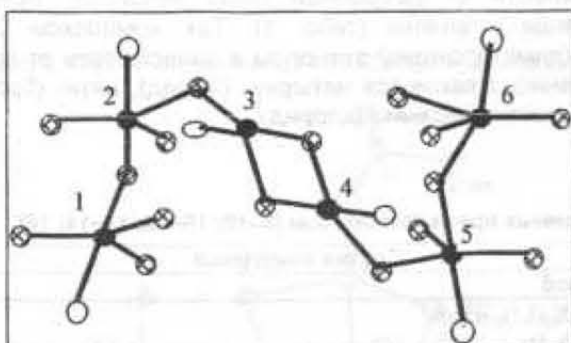


Anisotropic exchange interactions were found to contribute most to the magnitude of D , while the magnetic dipole-dipole contribution is negligible, $D_{\text{dipole}}(S=2) = 0.02 \text{ cm}^{-1}$.

This is only about 1/18 of D as determined from EPR and carries the opposite sign, indicating overwhelming contribution of the exchange interactions to the ZFS in the tetranuclear molecule. Calculated $E_{\text{dipole}}(S=2)$ is -0.005 cm^{-1} , one order of magnitude less than the experimental E value.

5.3. Cu(II) pairs differently coupled in hexa-copper complex with triethanolamine as bridging ligands [7]

The compound $[\text{Cu}_3\text{CdI}_2(\text{TeaH})_3]_2 \cdot 4\text{dmf}$ (H_3Tea – triethanolamine) has a peculiar topology with 6 copper atoms joined by bridging O atoms from the ligands to form a zig-zag chain with Cu-Cu separations being 2.937(2) – 2.405(2) Å.



The molecular symmetry implies that there are only three different next-neighbor exchange integrals and other exchange interactions were neglected. The magnetic moments were fitted with $J_{12} = J_{56} = 68 \text{ cm}^{-1}$, $J_{23} = J_{45} = 20 \text{ cm}^{-1}$, $J_{34} = -61 \text{ cm}^{-1}$ according to spin Hamiltonian $H = \sum_i \sum_j J_{ij} S_i S_j$. The relations between exchange integrals are in qualitative agreement with the structure. The ground state of the system is a triplet, $S=1$. This result is confirmed by the high-field, low temperature EPR spectra (fig. 12) in which a signal due to the triplet state was observed.

The EPR spectrum exhibits effects due to non-coaxiality of the g and zero-field splitting tensors and probably also due to the antisymmetric (Dzialoshinskii–Moriya) exchange interactions that are possible in the copper pairs 1-2, 2-3, 4-5 and 5-6 where the copper atoms are not symmetry-related. The work on full interpretation of the EPR spectra is in progress.

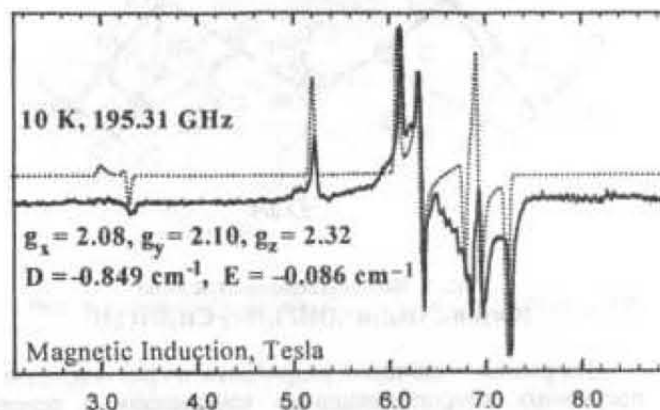


Fig. 12. Spectra of $[\text{Cu}_3\text{CdI}_2(\text{TeaH})_3]_2 \cdot 4\text{dmf}$ at 10 K and 195.31 GHz; experimental (broad) and the simulated triplet state spectrum (narrow)

1. Buvaylo E.A., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu. et al. // Chem. Commun. – 2005. – P. 4876.
2. Buvaylo E.A., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44. – P. 206–216.
3. Gumienna-Konteczka E., Jezierska J., Lecouvey M. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2002. – Vol. 89. – P. 13.
4. Jezierska J., Glowiatk., Ozarowski A. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 28. – P. 275.
5. Jezierska J., Ozarowski A., Vučković G. // Nukleonika. – 1997. Vol. 42. – P. 475.
6. Jezowska-Trzebiatowska B., Jezierska J., Baranowski J., Ozarowski A. // J. Mol. Structure. – 1980. – Vol. 61. – P. 337.
7. Kokozay V.N., Ozarowski A. – prepared for publication.
8. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // Europ. J. Inorg. Chem. – 2002. – P. 2163.
9. Voronkova V.K., Vučković G., Jezierska J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 262. – P. 147.

Надійшла до редколегії 16.02.06

В. Скопенко, д-р хим. наук, В. Козозей, д-р хим. наук

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Идея прямого синтеза – использование металлов или их оксидов как исходных веществ для получения координационных соединений – получила дальнейшее развитие в виде "солевого", "аммонийного", "прямого темплатного" и "прямого перманганатного" методов синтеза гетерополиядерных комплексов переходных металлов. На примере комплексов с аминспиртами, этилендиамином и их производными показаны преимущества предлагаемого подхода при получении гетерополиядерных комплексов переходных металлов. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа наиболее интересных соединений. Обсуждаются возможные направления дальнейшего развития методов прямого синтеза гетерополиядерных комплексов.

The idea of direct synthesis of coordination compounds – use of elemental metals or their oxides as starting materials – has been developed into "salt route", "ammonium salt route", "direct template synthesis" and "direct permanganate" methods to synthesize heteropolynuclear complexes of transition metals. The advantages of this approach in obtaining of heteropolynuclear complexes are shown taking complexes of transition metals with aminoalcohols ligands, ethylenediamine and their derivatives as an example. The results of the X-ray crystal structure analysis of the most interesting complexes are presented. The perspectives of the development of the direct synthesis methods for preparation of heteropolynuclear complexes are discussed.

Гетерополиядерные комплексы в последнее время привлекают все большее внимание своими магнитными, электрохимическими и биологическими свойствами [6; 7; 23]. В качестве одного из наиболее интересных примеров гетерополиядерных комплексов можно привести соединение с диэтаноломином $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HL})_4]\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [3], содержащее макроциклический фрагмент Cu_2Zn_2 (рис. 1).

Из-за довольно большого расстояния между атомами меди (~ 5,7 Å) трудно было предположить наличие между ними обменных взаимодействий. Тем не менее, атомы меди, связанные мостиком -O-Zn-O-, проявляют существенное антиферромагнитное взаимодействие ($J = -35,0 \text{ см}^{-1}$), которое может передаваться через d-орбитали диамагнитных атомов цинка.

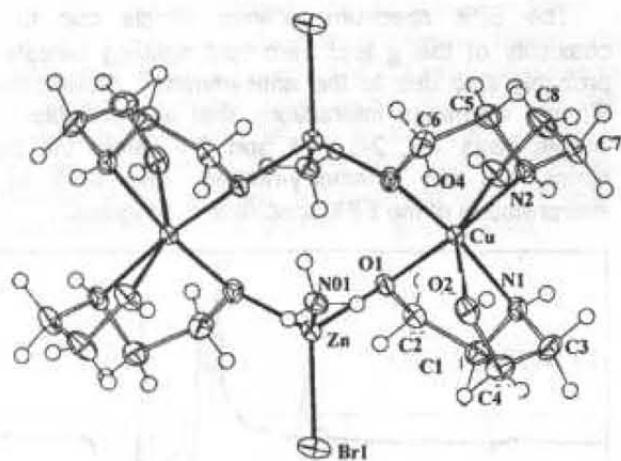
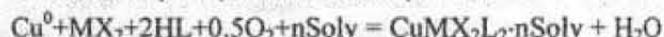


Рис. 1. Молекулярное строение $[Cu_2Zn_2(NH_3)_2Br_2(HL^3)_4]Br_2 \cdot CH_3OH$ [3]

Эта статья посвящена разработке новых подходов к получению гетерополиядерных комплексов, в основе которых лежит идеология прямого синтеза (ПС) координационных соединений [2].

Исходя из протонодонорных свойств лигандов были предложены два основных метода ПС, условно названные "солевой" и "аммонийный". "Солевой" метод был разработан для случая протонодонорных лигандов и на примере гетерополиядерных комплексов меди с аминспиртами (HL) может быть представлен, например такой схемой реакции:



Использование металла приводит к общему дефициту анионов в системе, что способствует депротонизации аминспирта, который сам становится источником анионов, которые объединяют атомы различных металлов. Полученные таким путем гетерополиядерные комплексы с аминспиртами имеют, как правило, молекулярное строение и отличаются различным соотношением металлов, которое может изменяться в зависимости от выбранной пары металлов, природы лиганда и аниона (табл. 1). Так, комплексы Cu/Cd с 2-(диметиламино)-этанолом в зависимости от природы аниона являются четырех- (йодид), пяти- (бромид) или шестиядерными (хлорид).

Таблица 1. Примеры гетерополиядерных комплексов, полученных прямым синтезом [8-10; 19-22; 11-14; 16]

Исходная система	Состав комплекса
"Солевой" метод	
$Cu^0 - PbX_2 - HL^1 - Solv$	$CuPbX_2(L^1)_2 \cdot nSolv$ $X = Cl, Br, I$ $Solv = dmso, HL^1; n = 0; 1$
$Cu^0 - MX_2 - HL^2 - Solv$	$Cu_2MX_3(L^2)_3 \cdot Solv; M = Co, Pb;$ $X = Cl, I, NCS; Solv = CH_3CN, dmf, dmso$
$Cu^0 - CoX_2 - H_2L^2 - CH_3CN$	$[Cu_2Co(\mu_3-OH)Br_2(L^2)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$ $[Cu_2Co(\mu_3-OH)I_2(L^2)_3]_2 \cdot 4CH_3CN$
$Cu^0 - Co(OAc)_2 - H_3L^4 - Solv$	$[Cu_2Co^{III}Co^{II}_2(OAc)_4(H_2L^4)_2(L^4)_2] \cdot 2HOAc$
"Аммонийный" метод	
$Cu^0 - ZnO - NH_4X - HL^2 - Solv$	$Cu_2Zn(NH_3)_nX_3(L^2)_3 \cdot mCH_3CN$ $X = Cl, Br, I, NCS; n = 0; 3, m = 0; 1$
$Cu^0 - ZnO - NH_4X - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, CH_3CN, dmf, dmso$	$[Cu(en)_2ZnX_4] \cdot nSolv X = Cl, Br, I, NCS, OAc$ $Solv = H_2O, CH_3CN, dmf, dmso; n = 0; 0.5; 1$
$Cu^0 - CdO - NH_4X - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, CH_3CN, dmf, dmso$	$[Cu(en)_2CdX_4] \cdot nSolv X = Cl, Br, I,$ $Solv = dmf, dmso; n = 0; 1$
$Cu^0 - CdO - NH_4OAc - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, CH_3CN, dmf, dmso$	$[Cu(en)_2][Cd_2(OAc)_6]$
$Cu^0 - CdO - NH_4NCS - en - CH_3OH$	$[Cu(en)_2]_3[Cd(NCS)_6](NCS)_2$
"Солевой" + "Аммонийный"	
$Cu^0 - Cd(OAc)_2 - NH_4X - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, dmf, dmso$	$[Cu(en)_2Cd(OAc)_2X_2]$ $X = Cl, Br$
$Cu^0 - Cd(OAc)_2 - NH_4I - en - Solv$ $Solv = dmf, dmso$	$[Cu(en)_2CdI(OAc)_3]$
$Cu^0 - Cd(OAc)_2 - NH_4NCS - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, CH_3CN, dmf$	$[Cu_2(en)_4Cd_2(OAc)_2(NCS)_6]$
$Cu^0 - Cd(dca)_2 - NH_4NCS - en - CH_3OH$	$[Cu(en)_2Cd(dca)_2(NCS)_2]$
$ZnO - NiX_2 - NH_4X - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, CH_3CN, dmf, dmso$	$[Ni(en)_3][ZnX_4] \cdot nSolv X = Cl, Br, NCS$ $Solv = CH_3CN, dmso; n = 0; 1; 2$
$CdO - NiX_2 - NH_4X - en - Solv$ $Solv = CH_3OH, CH_3CN, dmf, dmso$	$[Ni(en)_3][CdX_4] \cdot nSolv X = Cl, Br$ $Solv = dmso; n = 0; 3$
$CdO - NiBr_2 - NH_4Br - en - dmf$	$[Ni(en)_2(dmf)_2][CdBr_4]$
$CdO - Ni(NCS)_2 - NH_4NCS - en - CH_3CN$	$[Ni_2(en)_4Cd(NCS)_6] \cdot CH_3CN$

В основе кристаллической структуры йодидного комплекса лежат димерные centrosymmetric молекулы $[Cd_2Cu_2I_4(L^2)_4(dmso)_2]$ с зигзагоподобными цепочками Cd-Cu-Cu-Cd (рис. 2). Четыре металлических центра объединены мостиковыми атомами кислорода четырех остатков аминспирта и двух молекул диметилсульфок-

сида. Такой μ_2 -мостиковый способ координации dmso к атомам различных металлов обнаружен впервые.

В пятиядерном бромидном комплексе $[Cd_2Cu_3Br_6(L^2)_4(dmso)_2]$ (рис. 3) присутствие молекулярного центра инверсии вынуждает все атомы металлов находиться в одной плоскости. При этом образуется параллелограмм - Cu-Cd-Cu-Cd-, в центре которого на-

ходится атом меди. Молекулы dmsо, в отличие от иодидного комплекса, координируются только к атомам кадмия.

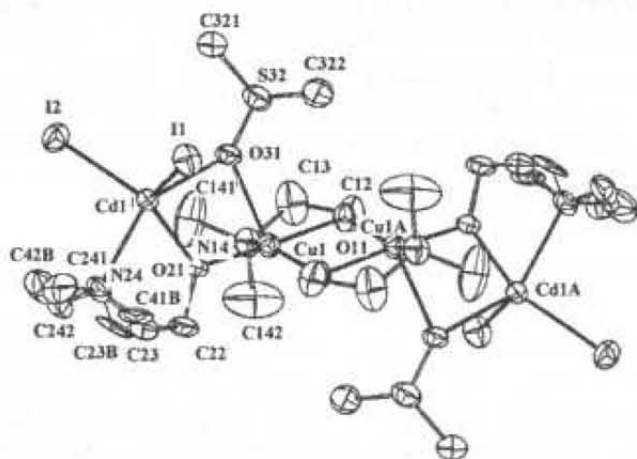


Рис. 2. Строение комплекса $[Cd_2Cu_2I_4(L^2)_4(dmsO)_2]$ [22]

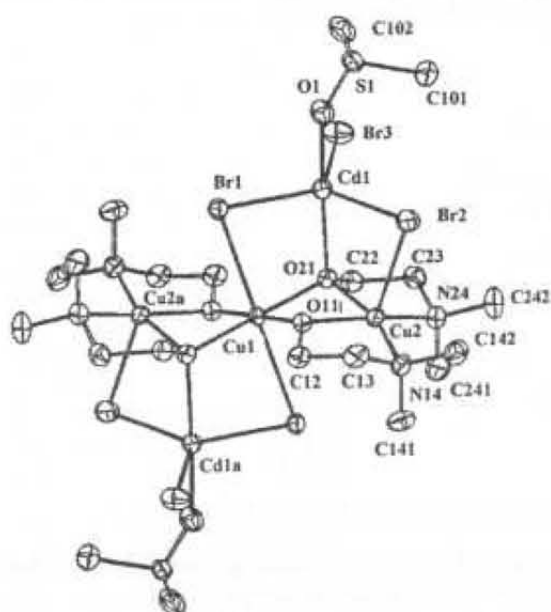
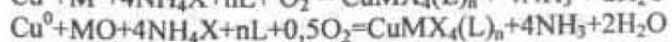
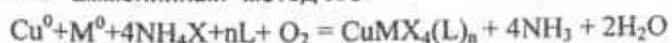


Рис. 3. Строение комплекса $[Cd_2Cu_3Br_6(L^2)_4(dmsO)_3]$ [22]

Шестиядерный комплекс $[Cd_4Cu_2Cl_6(L^2)_6(H_2O)_2]$ состоит из двух симметрично связанных мостиковыми атомами кислорода 2-(диметиламино)-этанольных групп триядерных фрагментов $CuCd_2$ (рис. 4), в которых атомы металлов расположены по вершинам треугольника. Два кристаллографически независимых атома кадмия имеют различное координационное окружение, но оба образуют координационные полиэдры в виде искаженного октаэдра.

Для случая апротонных лигандов можно предложить "аммонийный" метод ПС:



При таком подходе довольно легко создавать общий дефицит лиганда в системе, что вынуждает присутствующие анионы проявлять свои мостиковые свойства и объединять атомы различных металлов. Возможности этого подхода можно продемонстрировать на примере комплексов с этилендиамином, для которого не характерна мостиковая функция (табл. 1). Поэтому мостиковую функцию выполняют присутствующие анионы. Такое изменение природы мостикового лиганда приводит к образованию комплексов преимущественно полимерного строения. Так, комплекс $[Ni(en)_3][ZnCl_4]$ построен из ионов $[Ni(en)_3]^{2+}$ и $[ZnCl_4]^{2-}$, которые посредством водородных связей формируют трехмерный каркас (рис. 5).

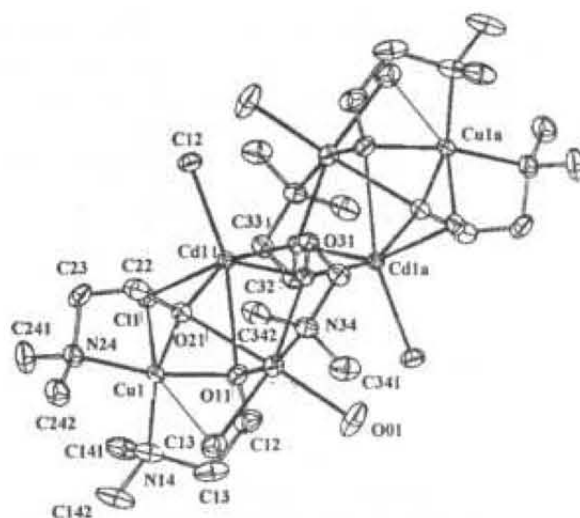


Рис. 4. Строение комплекса $[Cd_4Cu_2Cl_6(L^2)_6(H_2O)_2]$ [22]

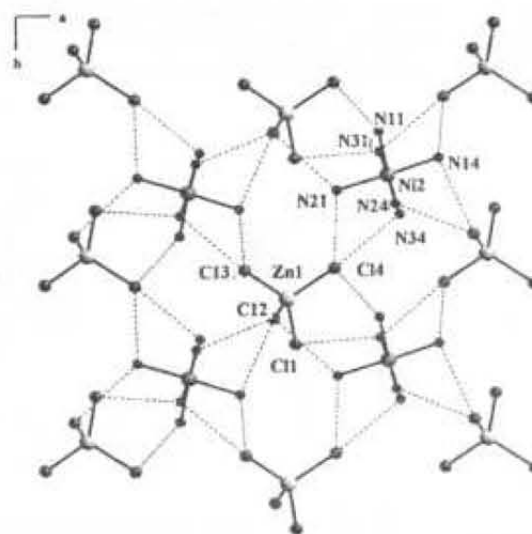


Рис. 5. Каркасное строение комплекса $[Ni(en)_3][ZnCl_4]$ [12]

При этом каждый катион $[Ni(en)_3]^{2+}$ образует водородные связи с пятью анионами $[ZnCl_4]^{2-}$. Соединение $[Ni(en)_3][ZnCl_4] \cdot 2dmsO$ содержит те же строительные блоки, однако присутствие двух некоординированных молекул диметилсульфоксида приводит к существенному изменению пространственного строения (рис. 6). Последние препятствуют образованию водородных связей между соседними полимерными слоями. Поэтому образование каркаса не наблюдается.

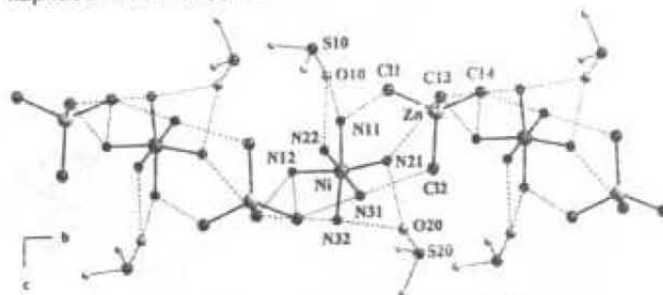


Рис. 6. Сетчатое строение комплекса $[Ni(en)_3][ZnCl_4] \cdot 2dmsO$ [12]

В отличие от диметилсульфоксида присутствие молекул некоординированного ацетонитрила в комплексе $[Ni(en)_3][Zn(NCS)_4] \cdot CH_3CN$ не препятствует образованию каркасной структуры. При этом каждый катион $[Ni(en)_3]^{2+}$ с помощью водородных связей связан с пятью анионами $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ и одной молекулой ацетонитрила (рис. 7), расположенной в пустотах кристаллической решетки.

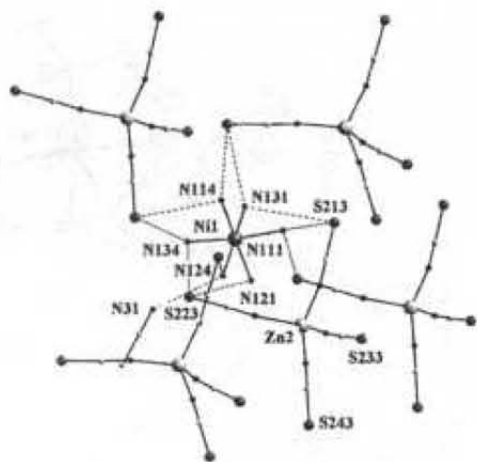
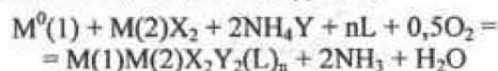


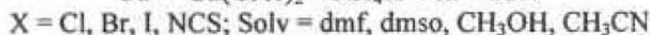
Рис. 7. Окружение катиона $[Ni(en)_3]^{2+}$ в комплексе $[Ni(en)_3][Zn(NCS)_4] \cdot CH_3CN$ [12]

Существенное влияние природы аниона на ядерность и координационную топологию может быть использовано для регулируемого изменения строения гетерополиядерного комплекса путем получения соединений с необ-

ходимой комбинацией анионов. Интересные возможности синтеза гетерополиядерных комплексов с определенным набором различных по природе анионов дает комбинация "солевого" и "аммонийного" методов ПС:



Для синтеза разноанионных гетерополиядерных координационных полимеров были использованы модельные системы [11]:



Сетчатый полимер на водородных связях $[Cu(en)_2Cd(\mu-Cl)(\mu-OAc)Cl(OAc)]_n$ содержит спиралеподобные цепочки, построенные из структурных фрагментов $Cu(en)_2^{2+}$ и $Cd(\mu-Cl)(\mu-OAc)Cl(OAc)^{2-}$, которые связаны между собой мостиковым атомом хлора и атомом кислорода ацетатной группы, которая одновременно выполняет бидентатно-хелатную и монодентатно-мостиковую функции (рис. 8).

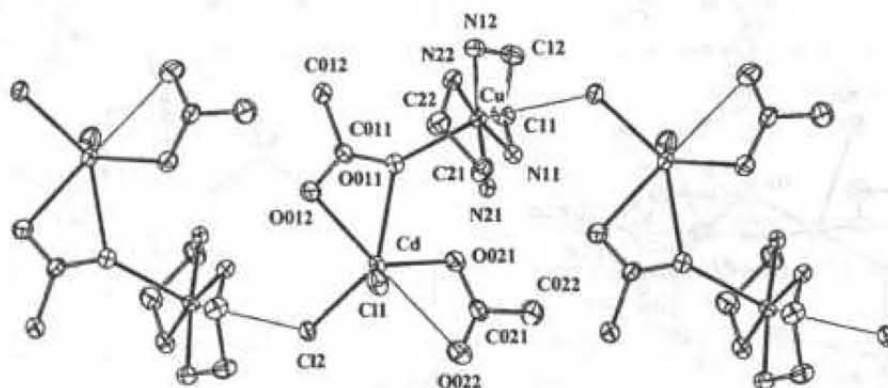


Рис. 8. Строение цепочки в сетчатом полимере $[Cu(en)_2Cd(\mu-Cl)(\mu-OAc)Cl(OAc)]_n$ [11]

Спиралеподобные цепочки подобного строения содержит и сетчатый полимер на водородных связях $[Cu(en)_2CdI_{1,64}(OAc)_{2,36}]_n$ (рис. 9). По результатам РСА было установлено, что в структуре обе мостиковые ацетатные группы частично замещены иодидными анионами. Таким образом, кроме основного структурного фрагмента $Cd(\mu-OAc)_2I(OAc)^{2-}$ в комплексе также присутствует фрагмент $Cd(\mu-OAc)(\mu-I)I(OAc)^{2-}$. Поэтому формулу комплекса можно записать в виде

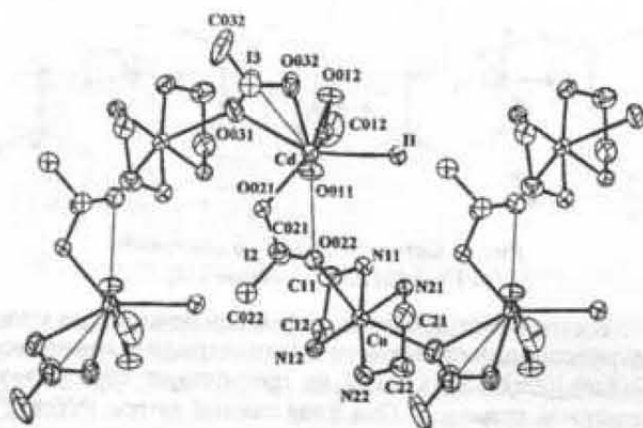
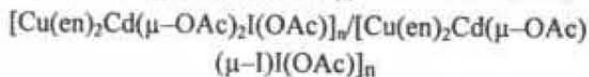


Рис. 9. Строение цепочки в сетчатом полимере $[Cu(en)_2CdI_{1,64}(OAc)_{2,36}]_n$ [11]

с различной статистической вероятностью обеих компонентов в кристаллической решетке.

В отличие от предыдущих комплексов, комплекс $[Cu_2(en)_4Cd_2(NCS)_2(NCS)_4(OAc)_2]_n$ является сетчатым полимером на ковалентных связях и содержит структурные фрагменты $Cu(en)_2^{2+}$ и $[Cd_2(NCS)_6(OAc)_2]_n^{4-}$, связанные между собой мостиковыми тиоцианатными группами (рис. 10). Полимерные разноанионные цепочки $-NCS-Cd(NCS)_2(OAc)-SCN-Cd(NCS)_2(OAc)-NCS$

– практически линейны. Сетчатый полимер состоит из 18-членных колец $[Cd_3(\mu_{1,3}-NCS)_4Cu_2S_{NCS}]$.

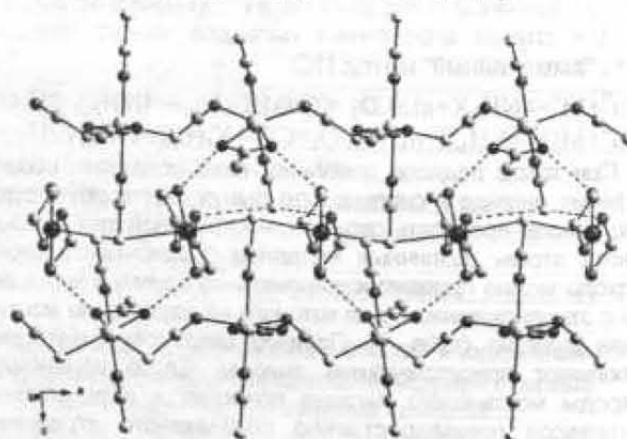
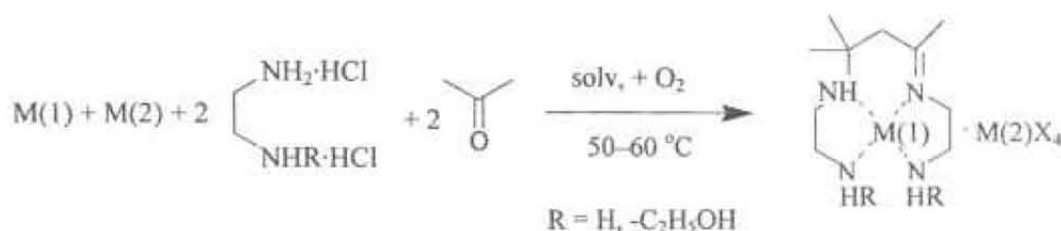


Рис. 10. Сетчатое строение комплекса $[Cu_2(en)_4Cd_2(NCS)_2(NCS)_4(OAc)_2]_n$ [11]

Одним из путей избежания сложного синтеза органических лигандов может быть совокупность подходов и методов, которые названы "метод возникающих лигандов". Если лиганд образуется в процессе получения комплекса, то отпадает необходимость в его сложном органическом синтезе. Как оказалось, хорошо извест-

ные темплатные реакции [4] могут протекать и в условиях прямого синтеза гетерополиядерных комплексов, но в отличие от классических макроциклических лигандов приводят к образованию открытоцепочечных оснований Шиффа [1]:



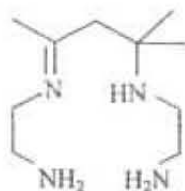
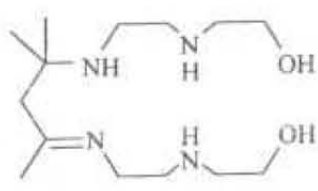
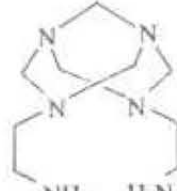
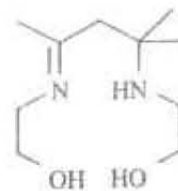
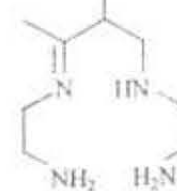
Используя таким путем простые и доступные органические вещества (этилендиамин и его производные, ацетон, формальдегид) можно в одну стадию получить

гетерополиядерные комплексы с лигандами, приведенными в табл. 2.

Таблица 2. Гетерополиядерные комплексы, полученные "прямым темплатным" синтезом

Исходная система	Состав комплекса
M ¹ - M ² - en·2HX - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ - M ² - en - NH ₄ X - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ - ZnO - en·2HX - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ - ZnO - en - NH ₄ X - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ = Cu, Ni; M ² = Zn, Mn; X = Cl, Br, NCS; Solv = CH ₃ OH, CH ₃ CN, dmf, dmsO	[NiL ⁵][M ² X ₄] [CuL ⁵ XM ² X ₃]
Co - ZnO - en·2HCl - (CH ₃) ₂ CO - dmf Co - ZnO - en·2HCl - NH ₄ Cl - (CH ₃) ₂ CO - dmf Co - ZnO - ZnCl ₂ - en·2HCl - (CH ₃) ₂ CO - dmf	[CoL ⁵ Cl ₂][ZnCl ₃ (dmf)] [Co(en) ₃] ₂ [ZnCl ₄]Cl ₄ ·4H ₂ O
M ¹ - M ² - ena·2HCl - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ - M ² - ena - NH ₄ Cl - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ - ZnO - ena·2HCl - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ - ZnO - ena - NH ₄ Cl - (CH ₃) ₂ CO - Solv M ¹ = Cu, Ni; M ² = Zn, Mn; Solv = CH ₃ OH, CH ₃ CN, dmf, dmsO	[M ¹ L ⁵][M ² Cl ₄]
Ni - ZnO - en·2HX - NH ₄ X - CH ₂ O - Solv Ni - ZnO - en - NH ₄ X - CH ₂ O - Solv X = Cl, Br; Solv = CH ₃ OH, dmf, dmsO	[NiL ⁷][ZnX ₄]
Cu - ZnO - Hea·HCl - (CH ₃) ₂ CO - CH ₃ CN Cu - ZnO - Hea·HCl - NH ₄ Cl - (CH ₃) ₂ CO - CH ₃ CN Cu - ZnCl ₂ - Hea·HCl - Hea - (CH ₃) ₂ CO - CH ₃ CN	[CuL ⁸ ZnCl ₃] ₂
Cu - ZnO - en - NH ₄ Cl - CH ₃ COC ₂ H ₅ - CH ₃ OH Cu - ZnO - en - NH ₄ Cl - CH ₃ COC ₂ H ₅ - CH ₂ O - dmsO	[CuL ⁹ ClZnCl ₃]

en - этилендиамин; ena - N-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин; Hea - 2-аминоэтанол

L⁵L⁶L⁷L⁸L⁹

Комплексы с лигандом, образующимся при конденсации этилендиамина и ацетона, в большинстве случаев, являются анионно-катионными. В основе их строения

лежат комплексные катионы [M¹L⁵]²⁺ (M¹ = Cu, Ni) и анионы [M²X₄]²⁻ (M² = Zn, Mn; X = Cl, Br), связанные многочисленными водородными связями (рис. 11).

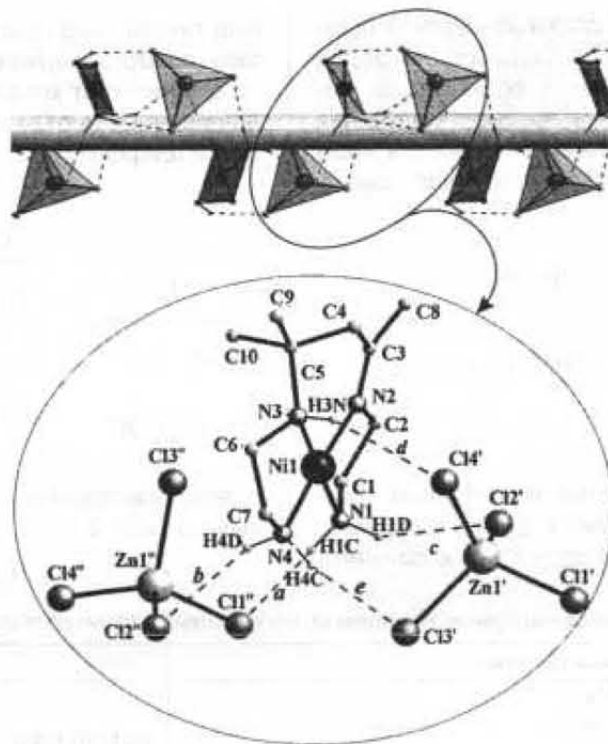
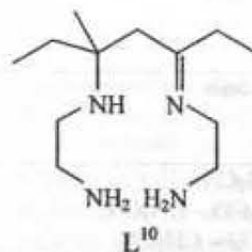
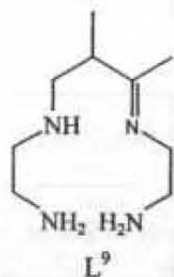
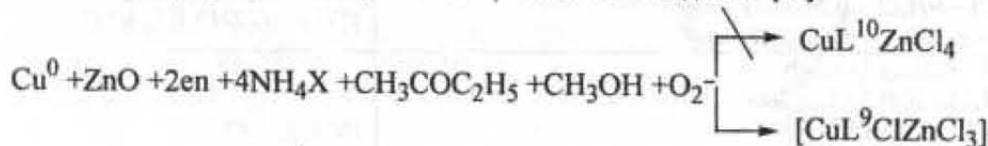


Рис. 11. Система водородных связей между катионами и анионами в комплексе $[\text{NiL}^5][\text{ZnCl}_4]$ и их спиралеподобная упаковка [18]

При замене ацетона на метилэтилкетон вместо комплекса с лигандом L^{10} , образующегося в условиях

традиционного темплатного синтеза [5], получен комплекс с лигандом L^9 [17]:



Было показано [17], что в условиях прямого синтеза метанол окисляется до формальдегида, который затем вступает во взаимодействие с этилендиамином и метилэтилкетонном по реакции Манниха.

В комплексе $[\text{CuL}^9\text{ClZnCl}_3]$ катионные $\text{Cu}(\text{L}^9)^{2+}$ и анионные фрагменты ZnCl_4^{2-} связаны между собой как координационными Cu-Cl, так и водородными связями, образуя полимерные цепочки (рис. 12).

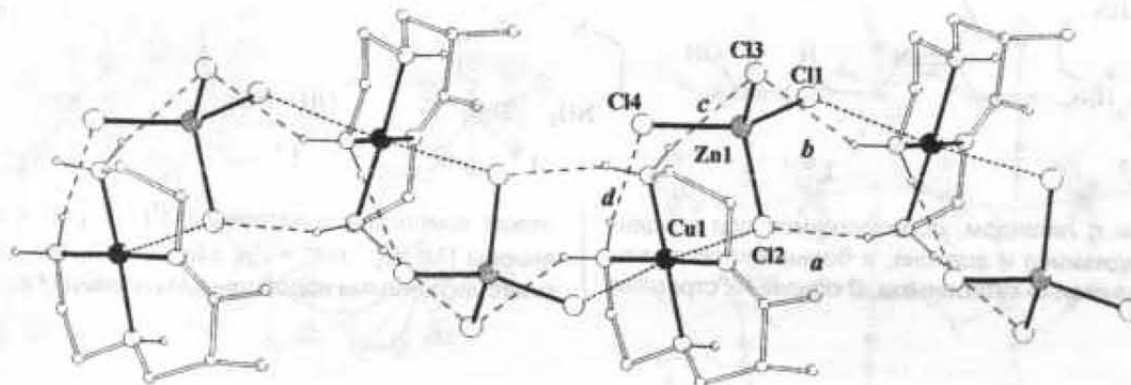


Рис. 12. Структура цепочки в комплексе $[\text{CuL}^9\text{ClZnCl}_3]$ [17]

Другие разновидности реакции Манниха также могут протекать в условиях прямого синтеза, например, конденсация этилендиамина с формальдегидом и аммиаком (табл. 2). Катионы $[\text{NiL}^7]^{2+}$ в комплексе $[\text{NiL}^7][\text{ZnCl}_4]$ при помощи сильной водородной связи

N-H...N объединяются в цепочки, которые связаны водородными связями N-H...Cl с анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, образуя сетчатый полимер (рис. 13).

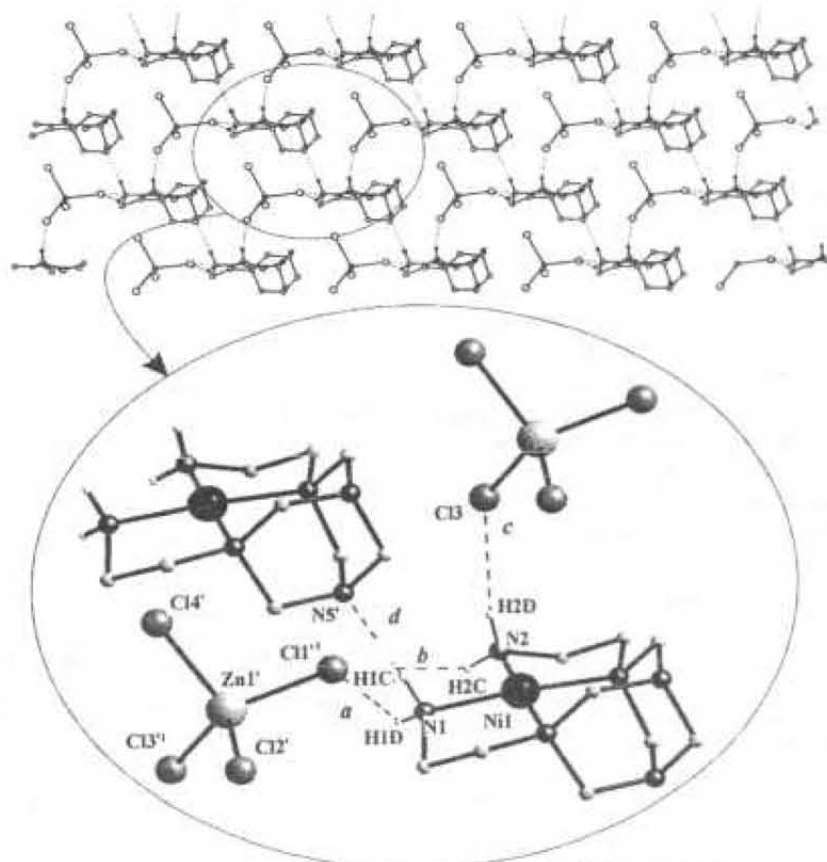


Рис. 13. Сетчатое строение комплекса $[\text{NiL}^7][\text{ZnCl}_4]$ [18]

В качестве разрабатываемых в настоящее время новых методов получения гетерополиядерных комплексов можно упомянуть использование анионных комплексов в ПС как источников строительных блоков, а также "прямой перманганатный" синтез. Первый метод можно продемонстрировать на примере соли Рейнеке (табл. 3), анион которой способен образовывать как ковалентные, так и водородные связи. Для

синтеза гетерополиядерных комплексов могут быть использованы системы



Кроме солей аммония возможно использование и солей щелочных металлов, содержащих комплексный анион, например, нитропруссид натрия (табл. 3):

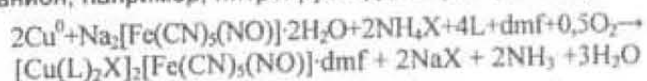


Таблица 3. Гетерополиядерные комплексы, образующиеся в условиях прямого синтеза при использовании в качестве источников строительных блоков соли Рейнеке $(\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4[\text{R}])$ или нитропруссид натрия $(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2[\text{NP}])$

Исходная система	Состав комплекса
$\text{Co}^0 - \text{NH}_4[\text{R}] - \text{dmso}$	$[\text{Co}(\text{dmso})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 6\text{dmso} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4[\text{R}] - \text{en} - \text{dmf}$	$[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\{\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}_2(\text{NCS})_2(\text{NCS})_2][\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4[\text{R}] - \text{Me}_2\text{en} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2(\text{dmf})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{dmf}$ $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{X} - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{phen} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{X}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{dmf}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OAc}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{NCS} - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{phen} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{phen} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmf}$ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{CN})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{NCS} - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{dipy} - \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_4(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})](\text{NCS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

dipy – 2,2'-дипиридил; phen – 1,10-фенантролин

Таблица 4. Гетерополиядерные комплексы марганца, полученные "прямым перманганатным" синтезом

Исходная система	Состав комплекса
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{MnCl}_4] \cdot \text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{phen} \cdot \text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4] \cdot 2\text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - \text{NBu}_4\text{MnO}_4 - \text{Me}_2\text{en} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mn}_2\text{Ox}_3]$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - \text{H}_2\text{succ} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{succ})_2\text{Cl}_2]$
$\text{Ni}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{H}_3\text{L} \cdot \text{HCl} - \text{PhCOOH} - \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{MnNi}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{HL}^4)(\text{PhCOO})_4 \cdot \text{PhCOOH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Me_2en – N,N-диметиленэтилендиамин, $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ – оксалат аммония, H_2succ – янтарная кислота, PhCOOH – бензойная кислота.

Метод "прямого перманганатного" синтеза основан на использовании перманганатов для получения гетерополиядерных комплексов марганца. Он может быть реализован в виде нескольких вариантов (табл. 4). Его интересной особенностью является то, что восстановителем перманганата выступает не металл, а метанол. Металл, как в предыдущих случаях, окисляется кислородом воздуха.

Для получения гетерополиядерных комплексов хрома может быть предложен "прямой бихроматный" метод:



Таким образом, развитие координационной химии от моно- к полиядерным, а затем к гетерополиядерным комплексам можно считать закономерным, а химия гетерополиядерных комплексов обещает много новых и интересных результатов.

1. Козак В.М., Шевченко Д.В., Прима О.В., Петрусенко С.Р. Пат. № 51007 А, МПК C01G 1/00 (Украина). Способ прямого температурного синтеза гетерометаллических комплексов. – Опубл. 15.11.02. – Бюл. № 11. 2. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В.В. Скопенко. – Киев, 1997. 3. Вуваю Е.А., Козак В.Н., Вассильева О.Ю. et al. // Chem. Commun. – 2005. – P. 4976–4978. 4. Gerbelov N.V., Arion V.B., Burgess J. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds – Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 5. House D.A., Curtis N.F. // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86. – P. 1331. 6. Kahn O. Molecular Magnetism.

– N. Y., 1993. 7. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry. Inorganic Elements in the Chemistry of Life. – Chichester, 1995. 8. Kovbasyuk L.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 2735. 9. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 685. 10. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 4253. 11. Nesterova O.V., Lipetskaya A.V., Petrusenko S.R. et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1425–1434. 12. Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 2725–2738. 13. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2003. – Vol. 6. – P. 896. 14. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Z. Naturforsch., B. – 2003. – Vol. 58. – P. 1117. 15. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N., Skelton B.W. // Inorg. Chem. Commun. – 2000. – Vol. 47. – P. 450. 16. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 1426. 17. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – Vol. 8. – P. 665–668. 18. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 3889–3904. 19. Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., Zhukova N.I., Kovbasyuk L.A. // Polyhedron. – 1997. – Vol. 16. – P. 263. 20. Vassilyeva O.Yu., Kovbasyuk L.A., Kokozay V.N., Linert W. // Z. Kristallogr. NCS. – 1998. – Vol. 213. – P. 437. 21. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 949. 22. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – Vol. 22. – P. 4248–4252. 23. Zanello P., Tamburini S., Vigato P.A., Mazzocchin G.A. // Coord. Chem. Rev. – 1987. – Vol. 77. – P. 165–273.

Надійшла до редколегії 10.02.06

Г. Цинцадзе, д-р хим. наук, М. Цинцадзе, д-р хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ С АМИНАМИ, АМИДАМИ, ГИДРАЗИДАМИ И ГИДРАЗОНАМИ

Кратко изложены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств и строения координационных металлов с аминами (орто-, мета-, парааминопиридин и метилпроизводные ортоаминопиридина), амидами пиридиновых кислот (орто-, мета-, параизомеры и их производные), гидразидами и гидразонами пиридинкарбоновых и других кислот). Строения синтезированных соединений установлены методами рентгеноструктурных, спектроскопических (ИК, КР, электронные спектры) исследований и другими физико-химическими методами. Приведены также результаты биологических исследований некоторых из исследуемых комплексов.

The present work describes briefly the results of the synthesis and investigation of physicochemical properties and structures of coordination compounds of metals with amines (ortho-, meta-, para-aminopyridines and methyl derivatives of ortho-aminopyridine), amides of pyridine acids (ortho-, meta-, para-isomers and their derivatives), hydrazides and hydrazones amine pyridine carboxylic acids and other acids. The structures of the compounds synthesized were determined with x-ray crystallography, spectroscopy (IR, Raman, electronic) and other physicochemical methods. The results of biological investigations of some of the compounds are also given.

На основании квантово-химических исследований (методами MINDO/3, AM1 и PM3) [59; 61; 62] можно заключить, что ОАП, МАП, ПАП и метилпроизводные ОАП (рис. 1) могут координироваться с металлами (независимо от природы металлов) через атомы азота. Это обстоятельство вызвано тем, что избыточный отрицательный заряд локализован на атоме азота гетероцикла.

Кроме того, результаты расчётов указывают на то, что МАП в некоторых случаях может координироваться с металлами через атомы азота гетероцикла, а в некоторых случаях через атомы азота аминногрупп. Это зависит от разности энергий между НЗО металла и ВЗО МАП. Если эта разность очень мала, то координация

осуществляется через атомы азота гетероцикла, если достаточно велика, то – через атомы азота аминогрупп. Таким образом, комплексообразующие свойства аминов зависят от расположения групп NH_2 в гетероцикле.

Расчёты показали также, что в ПАП на атоме азота гетероцикла больший отрицательный заряд, чем в ОАП. Самый высокий отрицательный заряд локализован на атоме азота гетероцикла для МАП (по сравнению с другими аминопиридинами). Следовательно, по возрастанию отрицательного заряда на атомах азота гетероцикла в молекулах аминопиридинов можно расположить в следующий ряд: ОАП < ПАП < МАП.