

УДК 548.737:541.49

## СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ Mn(II), Co(II), Ni(II) И Cu(II) С ТРИФОРМИЛМЕТАНОМ

Е.В. Третьяков<sup>1</sup>, С.Е. Толстикова<sup>1</sup>, Г.В. Романенко<sup>1</sup>, А.С. Богомяков<sup>1</sup>, Р.З. Сагдеев<sup>1,2</sup>,  
В.М. Новоторцев<sup>2</sup>, В.И. Овчаренко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

E-mail: tev@tomo.nsc.ru

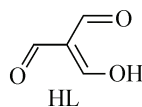
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Статья поступила 30 января 2012 г.

Исследованы методом рентгеноструктурного анализа ранее неизвестные бисхелаты  $[ML_2(H_2O)_n]$ , где М — Mn(II), Co(II), Ni(II) или Cu(II), а L — депротонированный триформилметан. Найдено, что в кристаллах всех соединений присутствуют множественные водородные связи, связывающие бисхелатные молекулы в полимерные слои или единый каркас. Характер температурной зависимости эффективного магнитного момента  $[ML_2(H_2O)_n]$  указывает на слабые внутрискристаллические обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров.

**Ключевые слова:** комплексы марганца(II), комплексы кобальта(II), комплексы никеля(II), комплексы меди(II), 1,3-дикарбонильные соединения, рентгеноструктурный анализ.

Координационные соединения парамагнитных ионов металлов с депротонированными 1,3-дикарбонильными лигандами — предмет активного исследования в области молекулярного дизайна магнитно-активных соединений [ 1, 2 ]. В зависимости от выбранного способа конструирования гетероспиновой системы используют либо комплексы с фторированными 1,3-ди-, поликетонами и их азопроизводными [ 3—5 ], либо комплексы с полифункциональными аналогами дикарбонильных соединений, например, енаминокетоновыми производными 2- и 3-имидазолиновых нитроксилов [ 6, 7 ], карбокси-замещенным иминонитроксилом [ 8 ] или парамагнитными основаниями Шиффа [ 9, 10 ]. Пытаясь расширить круг исследуемых комплексов с 1,3-дикарбонильными соединениями, мы синтезировали, изучили структуру и магнитные свойства координационных соединений металлов первого переходного ряда Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с депротонированным триформилметаном (L). Ранее в литературе была описана только кристаллическая структура соли  $(NH_4)MgL_3$  [ 11 ].



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез триформилметана и комплексов*

Триформилметан (HL) получали по известной методике [ 12 ].

$[MnL_2(H_2O)_2]$ . Смесь триформилметана (300 мг, 3 ммоль),  $[Mn(OAc)_2(H_2O)_4]$  (368 мг, 1,5 ммоль) и воды (5 ммоль) выдерживали в ультразвуковой бане в течение 1—2 мин, что при-

водило к образованию мелкокристаллического осадка желтого цвета. К реакционной смеси прибавляли 0,3 мл  $\text{Et}_3\text{N}$  и 5 мл  $\text{MeOH}$ , полученный раствор фильтровали, и фильтрат обдували током аргона до начала процесса кристаллизации. После этого реакционную смесь охлаждали до  $5^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 14 ч. Кристаллы ярко-желтого цвета отфильтровывали и промывали этанолом. Выход 333 мг (77 %). ИК спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 505, 731, 923, 1233, 1249, 1353, 1414, 1505, 1527, 1597, 1672, 3397. Найдено, %: С 33,1, Н 3,4. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{MnO}_8$ , %: С 33,2, Н 3,5.

**[CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**. Получали по методике, аналогичной синтезу  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Кристаллы бордового цвета отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 270 мг (67 %). ИК спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 526, 760, 938, 1236, 1356, 1416, 1514, 1595, 1668, 3406. Найдено, %: С 32,5, Н 3,2. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{CoO}_8$ , %: С 32,8, Н 3,4.

**$\alpha$ -[NiL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**. К раствору триформилметана (50 мг, 0,5 ммоль) и  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (62 мг, 0,25 ммоль) в воде (5 мл) прибавили  $\text{Et}_3\text{N}$  (50 мкл). Полученный раствор выдерживали при  $+5^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Образовавшиеся кристаллы светло-зеленого цвета отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 23 мг (31 %). Найдено, %: С 32,8, Н 3,4. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NiO}_8$ , %: С 32,8, Н 3,4.

**$\beta$ -[NiL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**. Получали по методике, аналогичной синтезу  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Образовавшиеся кристаллы зеленого цвета отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 360 мг (82 %). ИК спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 423, 544, 621, 764, 950, 1234, 1351, 1418, 1525, 1609, 1673, 2866, 3450. Найдено, %: С 32,8, Н 3,4. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NiO}_8$ , %: С 32,8, Н 3,4.

**[CuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]**. К раствору триформилметана (300 мг, 3 ммоль) в 3 мл воды прибавляли при перемешивании раствор  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (300 мг, 1,5 ммоль) в 5 мл воды. Выделившийся мелкокристаллический осадок бледно-зеленого цвета отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси воды с  $\text{MeOH}$ . Выход 400 мг (42 %). ИК спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 429, 534, 557, 749, 949, 976, 1227, 1341, 1414, 1487, 1612, 1679, 2777, 2839, 3449. Найдено, %: С 34,6, Н 2,7. Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{O}_{14}$ , %: С 34,4, Н 2,9.

### Физические измерения

Инфракрасные спектры образцов, запрессованных в таблетки с KBr, записывали на спектрометре VECTOR-22 фирмы Bruker. Микроанализы выполняли в Новосибирском Институте органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова на CHNS-анализаторе Euro EA3000. Магнитную восприимчивость  $\chi$  измеряли на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в температурном интервале 2—300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ. При расчете парамагнитной составляющей вносили поправку на диамагнетизм атомов. Эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}$  вычисляли по формуле  $\mu_{\text{eff}} = [3k\chi T / (N_A \beta^2)]^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$ , где  $N_A$ ,  $\beta$  и  $k$  — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексов проведено на дифрактометре SMART APEX II CCD (Bruker AXS) ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , поглощение учитывали по программе Bruker SADABS, версия 2.10). Структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов Н рассчитаны геометрически, их уточнение проводили изотропно в приближении жесткой группы. Все расчеты по решению и уточнению структур проводили по комплексу программ Bruker Shelxtl Version 6.14. Кристаллографические характеристики исследованных соединений и некоторые детали эксперимента приведены в табл. 1. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 864712-864716) на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В твердой фазе  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]$  окружение атома металла представляет собой квадратную пирамиду, основание которой образуют атомы О двух бидентатно координированных L ( $\text{Cu}-\text{O}_L$  1,940(2)—1,946(2)  $\text{ \AA}$ ), а вершину занимает атом О координированной молекулы воды ( $\text{Cu}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$

Т а б л и ц а 1

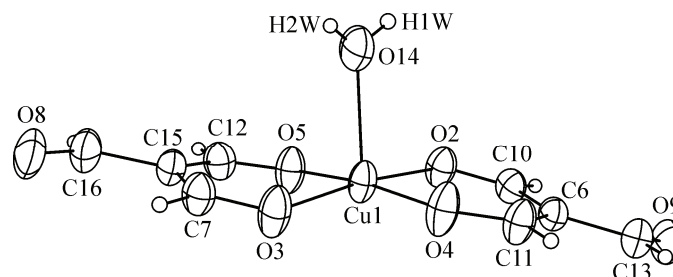
## Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	Соединение				
	[MnL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[CoL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	α-[NiL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	β-[NiL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[CuL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]
CCDC №	864716	864714	864712	864715	864713
Формула	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> MnO <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> CoO <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NiO <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NiO <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> CuO <sub>7</sub>
Мол. масса	289,10	293,09	292,87	292,87	279,69
Температура, К	240	240	240	293	293
Пр. гр., Z	P2 <sub>1</sub> /c, 4	P2 <sub>1</sub> /c, 4	P-1, 1	P2 <sub>1</sub> /c, 4	P-1, 2
a, Å	14,015(8)	13,9196(3)	5,083(4)	9,721(2)	6,3548(13)
b, Å	6,344(4)	6,3321(1)	6,971(5)	6,920(1)	12,679(3)
c, Å	12,282(7)	12,2735(3)	8,247(6)	8,676(1)	6,4136(13)
α, град.			65,126(9)		101,238(3)
β, град.	102,140(8)	102,351(1)	79,298(9)	116,501(3)	102,470(3)
γ, град.			87,740(9)		94,615(3)
V, Å <sup>3</sup>	1067,6(10)	1056,75(4)	260,2(3)	522,31(16)	490,83(17)
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,799	1,842	1,869	1,862	1,892
μ(MoK <sub>α</sub> ), см <sup>-1</sup>	1,266	1,653	1,894	1,887	2,243
Обл. сканир. по θ, град.	3,39—26,53	1,54—34,32	3,22—23,31	2,34—26,41	1,69—26,29
I <sub>hkl</sub> изм./незав.	9584 / 2194	24655 / 4131	1895 / 725	4969 / 1073	4863 / 1976
R <sub>int</sub>	0,0310	0,0643	0,0284	0,0402	0,1284
N	195	195	99	100	177
GOOF	1,218	0,758	1,041	1,056	1,067
R <sub>1</sub> для I <sub>hkl</sub> > 2σ <sub>I</sub>	0,0280	0,0285	0,0313	0,0332	0,0365
wR <sub>2</sub>	0,0772	0,0735	0,0778	0,0935	0,0883
R <sub>1</sub> для всех I <sub>hkl</sub>	0,0318	0,0460	0,0331	0,0348	0,0483
wR <sub>2</sub>	0,0789	0,0817	0,0947	0,0951	0,0921

2,269(3) Å) (рис. 1). При этом атом Cu смещен из основания пирамиды к вершине на 0,11 Å. Координированные молекулы воды связаны Н-связями с атомами O<sub>L</sub> соседних молекул (O...O 2,733(4) и 2,771(4) Å); за счет этого в структуре [CuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] образуются цепочки, тянущиеся в направлении [101]. Помимо Н-связей существуют короткие межмолекулярные контакты между атомами меди и некоординированными атомами O<sub>L</sub> (Cu...O 2,834(2) Å), которые позволяют считать цепочки объединенными в слои (рис. 2), поскольку эти расстояния короче суммы вандер-ваальсовых радиусов Cu (1,40 Å) и O (1,52 Å).

В кристаллах [MnL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и [CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] молекулы воды находятся в *цис*-координации. На рис. 3 в качестве примера показано строение молекулы [MnL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. В твердом [MnL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] расстояния Mn—O<sub>L</sub> лежат в интервале 2,113(1)—2,193(1) Å; в [CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] — 2,0472(9)—2,1209(9) Å.

Рис. 1. Строение молекулы и нумерация атомов для [CuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]; эллипсоиды приведены с 35%-й вероятностью



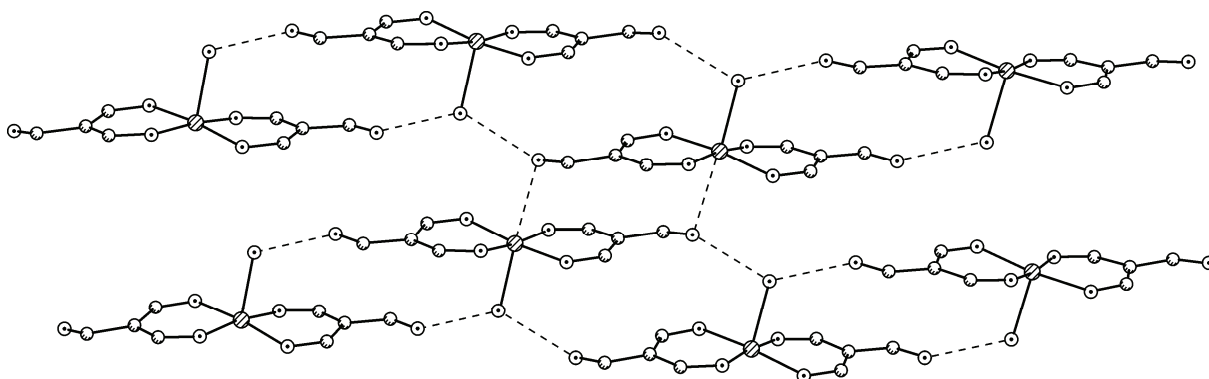


Рис. 2. Фрагмент слоя в структуре  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]$

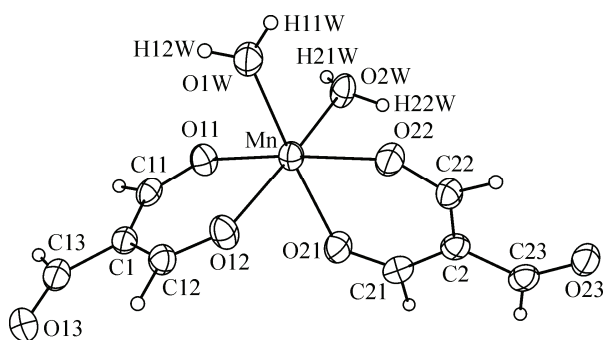


Рис. 3. Схема нумерации атомов в молекуле  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Эллипсоиды приведены с 35%-й вероятностью

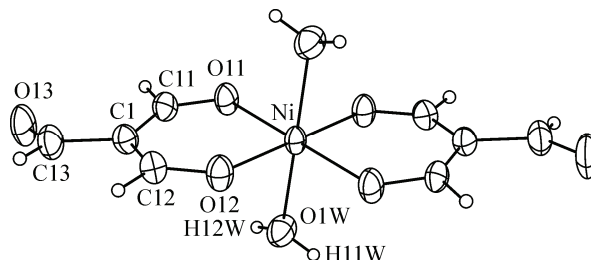


Рис. 4. Эллипсоиды (35 %) атомных смещений в структуре  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

В отличие от  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , в centrosymmetric молекулах  $\alpha$ - и  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (рис. 4) окружение атома металла представляет собой искаженный октаэдр, для которого расстояния  $\text{Ni}-\text{O}_L$  попадают в интервал  $1,992(2)-2,023(1)$  Å.

В молекулах всех комплексов хелатные циклы неплоские; достоверно регистрируется перегиб металлоцикла по линии  $\text{O}\dots\text{O}$ . При этом углы между плоскостями  $\text{OMO}$  и  $\text{OCCCO}$  оказались заметно разными:  $2,93(5)$  и  $13,11(5)^\circ$  в  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $3,79(3)$  и  $12,51(3)^\circ$  в  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $10,0(1)$  и  $16,7(1)^\circ$  в  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $9,8(2)^\circ$  в  $\alpha$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $8,7(1)^\circ$  в  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Структуры всех комплексов  $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  насыщены водородными связями между координированными молекулами воды и атомами  $\text{O}_L$  соседних молекул. При этом каркасное строение  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  возникает за счет образования  $\text{H}$ -связей между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и некоординированными атомами  $\text{O}_L$  (рис. 5). Слоистое и каркасное строение  $\alpha$ - и  $\beta$ -модифика-

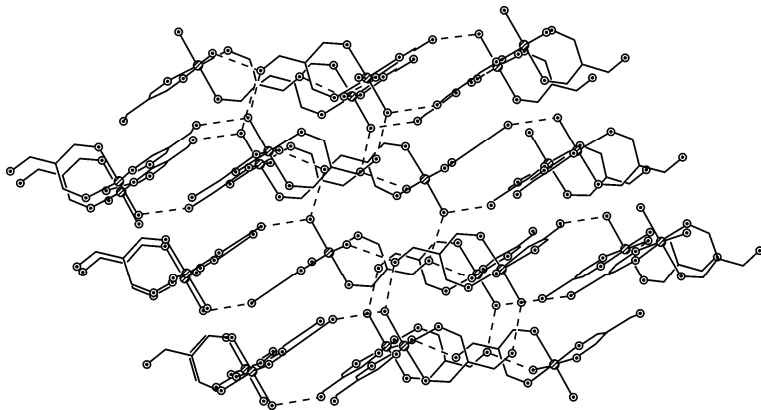


Рис. 5. Фрагмент каркаса в  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

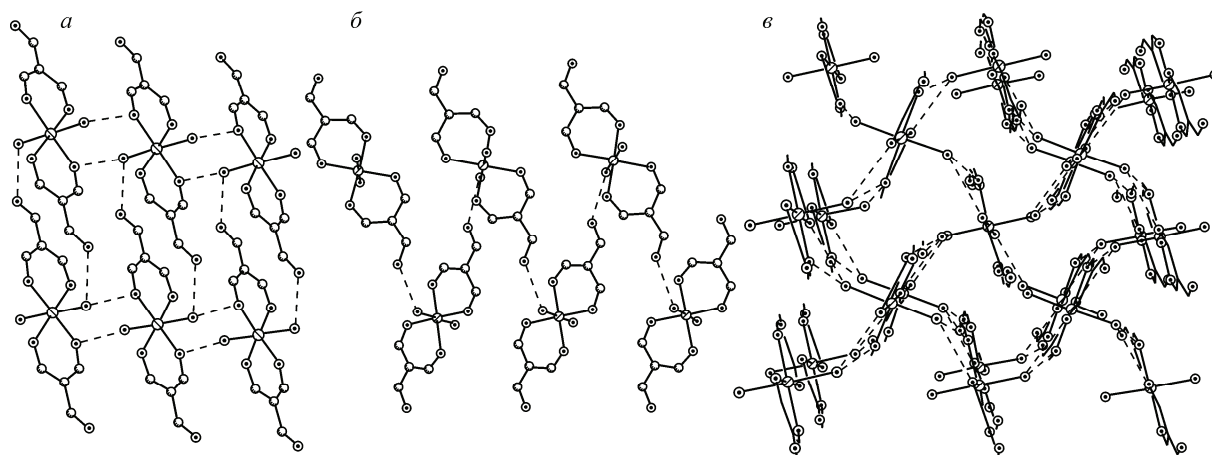


Рис. 6. Фрагмент структуры и схема водородных связей в  $\alpha$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (а) и  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; для  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  последовательно показано связывание водородными связями молекул в слой (б) и слоев в каркас (в)

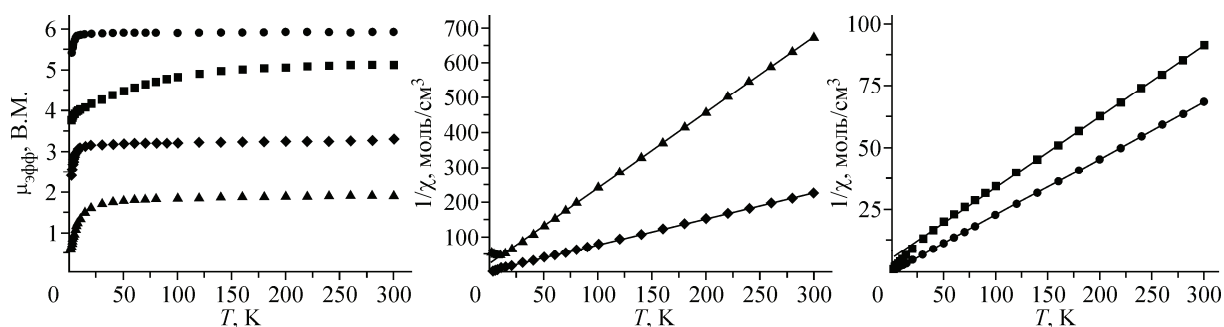


Рис. 7. Температурные зависимости эффективного магнитного момента и обратной магнитной восприимчивости для  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]$  (▲),  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (◆),  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (■) и  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (●)

ций комплекса  $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  обусловлено Н-связями с участием как некоординированных, так и координированных атомов  $\text{O}_L$  (рис. 6, а—в).

Температурные зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  и обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  для  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  представлены на рис. 7. Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К равны 1,89, 3,26, 5,12 и 5,92 В.М. для  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  соответственно. Для комплексов Cu(II), Ni(II) и Mn(II)  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не меняется при понижении температуры до 30 К и только при дальнейшем охлаждении наблюдается небольшое уменьшение до 0,54, 2,39 и 5,42 В.М. при 2 К для комплексов Cu(II), Ni(II) и Mn(II) соответственно. Для комплекса Co(II) значение  $\mu_{\text{эфф}}$  начинает уменьшаться при более высоких температурах — ниже 150 К и достигает 3,72 В.М. при 2 К. Зависимости обратной магнитной восприимчивости для комплексов Cu(II), Ni(II) и Mn(II) в интервале температур 300—30 К подчиняются закону Кюри—Вейсса. Для комплекса Co(II) ниже 150 К наблюдается отклонение от закона Кюри—Вейсса. Оптимальные значения постоянных Кюри и Вейсса приведены в табл. 2. Значения постоянных Кюри и величины  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К хорошо согласуются со значениями, типичными для соединений Cu(II), Ni(II), Co(II) и Mn(II). Постоянство  $\mu_{\text{эфф}}$  в широком температурном

Т а б л и ц а 2

Значения постоянных Кюри (С) и Вейсса (Θ) для  $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$

Комплекс	С, (К·см <sup>3</sup> )моль	Θ, К
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]$	0,46±0,01	-9,9±0,3
$\beta$ - $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1,33±0,01	-3,2±0,5
$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3,48±0,02	-18±1
$[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,39±0,01	-0,4±0,1

интервале указывает на изолированность парамагнитных центров. Отрицательные значения постоянной Вейсса и уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  ниже 30 К указывают на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между электронными спинами парамагнитных центров. Наблюдаемое для  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  ниже 150 К обусловлено спин-орбитальным взаимодействием, типичным для ионов  $\text{Co}(\text{II})$  в октаэдрическом окружении.

Таким образом, рентгеноструктурное исследование комплексов  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  с триформилметаном показало, что значимую роль в образовании структуры этих соединений играют водородные связи. С результатами структурного исследования соединений полностью коррелируют их магнитные свойства: множественная разделенность парамагнитных центров протяженными системами ковалентных и водородных связей обуславливает крайне слабое обменное взаимодействие между неспаренными электронами ионов металла. Отметим также, что полученная структурная информация может быть полезной при разработке синтеза разнометалльных твердых фаз с тридентатно-мостиковой координацией L.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 11-03-00027, 11-03-12001-офи-м-2011, 12-03-00067), РАН и СО РАН за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 5. – С. 381 – 400.
2. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* / Ed. R.G. Hicks. – Chichester, UK: Wiley, 2010.
3. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P. // *Acc. Chem. Res.* – 1989. – **22**. – P. 392 – 398.
4. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н., Сагдеев Р.З., Ячевский Д.С., Чижов Д.Л., Чарушин В.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – С. 1836 – 1840.
5. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Третьяков Е.В., Болтачева Н.С., Филякова В.И., Чарушин В.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – С. 2043 – 2050.
6. Ovcharenko V., Burdukov A., Musin R. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1995. – **273**. – P. 89 – 99.
7. Петров П.А., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Овчаренко В.И., Резников В.А., Сагдеев Р.З. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – С. 98 – 106.
8. Tretyakov E., Fokin S. // *Polyhedron.* – 2005. – **24**, N 16-17. – P. 2176 – 2184.
9. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н., Резников В.А., Подоплелов А.В. // *Журн. структур. химии.* – 1997. – **38**, № 4. – С. 750 – 761.
10. Tretyakov E.V., Eltsov I.V., Fokin S.V., Shvedenkov Yu.G., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. // *Polyhedron.* – 2003. – **22**, N 14-17. – P. 2499 – 2514.
11. Groth P. // *Acta Chem. Scand.* – 1987. – **A41**. – P. 178 – 182.
12. Arnold Z., Budesinsky M. // *J. Org. Chem.* – 1988. – **53**. – P. 5352 – 5353.