

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:546.732:546.742

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА 6-ЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА МАРГАНЦА С ИЗОНИКОТИНАМИДОМ

Е.Ю. Фурсова, В.И. Овчаренко, А.С. Богомяков, Г.В. Романенко

Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

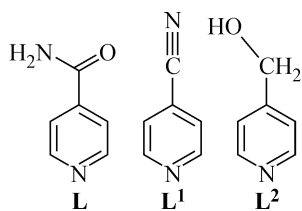
Статья поступила 26 января 2012 г.

Исследована структура соединения $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\text{L}_2]_{\infty}$, где Piv — пивалат-анион и L — изоникотинамид. Установлено, что его твердая фаза образована полимерными слоями, внутри которых шестиядерные фрагменты $\{\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\}$ связаны бидентатно-мостиковыми L. В межслоевое пространство кристалла, в котором проводился синтез, включены молекулы растворителя (Me_2CO или EtOAc).

Ключевые слова: комплексы Mn(II,III), многоядерные соединения, дитопные лиганды, изоникотинамид, координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ.

Дитопные лиганды дают возможность построения структур высокой размерности, поскольку потенциально могут участвовать в образовании разных типов связей. К числу таких лигандов принадлежит изоникотинамид (L), гетероциклический атом N которого благоприятен для образования прочной координационной связи с ионом переходного металла, а амидная группа может участвовать в образовании водородных связей. Таким образом, строение L допускает принципиальную возможность поэтапной молекулярной сборки магнитно-активных соединений на основе многоядерных комплексов переходных металлов.

В качестве исходного многоядерного соединения был выбран шестиядерный пивалат Mn(II,III) — $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{THF})_4]$, содержащий на "периферии" легко замещаемые молекулы THF. Ранее многоядерные соединения шестиядерного пивалата Mn(II,III) с L не исследовались. По этой причине возможность поэтапной сборки структуры высокой размерности за счет образования на первом этапе многоядерного комплекса, содержащего координированные посредством гетероциклических атомов N молекулы L, и построение на втором этапе структуры высокой размерности за счет введения в реакционную систему дополнительных молекул, способных образовывать множественные Н-связи, была не очевидной. Однако известные структурные данные по комплексам шестиядерного пивалата марганца с топологически родственными изоникотинамиду L^1 [1] и L^2 [2] допускали возможность получения твердых фаз молекулярного строения, образованных шестиядерными молекулами пивалата Mn(II,III), содержащими L^1 или L^2 , координированных только посредством гетероциклического атома N.



Проведенное исследование показало, что в использованных нами условиях при взаимодействии $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{THF})_4]$ с L в твердую фазу выделялся только полимер состава $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\text{L}_2]$. По-видимому, низкая растворимость данного соединения в органических средах оказалась причиной, препятствующей образованию и выделению на первом этапе синтеза молекулярного многоядерного комплекса и, как следствие, реализации обсуждавшейся выше возможности поэтапной сборки структуры высокой размерности.

Примеров полимерных комплексов металлов, в которых L выполняет μ_2 -мостиковую функцию, мало [3—6]. При этом среди них нет ни одного представителя многоядерных комплексов металлов I переходного ряда с мостиковым L, что побудило нас описать строение $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\text{L}_2]$.

Экспериментальная часть. Синтез $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\text{L}_2] \cdot 3\text{Me}_2\text{CO}$ (далее I) и $[\text{Mn}_6(\text{O})_2 \cdot (\text{Piv})_{10}\text{L}_2] \cdot 2\text{EtOAc}$ (далее II). К раствору 0,03 г (0,024 ммоль) L, растворенного в 20 мл кипящего ацетона (Me_2CO) или этилацетата (EtOAc) и затем охлажденного до комнатной температуры, прибавляли через фильтр раствор 0,2 г (0,012 ммоль) $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$ [7, 8], растворенного в 10 мл теплого Me_2CO или EtOAc . После выдерживания реакционной смеси в течение 1—2 суток образовывались кристаллы коричневого цвета. Выход ~60—70%. Найдено, %: С 46,2, Н 6,3, N 3,4. Вычислено для десольватированного продукта, $\text{C}_{62}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{Mn}_6\text{O}_{24}$, %: С 46,0, Н 6,4, N 3,5.

Массивы отражений получены на дифрактометре Smart Apex Duo (Mo-излучение, графитовый монохроматор, $T = 240$ К, поглощение учтено по программе SADABS [9]). Структуры решены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELX-97 [10]. Атомы водорода включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях, а их температурные факторы U_{H} приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и кислорода. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 864462 и 864463).

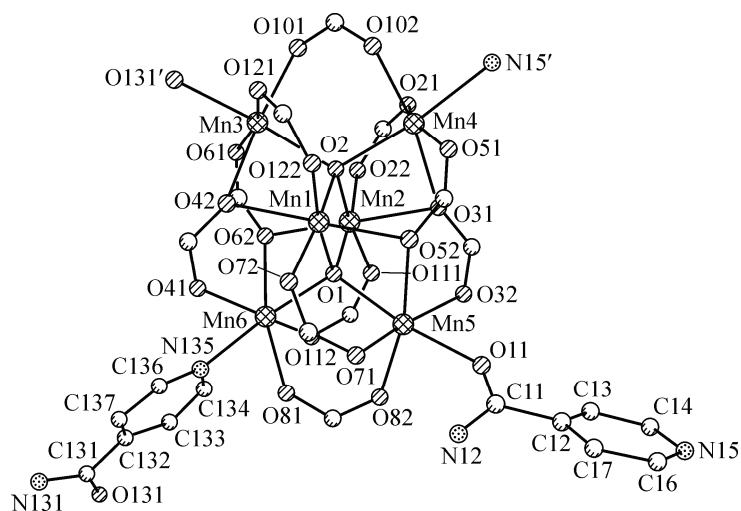
Кристаллы I и II моноклинные, пространственная группа $C2$, $Z = 4$.

I: $\text{C}_{71}\text{H}_{120}\text{Mn}_6\text{N}_4\text{O}_{27}$, $M = 1791,35$, $a = 23,9570(11)$, $b = 19,1057(9)$, $c = 22,5804(10)$ Å, $\beta = 108,757(3)^\circ$, $V = 9786,5(8)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,216$ г·см⁻³, $\mu = 0,816$ мм⁻¹, 40566 измеренных отражений ($1,80 < \theta < 28,00^\circ$), из них 22536 независимых, 10782 с $I > 2\sigma(I)$, 996 уточняемых параметров, $R_1 = 0,0508$, $wR_2 = 0,0995$.

II: $\text{C}_{70}\text{H}_{118}\text{Mn}_6\text{N}_4\text{O}_{28}$, $M = 1793,32$, $a = 23,7893(11)$, $b = 19,0485(10)$, $c = 22,5179(10)$ Å, $\beta = 108,483(2)^\circ$, $V = 9677,7(8)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,231$ г·см⁻³, $\mu = 0,826$ мм⁻¹, 39028 измеренных отражений ($1,40 < \theta < 27,99^\circ$), из них 20058 независимых, 12615 с $I > 2\sigma(I)$, 958 уточняемых параметров, $R_1 = 0,0485$, $wR_2 = 0,1155$.

Результаты и обсуждение. Структура $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\text{L}_2]_{\infty}$. Основным структурообразующим блоком соединения служит шестиядерный фрагмент $\{\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\}$ (рис. 1), в котором два "внутренних" атома марганца представляют собой ионы Mn^{3+} , а четыре терминальных — ионы Mn^{2+} [11—15]. Фрагмент $\{\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\}$ может быть представлен как два оксоцентрированных тетраэдра $[\text{Mn}_2^{3+}\text{OMn}_2^{2+}]$ с общим ребром $\text{Mn}^{3+} \dots \text{Mn}^{3+}$. Длина этого ребра (2,8258(10) в I и 2,8222(9) Å в II) существенно меньше остальных ребер $\text{Mn}^{2+} \dots \text{Mn}^{3+}$ (3,1542(10)—3,1845(11) Å). Соответственно и расстояния Mn—O до центрирующего атома O различны и составляют 1,875(3)—1,900(3) Å для атомов Mn^{3+} , связанных с двумя оксо-атомами, и 2,170(3)—2,199(3) Å для связанных с одним оксо-атомом (терминальные атомы Mn). Окружение центральных атомов Mn дополняется до искаженного октаэдра четырьмя атомами O пивалатных лигандов, выполняющих бидентатно-мостиковую (Mn—O 1,941(3)—1,970(3) Å) или тридентатную мостиково-циклическую функцию (Mn—O 2,225(3)—2,267(3) Å). У терминальных атомов Mn четыре позиции занимают атомы O_{Piv} (Mn—O 2,097(4)—2,369(4) Å), одну — мостиковый атом O и еще одну — атом O амидной группы или гетероциклический атом N изоникотинамида. При этом одноименные атомы занимают координационные места у атомов Mn, находящихся

Рис. 1. Кристаллографически независимая часть структуры и нумерация атомов в **I** и **II**. Операции симметрии для генерации эквивалентных атомов: N15' (N15, $-x+1/2$, $y-1/2$, $-z+1$) и O131' (O131, $-x+1/2$, $y-1/2$, $-z$)



в *транс*-позиции по отношению друг к другу во фрагменте $\{Mn_6(O)_2(Piv)_{10}\}$. Расстояния Mn—O_L и Mn—N_L лежат в интервалах 2,206(4)—2,260(4) и 2,322(4)—2,356(4) Å соответственно. Молекулы изоникотинамида выполняют роль μ_2 -мостиков, связывая шестиядерные фрагменты в слои (рис. 2), между которыми находятся сольватные молекулы ацетона (в **I**) или этилацетата (в **II**). NH₂-группы L образуют внутримолекулярные Н-связи с атомами O_{Piv} и сольватными молекулами.

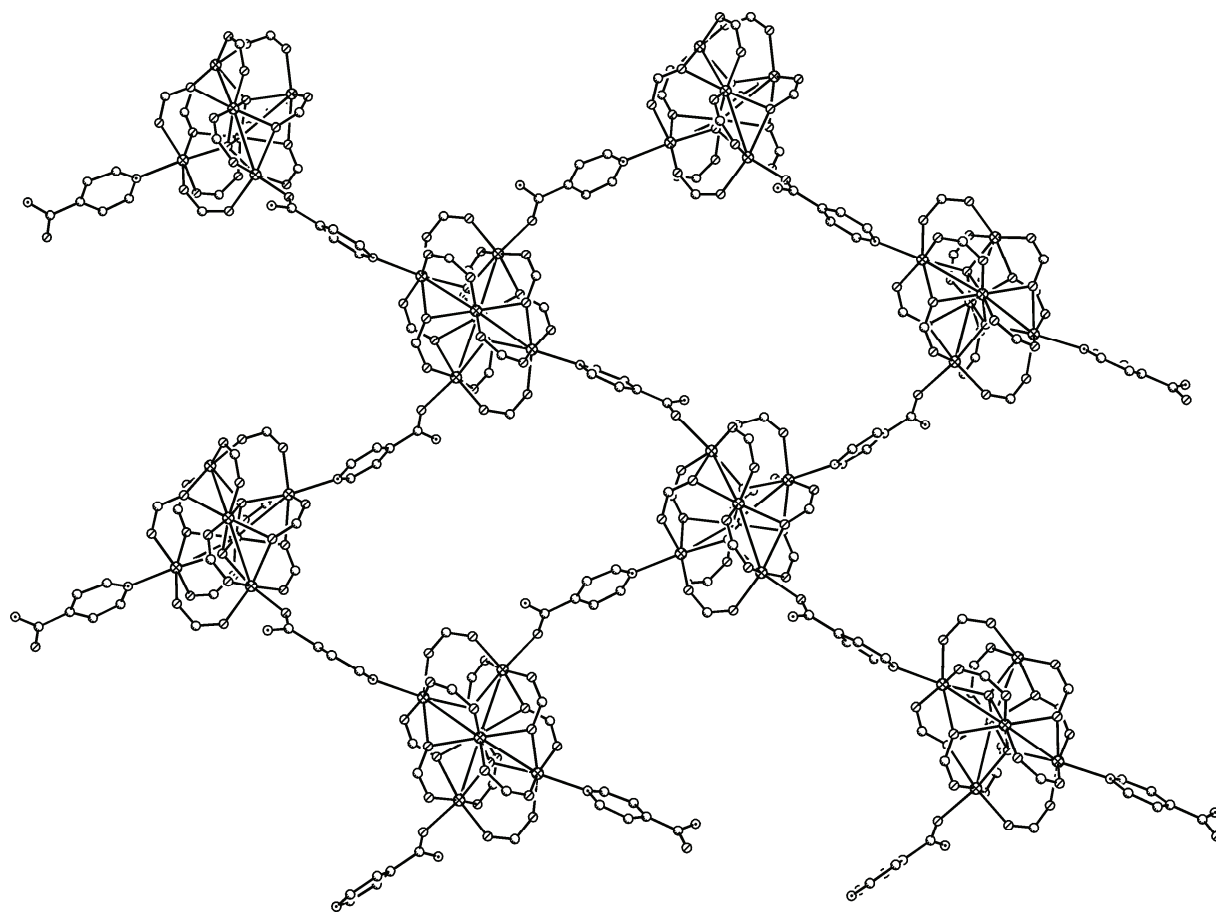


Рис. 2. Фрагмент слоя в структурах **I** и **II**

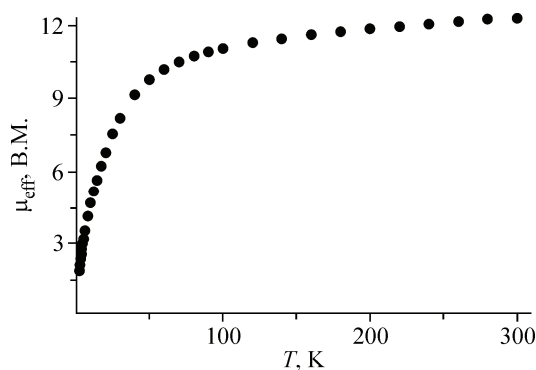


Рис. 3. Температурная зависимость эффективного магнитного момента для II

Проведенное исследование показало, что при взаимодействии $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{THF})_4]$ с изоникотинамидом в твердую фазу выделяется координационный полимер $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\text{L}_2]_n$, в котором шестиядерные фрагменты $\{\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}\}$ связаны в слои μ_2 -O,N-мостиковыми L.

Для твердых фаз, содержащих указанный шестиядерный фрагмент, характерна определенная зависимость эффективного магнитного момента (μ_{eff}) от температуры, которая анализировалась в работах [13—15]. Зарегистрированные нами экспериментальные зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для I и II (рис. 3) фактически совпадают с описанными в литературе, что служит независимым подтверждением наличия обсуждаемых шестиядерных фрагментов с типичными для них величинами обменных параметров между парамагнитными центрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00027, 12-03-00010), Президиума РАН, СО РАН и Министерства образования и науки РФ (грант 8436).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stamatatos T.C., Foguet-Albiol D., Perlepes S.P. et al. // Polyhedron. – 2006. – 25. – P. 1737 – 1746.*
2. *Parsons S., Murrie M., Teat S., Winpenny R., Wood P. // Cambridge Structural Database, version 5.32; Cambridge Crystallographic Data Centre: Cambridge, U.K., Nov 2010 (last update Nov. 2011). – CEJAI, OCEJOW.*
3. *Xiao-Li Zhao, Mak T.C.W. // Dalton Trans. – 2004. – P. 3212 – 3217.*
4. *Moncol J., Mudra M., Lonnecke P. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – 360. – P. 3213 – 3225.*
5. *Bhogala B.R., Thallapally P.K., Nangia A. // Cryst. Growth Des. – 2004. – 4. – P. 215 – 218.*
6. *Di Sun, Zhan-Hua Wei, Cheng-Feng Yang et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2011. – 13. – P. 1591 – 1601.*
7. *Murrie M., Parsons S., Winpenny R.E.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1998. – P. 1423 – 1424.*
8. *Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V. // Inorg. Chem. – 2004. – 43. – P. 3332 – 3334.*
9. *Bruker AXS Inc. (2004). SADABS (Version 2.10). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.*
10. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – A64, N1. – P. 112 – 122.*
11. *Fursova E., Ovcharenko V., Nosova K. et al. // Polyhedron. – 2005. – 24. – P. 2084 – 2093.*
12. *Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2009. – LIII. – С. 23 – 32.*
13. *Schake A.R., Vincent L.B., Li Q. et al. // Inorg. Chem. – 1989. – 28. – P. 1915 – 1923.*
14. *Wang S., Tsai H.-L., Streib W.E. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – P. 677 – 679.*
15. *Malaestean I.L., Kravtsov V.Ch., Speldrich M. et al. // Inorg. Chem. – 2010. – 49. – P. 7764 – 7772.*