиразола и образования гетерометаллических соединений, а получен комплекс Fe₃(μ -O)(OOCBu^t)₆(Hdmpz)₃. В отличие от комплекса железа, реакция (Hdmpz)₂CoCl₂ с Zn₂(μ -OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ дает гетерометаллический димер ZnCo(μ -dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂ и биядерный комплекс Co₂(μ -dmpz)₂(Hdmpz)₂Cl₂.

Практическая значимость

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

Апробация работы

Отдельные результаты исследований были представлены на конкурсеконференции научных работ сотрудников ИОНХ РАН (декабрь 2006., май 2008 г., первая и вторая премии), XXIII-XXIV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса, 2007 г., Санкт-Петербург, 2009 г.), IV Международной конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики" (Екатеринбург, 2008), «International conference on organometallic and coordination chemistry» (Nizhny Novgorod, 2008), VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009).

Работа поддержана грантами Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программы «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов») и РФФИ 05-03-32983, 06-03-08173, 06-03-32578, 08-03-01063, 08-03-90455. <u>Публикации</u>

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

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (117 ссылок). Материал изложен на 132 страницах машинописного текста и содержит 46 рисунков.

<u>Личный вклад автора</u>

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении

обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы и ее финансировании, представлены научная новизна проведенных исследований и их практическая значимость.

В обзоре литературы

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

В экспериментальной части

представлены методики синтеза обсуждаемых в диссертационной работе соединений и фактические данные физико-химических исследований. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M-80 и ИК-Фурье спектрометре Nexus фирмы Nicolet в таблетках KBr (392-4000 см⁻¹). Рентгеноструктурные исследования выполнены по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Взаимодействие 3,5 диметилапиразола с хлоридами железа(II,III)

Обнаружено, что растворение безводного хлорида железа(II) в ацетонитриле приводит к кристаллизации желтого 1-D полимера ${Fe(\mu-Cl)_2(NCMe)_2}_n(1)$, в котором по данным PCA атомы Fe(II), расположенные на расстоянии Fe...Fe 3.7202(5)Å, соединены C(2AA) двумя мостиковыми атомами хлора (Fe-Cl 2.5119(8)Å). CI(2D) CI(2B) Октаэдрическое окружение CI(2F) каждого атома железа дополнено двумя Fe(1D) молекулами ацетонитрила (Fe-N 2.180(4)Å). Взаимодействие 1 с 4 молями Hdmpz в 🛞 N(1AD) MeCN при 22°C дает с выходом 80% светло-C(2C) C(2AD) бежевый комплекс [Fe(Hdmpz)₃Cl]Cl (2): C(1C) Cl Η 4 Hdmpz $[Fe(\mu-Cl)_2(NCMe)_2]_n$ Η MeCN, 22°C 1 Cl~ H_N 2 кислород MeCN.22°C воздуха ΗŃ Η Η 4 Hdmpz FeCl3 x 6H2O -MeCN, 22°C Cl С Η -(HdmpzH)Cl Η ΝH

По данным РСА в **2** атом железа(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении трех атомов азота, принадлежащих молекулам Hdmpz с близкими длинами связей Fe-N (2.057(2), 2.061(2), 2.065(2)Å) и атома хлора (Fe-Cl 2.2187(8)Å). Внешнесферный анион хлора образует короткие водородные связи с атомами водорода

NH фрагментов всех трех координированных молекул Hdmpz (Cl...N 3.105(4)-3.158Å) таким образом, что образуются 1-D полимеры:



Окисление 2 кислородом воздуха в ацетонитриле при комнатной температуре или реакция водного хлорида железа(III) с избытком Hdmpz приводят к коричнево-красному комплексу $[Fe(Hdmpz)_3Cl_2]_2(\mu$ -O) (3). В последней реакции происходит депротонирование координированной на атомах железа молекулы воды с образованием аддукта Hdmpz...HCl, полученного ранее прямой реакцией хлористого водорода с пиразолом.



В 3 по данным РСА два фрагмента Fe(Hdmpz)₃Cl связаны мостиковым атомом кислорода (Fe-O 1.790(8)- 1.811(8)Å, угол Fe-178.6°). O-Fe Октаэдрическое окружение атомов железа(III), помимо двух атомов хлора (Fe-Cl 2.379(3)- 2.500(3)Å) и мостикового атома кислорода, дополнено тремя атомами азота, принадлежащими молекулам координированного пиразола, причем длины связей

Нdmpz, расположенных в транс положении по отношению к атомам кислорода, увеличены (Fe(1)-N(1) 2.231(9)Å, Fe(2)-N(9) 2.235(11)Å, для остальных Fe-N 2.139(9) - 2.160(9)Å).

Ожидалось, что реакции **2** с биядерными димерами-фонариками $M_2(\mu$ -OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ (M = Cu, Ni, Co) должны приводить к депротонированию координированного пиразола с образованием аддукта Et₃NHCl, однако было обнаружено, что при комнатной температуре в MeCN происходит лишь лигандный обмен, окисление атомов железа с образованием классического гетеровалентного треугольника Fe^{III,III,II}₃(µ-O) $(\mu$ -OOCBu^t)₆(Hdmpz)₃ (4, Fe- μ^3 - O 1.831(4), 1.854(3), 2.057(4); Fe-N 2.210(7), 2.222(6), 2.229(4)Å), а также известных Cu₂(µ-Cl)(µ-dmpz)(Hdmpz)₄Cl₂ и (Hdmpz)₂MCl₂ (M=Ni,Co), соответственно. В отличие от пиразол-содержащего хлорида железа(II) (2), реакция 2 молей (Hdmpz)₂CoCl₂ с Zn₂(µ-OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ в тех же условиях приводит к депротонированию координированного пиразола с образованием гетерометаллического CoZn(µ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂ (5, Co...Zn 3.5671(8), M-µ-N 1.996 (2)-1.998(2), M-N 2.015(2), М-О 1.942(2)Å) (изоструктурного полученным ранее комплексам М₂(µ $dmpz_{2}(Hdmpz_{2}(OOCBu^{t})_{2})$ (M=Co,Zn))И следовых количеств димера $Co_2(\mu$ dmpz)₂(Hdmpz)₂Cl₂(6, Co...Co 3.6041(9), Co-μ-N 1.986(2), Co-N 2.016(2), Co-Cl 2.256(1)Å), в кристаллической ячейке которого за счет межмолекулярных водородных связей H_{Hdmpz}-



2. Реакции ацетатов цинка, меди, кобальта и палладия с 3,5 диметилпиразолом

Обнаружено, что растворение суспензии водного ацетата цинка с избытком триэтиламина при нагревании в бензоле приводит к образованию с высоким выходом комплекса [Zn₇(µ₄-O)₂(µ-OOCMe)₁₀][η-OC(Me)OHNEt₃]₂(**7**):



В семиядерном комплексе 7 два фрагмента Zn₃(µ-OOCMe)₃, в которых три атома цинка, находящиеся на расстояниях Zn...Zn длиною 3.200(2)-3.231(2)Å, имеют геометрию «короны» (Zn(3)-O 1.944(4) -1.980(4)Å). Каждый такой фрагмент связан с центральным атомом Zn(1) (Zn(1)...Zn 3.018(1) -3.172(2)Å) за счет µ4-мостикового атома кислорода (Zn-O(1) 1.919(3) -1.982(5)Å), а также двух мостиковых ацетат-анинов, в которых связи М-О с центральным атомом цинка заметно увеличены (Zn(1) -O 2.174(4)Å, Zn - O 1.959(4)Å). Атом Zn(2), имеющий весьма слабые контакты (2.526(6)Å) с атомами кислорода Zn(1) связанных с мостиковых ацетат-анионов, координирован аддуктом OC(Me)O...HNEt₃ (Zn(2)-O(7) 1.962(6)Å, N...O 2.666(7)Å). По-видимому, такое окружение приводит к разрыхлению связей Zn(2)-О в мостиковых анионах «короны» (Zn(2)-О 2.047(5)Å). В итоге шесть атомов цинка в комплексе имеют искаженное тетраэдрическое, а центральный атом Zn(1)-октаэдрическое окружение:



Взаимодействие 7 с 2 молями Hdmpz в бензоле при комнатной температуре приводит с высоким выходом к депротонированию пиразола с образованием биядерного пиразолат-мостикового димера Zn₂(µ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCMe)₂ (8). По данным PCA в комплексе 8 х C₆H₆ два атома цинка находятся на расстоянии 3.6091(9)Å и связаны двумя мостиковыми пиразолат-анионами (Zn-N 1.978(3), 1.990(3)Å). Помимо двух атомов азота, принадлежащих мостиковым анионам, искаженное тетраэдрическое окружение каждого атома цинка дополнено атомом кислорода карбоксилат-аниона (Zn-O 1.961(3)Å) и атомом азота концевой молекулы Hdmpz (Zn-N 2.014(3)Å; 2.008(3)Å, соотв.). Не связанный с второй кислорода образует атомом цинка атом концевого ацетат-аниона

внутримолекулярную водородную связь с NH-фрагментом концевой молекулы Hdmpz (O(2)...N(4) 2.655(5)Å, 2.693(6)Å, соотв.). В **8** присутствует сольватная молекула $C_6H_{6,}$ один из атомов водорода которой образует контакт с атомом кислорода ацетат-аниона комплекса с расстоянием H...O 2.818Å:



При перекристаллизации из толуола получен комплекс **9**, не содержащий сольватных молекул, и его геометрия оказалась аналогичной обнаруженной для **8** (Zn...Zn 3.593(1), Zn-µ-N 1.976(7), 1.985(6); Zn-N 2.023(6), Zn- O 1.949(5)Å, O(2)...N(4) 2.666Å).

Растворение ацетата меди в ацетонитриле в присутствии триэтиламина приводит к образованию полимера ${[Cu_2(\mu - OOCMe)_4[\mu - OOCMe(HNEt_3)]_2}_n$ (**10,** Cu...Cu 2.6339(5), 2.6367(5), Cu- O 1.967(1)- 1.984(1), Cu(1)- O(5) 2.113(1), Cu(2)- O(6) 2.125(1)Å):



При взаимодействии **10** с 2 молями Hdmpz в бензоле или ацётонитриле депротонирование Hdmpz не идет, и в монокристаллическом виде удается выделить монои биядерный комплексы: сине-фиолетовый мономер Cu(Hdmpz)₂(OOCMe)₂(**11**, Cu-O 1.917(2)-2.200(2), Cu-N 2.098(2)Å) и зеленые димеры Cu₂(μ -OOCMe)₄(Hdmpz)₂ x C₆H₆(**12**)/Cu₂(μ -OOCMe)₄(Hdmpz)₂ (**13**) (для **12**, Cu...Cu 2.6890(9)Å, Cu-O 1.970(2)-1.994(2), Си-N 2.163(3)Å, в 13, Си...Си 2.6687(8), Си-О 1.965(2)-1.995(2), Си-N 2.171(2)Å) в соотношении 1:4 и 3:1 в зависимости от полярности растворителя, соотв. Необходимо отметить, что в комплексах 12 и 13, независимо от присутствия сольватной молекулы бензола, обнаружены межмолекулярные водородные связи атомов Н аксиально-координированного пиразола и атомов кислорода мостикового ацетат-аниона (N...O 2.861(3)Å), в отличие от внутримолекулярных, наблюдающихся в биядерном пиразол-пивалате меди близкого строения:



И, наконец, при растворении ацетата кобальта в ацетонитриле в присутствии Et₃N с последующим удалением растворителя и экстракцией бензолом получен неидентифицированный фиолетовый продукт, реакция которого с Hdmpz неожиданно дает трехядерный комплекс кобальта $Co_3(\mu-dmpz)_4(Hdmpz)_2(OOCMe)_2(14)$. Реакции водного ацетата кобальта с 2 молями Hdmpz в отсутствии Et₃N требуют жестких условий (кипящий ксилол или толуол), также приводя к 14 с практически количественным выходом и к его сольвату с толуолом 14 х $0.5C_6H_5Me(15)$, соответственно:



Нагревание до температуры 150° С в течение 2 часов смеси кристаллических водного ацетата кобальта или цинка и Hdmpz при соотношении реагентов 1 : 2 с удалением непрореагировавшего пиразола гексаном и перекристаллизацией из бензола приводит к сольвату комплекса 14 с 0.5 молекулами C₆H₆(16), комплекса Zn₃(µ-

dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂ x C₆H₆(17), соотв., а в присутствии избытка Hdmpz образуется аддукт 14 x Hdmpz(18), полученный при кристаллизации из CH₂Cl₂/гексан.

В 14 три атома кобальта(II) (Со...Со 3.5976(9), 3.6073(9)Å), соединенные dmpzмостиками с расстояниями Со-N 1.960(4) - 2.005(4)Å, образуют практически линейный металлоостов Со₃ (угол Со₂/Со₂168.7°). При этом центральный атом кобальта имеет тетраэдрическое окружение четырех атомов азота, принадлежащих мостиковым пиразолат-анионам, а тетраэдрическое окружение периферийных атомов кобальта дополнено атомами кислорода концевого ацетат-аниона (Со-О 1.944(3), 2.005(4)Å) и атомом азота концевой молекулы пиразола (Со-N 1.944(3), 1.953(4)Å):



Появление в кристаллической ячейке сольватных молекул в **15** и **16** незначительно влияет как на геометрию молекулы комплекса Co₃(µ-dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂ (Co...Co 3.6153(4), 3.6421(4), Co-µ-N 1.989(1) - 2.018(1), Co-O 1.922(1), 1.951(1)Å, Co-N 2.012(1), 2.028(1)Å, угол Co₂/Co₂ 167.6° в **15**; Co...Co 3.6170(9), 3.6481(9), Co-µ-N 1.980(3) -2.014(3), Co - O 1.938(3), 1.945(3), Co - N 2.020(3), 2.028(3)Å, угол Co₂/Co₂ 173.8° в **16**, соотв.), так и на характер межмолекулярных водородных связей H_{Hdmpz}...O_{OOCMe}, формирующих линейные 1-D полимеры (N...O 2.763 – 2.908Å):



В отличие от **14-16** в трехядерном комплексе цинка **17**, имеющем близкую геометрию (Zn...Zn 3.622(1), 3.635(1)Å, Zn – μ -N 1.977(5) - 2.006(5)Å, Zn-O 1.953(5), 1.999(5)Å, Zn-N 2.027(6), 2.045(6)Å, Zn₂/Zn₂ 173.2°), хотя и присутствуют сольватные молекулы бензола, обнаружены короткие внутримолекулярные водородные связи (N...O 2.625, 2.693Å, H...O 1.796 1.81Å):



В итоге переход от электрононасыщенного атома Zn(II) к электронодефицитному атому Co(II) практически не сказывается на геометрии трехядерных комплексов $M_3(\mu-dmpz)_4(Hdmpz)_2(OOCMe)_2$ (за исключением характера межмолекулярных водородных связей), что также наблюдалось при сравнении геометрии биядерных пиразолатмостиковых пивалатов цинка и кобальта $M_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCBu^t)_2$.

Возможно, именно формирование внутримолекулярных водородных связей в трехядерном комплексе $Zn_3(\mu$ -dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂ является причиной отсутствия полимера [Zn(dmpz)₂]_n, в отличие от полимера [Zn(pz)₂]_n, образующегося при термическом разложении (220°C) биядерного комплекса $Zn_2(\mu$ -pz)₂(Hpz)₂(OOCMe)₂, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, обнаружены межмолекулярные водородные связи, аналогичные наблюдаемым в **14-16** (*Cingolani A., et al. , Dalton Trans. 2006. P. 2486*).

Образование внутримолекулярных водородных связей зафиксировано также и в аддукте 14 х Hdmpz (18). По данным РСА в 18 атом водорода NH-фрагмента сольватной молекулы Hdmpz образует водородную связь с атомом кислорода концевого ацетатаниона (N...O 2.886Å, O...H 2.08Å), принадлежащего трехядерному комплексу 14, который также связан внутримолекулярной водородной связью с атомом водорода координированной молекулы пиразола (N..O 2.763Å, O...H 1.96Å, Co-O 1.932(3)Å, Co-N 2.010(4)Å). При этом геометрия молекулы Со₃ меняется по сравнению с геометрией комплексов 14-16: при близких значениях несвязывающих расстояний Co(1)...Co(2) 3.5901(9)Å, Co(1)...Co(3) 3.6356(9)Å, длин связей Со- μ -N 1.971(4) - 2.013(4)Å и связей Co(2)(3)-N 2.010(4), 2.020(4)Å угол Co₂/Co₂ уменьшается до 160.7°, а атом кислорода



15



Таким образом, в ходе проведенных исследований было обнаружено, что реакции Нdmpz с ацетатом цинка приводят к биядерному пиразолат-мостиковому комплексу, а в случае кобальта - к трехядерному комплексу. Лишь при нагревании твердого ацетата Zn до температуры 150° C удается выделить комплекс $Zn_3(\mu$ -dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂, в отличие от образования только пивалатных пиразолат-мостиковых димеров $M_2(\mu$ dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂. Для ацетата меди, так же как и для пивалата, выделены моноядерный и биядерный комплексы.

Отметим, что характер водородного связывания в таких комплексах зависит от природы переходного металла и природы сольватных молекул.

В отличие от ацетатов цинка, меди и кобальта, реакция полимера $[Pd(OOCMe)_2]_n$ или трехядерного ацетата палладия(II) $Pd_3(\mu$ -OOCMe)₆ с Hdmpz (1 : 4) в ацетонитриле при комнатной температуре приводит к образованию светло-желтого комплекса $Pd(Hdmpz)_4(OOCMe)_2$ (**19**, выход 65% и 80%, соответственно):



В 19 плоско-квадратный атом Pd(II) связан с пиридиновыми атомами азота, принадлежащими 4 координированным молекулам пиразола (Pd-N 2.013(2)-2.017(2)Å).

Атомы кислорода двух внешнесферных ацетат-анионов образуют короткие водородные связи с атомами водорода NH-фрагментов Hdmpz (N(2)...O(1) 2.594(3) Å, N(4)...O(2) 2.614(3) Å).

Обмен ацетат-анионов на более основные пивалат-анионы происходит при реакции суспензии комплекса 19 в бензоле с избытком пивалиновой при кислоты уже комнатной температуре, при этом с выходом 85% образуется растворимый в бензоле комплекс $Pd(Hdmpz)_4(OOCBu^t)_2$ (20). Такая замена внешнесферных анионов практически не сказывается как на



геометрии комплекса: центральный атом Pd(II) в **20** остается в плоско-квадратном окружении четырех атомов азота координированных молекул Hdmpz (Pd(1)-N(1)



1.994(4)Å, Pd(1)-N(3) 2.010(4)Å, Pd(1)-N(5) 2.009(4)Å, Pd(1)-N(7) 2.009(4)Å), так и на характере межмолекулярных водородных связей (O(1)...N(4) 2.520(6)Å, O(2)...N(2) 2.615(6)Å).

И, наконец, взаимодействие **19** с бензойной кислотой в ацетонитриле при комнатной температуре дает светло-розовый комплекс Pd(Hdmpz)₄(OOCPh)₂ (**21**, выход 80%), в котором, по данным PCA, атом палладия(II) имеет, так же как и в **19-20**,

плоско-квадратное окружение четырех атомов азота координированных молекул пиразола (Pd-N 1.995(6) - 2.014(8)Å), однако изменение электронодонорных и стерических свойств

внешнесферного аниона приводит к изменению характера внутримолекулярных водородных связей. В **21**, в отличие от **19** и **20**, один атом кислорода бензоат-аниона связан водородными связями с двумя NH-фрагментами координированных молекул Hdmpz (O(1)...N(4) 2.520(6)Å, O(1)...H(4) 1.63Å), а второй не образует заметных межмолекулярных контактов. Отметим, что реакции комплексов **19-21** с триэтиламином не идут даже в жестких условиях.

Таким образом, обнаружено, что в отличие от реакций ацетатов и пивалатов цинка, меди, никеля и кобальта с Hdmpz, когда образуются пиразолат-мостиковые трех- (для ацетатов цинка и кобальта), и биядерные комплексы (пивалаты цинка и кобальта), а также карбоксилат-мостиковые димеры, содержащие пиразол в аксиальной позиции (ацетат и пивалат меди, пивалат никеля), реакция трехядерного ацетата палладия(II) дает лишь моноядерные комплексы с внешнесферными карбоксилат-анионами, характер внутримолекулярных водородных связей в которых определяется электронными и стерическими особенностями аниона.

3. Образование биядерных пиразолат-мостиковых карбоксилатов палладия в реакциях [Pd(Hdmpz)₄](OOCR)₂ (R=Me, Bu^t, Ph) с гетерометаллическим ацетатом Pd-Co

Неожиданно оказалось, что реакции гетерометаллического димера $Pd(\mu-OOCMe)_4Co(NCMe)$ (22) с комплексами $Pd(Hdmpz)_4(OOCR)_2$ приводят к депротонированию Hdmpz с формированием пиразолат-мостиковых комплексов $Pd_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCR)_2$ (R=Me(23), Bu^t(24), Ph(25)):



По данным РСА в **23** х MeCN два атома Pd(II) находятся на несвязывающем расстоянии Pd...Pd 3.2549(3)Å и имеют плоско-квадратное окружение двух атомов азота мостиковых депротонированных молекул пиразола (Pd-N 1.988(2)-2.004(2)Å), атома азота концевой молекулы Hdmpz (Pd-N 2.007(2)-2.016(2)Å) и концевого ацетат-аниона (Pd-O 2.015(2)- 2.026(2)Å).

Атомы водорода NH-фрагментов координированных молекул Hdmpz образуют короткие водородные связи с атомами кислорода ацетат-анионов, принадлежащих другому атому палладия(II) (N...O 2.688(3), 2.709(3)Å), аналогично наблюдаемым в плоско-квадратном комплексе меди(II) (Hdmpz)₂Cu(µ-dmpz)₂(OOCBu^t)₂. Необходимо отметить, что присутствующая в кристаллической ячейке сольватная молекула ацетонитрила не образует межмолекулярных водородных связей в отличие от наблюдаемого в комплексе никеля Ni₂(µ-OOCMe)₄(Hdmpz)₂ x 2NCMe:



Замена ацетат-анионов на более основные пивалат-анионы в комплексе 24 практически не сказывается на его геометрии. Так, по данным РСА, расстояние Рд...Рd 3.2546(1) также несвязывающее, длины связей Рd-µ-N (Pd-N 1.995(5)-2.006(5)Å) пиразолат-анионов близки к обнаруженным в 23, и наконец, практически не изменились связи Pd-O и Pd-N с концевыми молекулой пиразола и пивалат-анионом (Pd-N 2.016(5), 2.026(5); Pd-O 2.004(5), 2.013(4)Å). В кристаллической ячейке комплекса 24 также обнаружена сольватная молекула ацетонитрила и внутримолекулярные водородные связи аналогичные 23 (О...N 2.708(6), 2.727(6)Å). Отметим, что 24 растворяется в неполярных органических растворителях. Так при его перекристаллизации получены монокристаллы, содержащие сольватную молекулу гексана 26. Замена сольватной молекулы не приводит к существенным изменениям ни геометрии комплекса (Pd...Pd 3.2488(8), Pd-µ-N 1.987(6)-2.001(6), Pd-N 2.006(6)-2.013(6),Pd-O 2.011(5)-2.014(5)Å), ни характера внутримолекулярных водородных связей (О...N 2.711(6), 2.723(6)Å). Появление в молекуле 25 более стерически нагруженного и самого слабоосновного бензоат-аниона

незначительно увеличивает расстояние металл-металл до 3.2637(4)Å с сохранением геометрии оставшейся части комплекса (Pd-µ-N 1.988(2)-1.995(3), Pd-N 2.012(3)-2.016(3), Pd-O 2.023(2)-2.029(2)Å) и внутримолекулярных водородных связей (О...N 2.701(3) - 2.706(3)Å).

Таким образом, обнаружено, что в ходе рассмотренных реакций наблюдается, вместо предполагаемого обмена лабильного ацетонитрила на карбоксилат-анион, депротонирование координированного на атомах палладия пиразола с разрушением гетерометаллического комплекса **22** и генерацией молекул уксусной кислоты, а также не охарактеризованных продуктов, содержащих атомы кобальта. По-видимому, похожие превращения происходят при деградации гетерометаллических комплексов Pd(μ -OOCMe)₄M(NCMe) (M= Ni, Co) в реакциях с *транс*-азобензолом при комнатной температуре, когда вместо координации молекулы N₂Ph₂ по металлоцентру наблюдается его *орто*-металлирование с образованием биядерного комплекса (PhN=NC₆H₄)₂Pd₂(μ -OOCMe)₂ (**27**, Pd...Pd 2.8683(12), Pd-C 1.926(9), 1.946(9); Pd-N 2.031(7); 2.024(7); Pd-O 2.028(6) - 2.133(6) Å):



Отметим, что «блокировка» двух координационных мест в ацетате палладия бидентатным 1,10-фенантролином в моноядерном комплексе (Phen)Pd(OOCMe)₂ (**28**, Pd-N 2.014(3), Pd-O 1.998(3)Å) затрудняет вытеснение пиразолом на внешнюю сферу двух ацетат анионов даже в жестких условиях, однако такой моноядерный комплекс можно использовать для депротонирования пиразола связанного с другими металлами.

Так, депротонирование Hdmpz с образованием фенантролин-палладийбиспиразолильного фрагмента наблюдается в реакции **28** с моноядерным пиразол пивалатом меди, при этом образуется димер (Phen)Pd(μ -dmpz)₂Cu(OOCBu^t)₂ (**29**, Pd...Cu 3.2173(6), Pd- N 1.984(6) - 2.052(7), Cu- N 1.971(7) - 2.009(6), Cu- O 1.948(6)-1.989(4)Å):



При реакции **28** с пиразолат-мостиковым димером кобальта неожиданно образуется комплекс (Phen)Pd(µ-dmpz)₂Co(OOCMe)(OOCBu^t) (**30**, Pd...Co 3.2935(7), Pd - N 1.993(5), 1.999(5),Co- N 2.052(5), 2.083(6) Co- O 2.091(4)- 2.367(5)Å), также содержащий бис(пиразолил)палладатный фрагмент:





Комплекс **30** реагирует с трифлатом серебра, давая биядерный пиразолатмостиковый димер палладия [(Phen)Pd(µ-dmpz)]₂(otf)₂ (**31**, Pd - N 1.993(8) - 2.004(8), Pd...Pd 3.288(1)Å):



Таким образом, моноядерные комплексы на основе карбоксилатов палладия могут быть использованы в качестве реагентов для депротонирования координированных молекул пиразола с образованием бис(пиразолил)палладатного фрагмента.

4. Депротонирование 3,5-диметилпиразола, координированного на атомах Pd(II), в присутствии димеров-фонариков.

Обнаружено, что координированный на атомах Pd(II) Hdmpz в комплексах Pd(Hdmpz)₄(OOCR)₂ (R=Me, Bu^t, Ph) в мягких условиях (22°C, MeCN) реагирует с димерами-фонариками $M_2(\mu$ -OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ (M=Zn, Cu, Co) с образованием трехядерных комплексов PdM₂(μ -dmpz)₄L₂(OOCBu^t)₂ (M=Zn(**32**), Co(**33**), L=Hdmpz, M=Cu, L=NCMe(**34**), py(**35**)). Комплексы **32** и **33** получены также встречным синтезом при

взаимодействии ацетата палладия с биядерными пиразолат-мостиковыми димерами M₂(µ-dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂:



По данным РСА в изоструктурных **32-33**, имеющих практически совпадающую геометрию, плоско-квадратный атом Pd(II) связан с двумя периферийными атомами металла четырьмя пиразолатными мостиками, образовавшимися в результате депротонирования координированных на палладии молекул Hdmpz (Pd...Zn 3.3458(7)Å, Pd...Co 3.3469(9)Å, Pd-µ-N 2.012-2.112Å, M-µ-N 1.957(6)-2.001(6)Å). Тетраэдрическое окружение периферийных атомов металла дополнено концевым пивалат-анионом (M-O 1.951(4)-1.964(4)Å) и концевой молекулой Hdmpz (M-N 1.998(5)- 2.019(5)Å). В обоих комплексах, в отличие от гомометаллических трехядерных комплексов цинка и кобальта, обнаружены внутримолекулярные водородные связи H_{Hdmpz} ...O_{OOCBut} (N...O 2.763(4), 2.773(4)Å, соотв.).

Отметим, что близкая геометрия комплексов диамагнитного цинка и парамагнитного кобальта наблюдалась ранее как для пиразолат мостиковых димеров $M_2(\mu$ -dmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂, так и для трехядерных гомометаллических комплексов $M_3(\mu$ -dmpz)₄(OOCBu^t)₂(Hdmpz)₂.

В отличие от **32** и **33**, в трехядерном зеленом комплексе палладий-медь близкого строения (**34**, Pd...Cu 3.3821(9)Å Pd-N 1.983(2)-1.999(3)Å, Cu-N 1.931(2)Å) периферийные атомы меди имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение, дополненное, помимо двух атомов азота мостиковых пиразолат-анионов, двумя атомами кислорода η^2 -координированного пивалат-аниона (Cu-O 2.001(2)-2.050(2)Å) и атомом азота координированной молекулы ацетонитрила (Cu-N 2.163(6)Å).



Геометрия комплекса практически не меняется при замене лабильной молекулы ацетонитрила на более основный пиридин (**35**, Pd...Cu 3.3354(7), Pd-N 2.013(4)-2.018(4), Cu-N 1.957(4), 1.967(4), Cu-O 2.034(3), 2.070(3), Cu-N 2.239(5)Å).



В отличие от соединений цинка, меди и кобальта, дающих трехядерные комплексы, реакция Ni₂(µ-OOCBu^t)₄(NEt₃)₂ с моноядерным пиразол-содержащим аналогичная биядерный оранжевый ацетатом палладия дает комплекс PdNi(udmpz)₂(Hdmpz)₂(OOCBu^t)₂(**36**, Pd...Ni 3.0916(9)Å Pd(1)-O(1) 1.945(6)Å, Pd(1)-N(1)1.936(7)Å- 1.966(6)Å, Ni(1)-O(3) 1.889(6)Å Ni(1)-N(2) 1.952(2)Å), изоструктурный полученным ранее гомометаллическим соединениям палладия с различными карбоксилатанионами. Отметим, что изоструктурные красно-фиолетовые комплексы с остовом PdCu (37, Pd...Cu 3.2351(9), Pd-N 1.967(5)-2.004(5)Å, Cu-N 1.972(7)-1.977(7), Pd-O 1.980(4)Å; 38, Рd...Cu 3.2653(8), М-µ-N 1.976(4) -1.989(4), М-N М-О 1.998(4) -2.008(4)Å), где атомы палладия и меди разупорядочены с кратностью 0.5, образуются при проведении реакции меди $M_2(\mu - OOCR)_4(NEt_3)_2$ $(R=Bu^{t})$ Ph) пивалата меди или бензоата с Pd(Hdmpz)₄(OOCBu^t)₂ в бензоле, а реакция ацетата меди в ацетонитриле также, как и в случае пивалата, приводит к образованию трехядерного комплекса с металлоостовом

PdCu₂ - PdCu₂(μ -dmpz)₄(OOCMe)₂(NCMe)₂(**39**, Pd...Cu 3.3765(8)Å, Pd - μ -N 2.000(3) - 2.005(4)Å, Cu - μ -N 1.955(4) -1.957(4)Å, Cu-O 2.008(3) - 2.035(4)Å, Cu-N 2.428(5)Å).



Таким образом, обнаружено, что депротонирование координированного пиразола может проходить в мягких условиях, и в зависимости от природы используемых растворителей приводит к образованию биядерных и необычных трехядерных гетерометаллических комплексов.

В заключении отметим, что полученные би- и трехядерные пиразолат-мостиковые гомо- и гетерометаллические комплексы переходных металлов, в которых несколько парамагнитных центров сшиты органическими фрагментами с делокализованной электронной плотностью, могут быть удобными исходными молекулами для направленного построения пиразолат-мостиковых полимеров или карбоксилат-пиразолат-мостиковых полимеров или карбоксилат-пиразолат-мостиковых полимеров:



Выводы

1. Разработан синтетический подход к получению би- и трехядерных пиразолатмостиковых гомо- и гетерометаллических комплексов в результате реакций депротонирования координированного 3,5-диметилпиразола в присутствии моно- и биядерных комплексов переходных металлов (цинк, медь, никель, кобальт, палладий). Их состав и строение можно варьировать в зависимости от природы переходного металла, заместителя R в карбоксилат анионе и условий реакции. Синтезировано и охарактеризовано методом PCA 39 соединений.

2. Обнаружено, что в реакциях пиразол-хлоридных комплексов железа с биядерными димерами-фонариками происходит лишь лигандный обмен и окисление атомов железа(II), тогда как в случае пиразол-хлоридных комплексов кобальта идет депротонирование координированного пиразола с образованием гетерометаллических пиразолат-мостиковых димеров.

3. Установлено, что изменение донорной способности заместителя R (Ph, Me, Bu^t) в карбоксилат-анионе и природы переходного металла в комплексах с одинаковым брутто-составом оказывает существенное влияние на характер внутри- и межмолекулярного связывания NH-фрагмента пиразола и атома кислорода карбоксилатаниона, что, в итоге, влияет на образование пиразолат-аниона при депротонировании пиразола.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Перова Е.В., Милосердов Ф.М., Яковлева М.А., Столяров И.П., Нефедов С.Е. Влияние природы карбоксилат-аниона на особенности внутримолекулярных водородных связей в комплексах [Pd(Hdmpz)₄](OOCR)₂ (R = Me, Bu^t, Ph) // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 9. С. 1448.

2. Перова Е.В., Милосердов Ф.М., Яковлева М.А., Нефедов С.Е. Депротонирование координированного на атоме палладия(II) 3,5-диметилпиразола в реакциях с гетерометаллическим димером-фонариком PdCo(µ-OOCMe)₄(NCMe) // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С.1665.

 З. Нефедов С.Е., Прусс И.В., Перова Е.В., Камалов Г.Л. Синтез и строение трехъядерных пиразолат-мостиковых ацетатов M₃(µ-dmpz)₄(Hdmpz)₂(OOCMe)₂ (M = Zn, Co; Hdmpz = 3,5-диметилпиразол) // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1792.

4. Перова Е.В., Нефедов С.Е., Чихичин Д.Г., Камалов Г.Л. Окисление комплекса хлорида железа (II) с 3,5-диметилпиразолом кислородом воздуха в ацетонитриле и дибензиловом эфире // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 12. С. 2018.

5. Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu., Stolarov I.P., Perova E.V., Gekhman A.E., Nefedov S.E., Vargaftik M.N, Moiseev I.I. Synthesis of palladium(II) 3d-metal(II) paddlewheel acetate-bridged heterodimetallic complexes: Unexpected catalysis by water molecules // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 1943.

6. Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Competition between 3d metals(II) and palladium(II) in the reaction of heterobimetallic complexes $Pd(\mu$ -OOCMe)₄M(OH₂) (M = Ni, Co, Mn) with azobenzene // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. P. 454.

7. Перова Е.В., Нефедов С.Е. Пиразолат-мостиковые биядерные комплексы и кластеры переходных металлов // Сборник трудов II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии». 19-21 мая 2009. Москва. С. 223.

 Перова Е.В., Козицина Н.Ю., Нефедов С.Е. Би-, трехядерные карбоксилаты на основе железа // Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции. 2-9 сентября 2007. Одесса. Украина. С. 565.

9. Perova E., Miloserdov F., Nefedov S. Deprotonation of coordinated 3,5-dimethylpyrazole in the presence of dinuclear homo-and heterometallic transition metal carboxylates // Abstracts «International conference on organometallic and coordination chemistry». 2-8 September 2008. Nizhny Novgorod. P. 83.

10. Перова Е.В., Яковлева М.А., Нефедов С.Е. Депротонирование координированного 3,5диметилпиразола - путь к формированию гетерометаллических пиразолат-мостиковых комплексов // Тезисы докладов IV Международной конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики". 14 - 19 октября 2008. Екатеринбург. С. 99.

11. Перова Е.В., Нефедов С.Е. Депротонирование координированного на атоме палладия (II) 3,5-диметилпиразола карбоксилат-мостиковыми биядерными комплексами кобальта, никеля, меди и цинка // Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 15-19 июня 2009. Санкт-Петербург. С. 343.

12. Перова Е.В., Нефедов С.Е. Пиразолат-мостиковые гетерометаллические биядерные комплексы и кластеры переходных металлов // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. 13-18 сентября 2009. Казань. С. 124.

13. Яковлева М.А., Перова Е.В., Нефедов С.Е. Реакции LM(OOCMe)₂ (L = bipy, Phen; M = Pd, Cu) с пиразолсодержащими комплексами меди и кобальта // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. 13-18 сентября 2009. Казань. С. 159.