

## Структурообразующая роль $\alpha$ -производных пиридина в процессах формирования карбоксилатных комплексов переходных металлов

И. Л. Ерёмко, А. А. Сидоров, Г. Г. Александров

**ИГОРЬ ЛЕОНИДОВИЧ ЕРЁМЕНКО** — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, ведущий лабораторией координационных соединений платиновых металлов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: металлоорганическая химия, координационная химия переходных элементов, молекулярные магнетики, рентгеноструктурный анализ.

**АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ СИДОРОВ** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН. Область научных интересов: координационная и металлоорганическая химия переходных элементов, внутрисферные превращения органических молекул.

**ГРИГОРИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ АЛЕКСАНДРОВ** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН. Область научных интересов: кристаллохимия координационных и металлоорганических соединений, рентгеноструктурный анализ.

119991 Москва ГСП-1, Ленинский просп., 31, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, факс (095)954-12-79, E-mail ilerem@igic.ras.ru

Гетероциклические соединения с атомами азота играют важнейшую роль во многих природных биохимических процессах, широко используются в медицине, парфюмерии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и других самых различных областях человеческой деятельности. Кроме того, металлсодержащие ферменты — уникальные природные катализаторы многочисленных биохимических процессов, содержат активные центры, в которых атомы металла связаны с органическими гетероциклами [1]. Среди них можно отметить, например, семейство гидролаз, к которым относятся кобальтзамещенная метионин-аминопептидаза и никельзамещенная уреаза (рис. 1) [2, 3]. Эти так называемые «карбоксилатные ферменты» ответственны, в частности, за каталитический гидролиз мочевины в природе.

Гетероциклические соединения — традиционные лиганды при химической сборке координационных соединений, многие из которых проявляют необычные физические свойства или перспективны в качестве катализаторов. При этом наиболее широко известны N-донорные гетероциклические молекулы, кото-

рые в значительной мере определяют направление сборки комплекса за счет своих геометрических и электронных особенностей. К наиболее простым гетероциклам относится пиридин и его многочисленные производные с различными заместителями в шестичленном цикле. В данном обзоре мы рассмотрим роль пиридина и ряда его  $\alpha$ -замещенных производных в процессах формирования комплексов никеля(II) и кобальта(II), содержащих в качестве ацидных лигандов триметилацетатные анионы. В качестве  $\alpha$ -заместителей в пиридиновых лигандах мы использовали как метильную группу, обладающую  $\sigma$ -донорным эффектом и вносящую определенные стерические затруднения при координации, так и различные группировки с донорными атомами, за счет которых возможна хелатная или мостиковая координация  $\alpha$ -производных пиридина. Исследование таких, относительно простых систем, по-видимому, может быть полезно для анализа возможностей и свойств активных центров ряда природных ферментов, в которых атомы металла связаны с карбоксилатными и гетероциклическими N-донорными фрагментами. Выбор

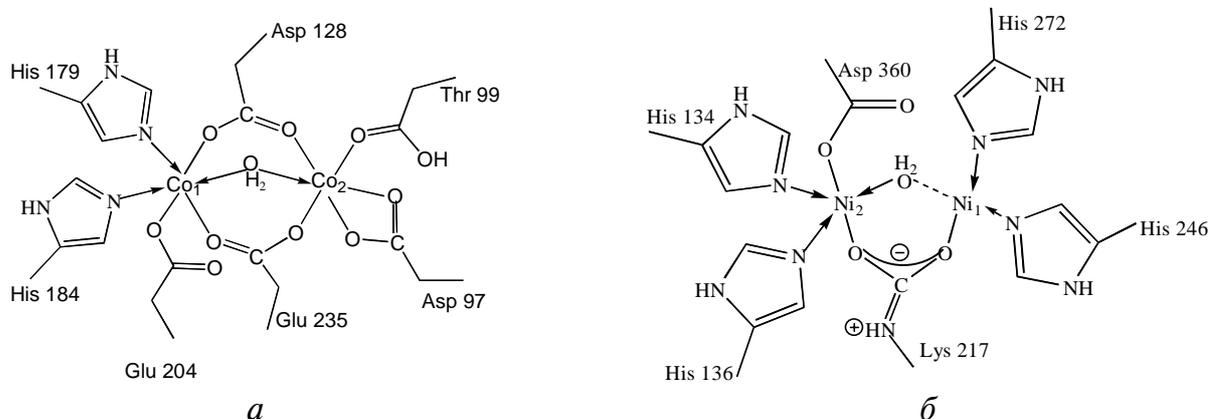


Рис. 1. Строение активного центра Co-замещенной метионин аминопептидазы (а) и Ni-замещенной уреазы (б)

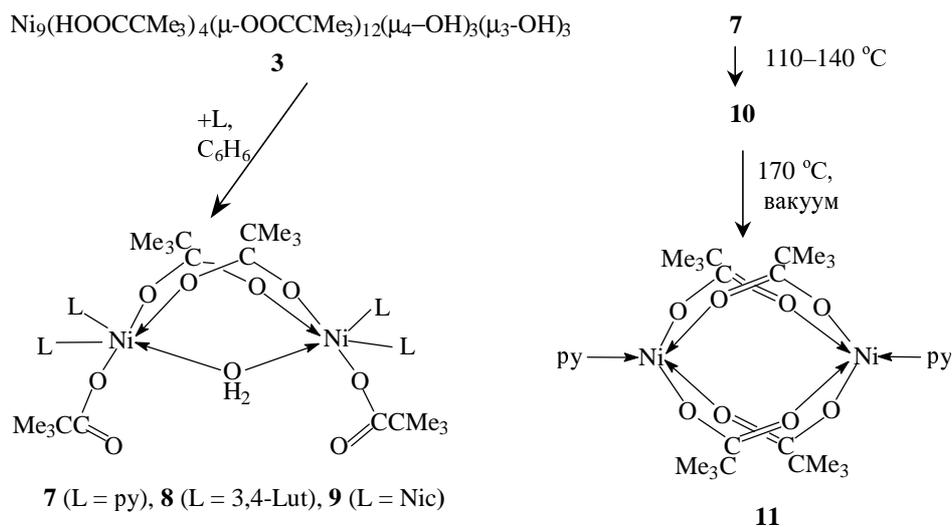


Схема 1

триметилацетатного аниона в качестве ацидного лиганда диктуется его высокой донорной способностью и растворимостью образующихся карбоксилатов в органических растворителях. Это весьма важно не только с точки зрения выделения конечных веществ в виде кристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований, но и чтобы исключить возможность гидролиза комплексов или образования тривиальных аминоквамономеров, легко возникающих в присутствии воды [4–7].

В качестве исходных продуктов мы использовали три типа соединений. Полимеры,  $\{M(OOCCMe_3)_{2-x}(OH)_x\}_n$ , где  $x \approx 0,1$ ,  $M = Ni$  (**1**),  $Co$  (**2**), структура которых пока не установлена, получали сплавлением ацетатов кобальта или никеля с пивалиновой кислотой [8, 9]. Полиядерные комплексы  $Ni_9(\mu_4-OH)_3(\mu_3-OH)_3(\mu_4-OOCCMe_3)_3(\mu_3-OOCCMe_3)_8(HOOCMe_3)_4$  **3** и  $Co_6(\mu_3-OH)_2(\mu_3-OOCCMe_3)_2(\mu_2-OOCCMe_3)_8(HOOCMe_3)_4$  **4** получали обменной реакцией  $MCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $M = Ni, Co$ ) с пивалатом калия в водной среде с последующей экстракцией гексаном [8, 9]. Гидроксопивалаты  $M_4(EtOH)_6(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OOCCMe_3)_4(\eta^2-OOCCMe_3)_2$ , где  $M = Ni$  (**5**),  $Co$  (**6**), получали при перекристаллизации соединений **1–4** из этанола [9].

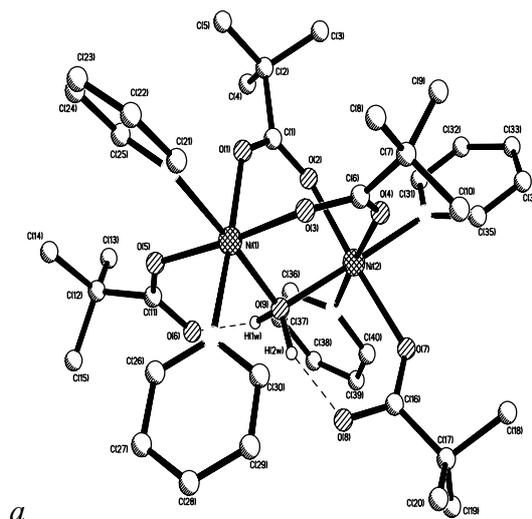
#### Взаимодействие полиядерных триметилацетатов никеля и кобальта с пиридином и его метильными производными

Полиядерные пивалаты никеля **1** и **3** легко реагируют со стехиометрическим количеством или избытком пиридина и его производных: 3,4-лутидином (3,4-Lut) или никорандилом  $NC_5H_4-m-[C(O)NHC_2H_4ONO_2]$  (Nic) с практическим количественным образованием комплексов  $L_4Ni_2(OOCCMe_3)_2(\mu-OOCCMe_3)_2(\mu-OH)_2$ , где  $L = py$  (**7**), 3,4-лутидином (**8**), Nic (**9**) (схема 1) [10–12]. Все комплексы имеют близкие геометрические характеристики биядерного металлофрагмента (рис. 2а). Атомы металла, находящиеся в молекулах в искаженном октаэдрическом окружении, расположены на несвязывающих расстояниях ( $Ni \dots Ni \approx 3,5 \text{ \AA}$ ). Каждый атом никеля связан с концевым пивалатным анионом, двумя пиридиновыми лигандами, двумя атомами кислорода мостиковых пивалатных анионов и атомом ки-

слорода мостиковой молекулы воды. Магнитные данные свидетельствуют о наличии в этих соединениях только атомов Ni(II) (например, для комплекса **7** магнитный момент растет от 3,077 до 3,134 мкВ/ат. Ni в интервале 300–20 К) (рис. 2б). Такое поведение (аналогичные зависимости наблюдаются также для комплексов **8** и **9**) соответствует проявлению внутримолекулярных обменных взаимодействий ферромагнитного типа.

Важная структурная особенность этих соединений — наличие внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода мостиковой молекулы воды и атомами кислорода концевых карбоксилатных группировок (рис. 2а), причем аналогичная картина наблюдается для комплексов с лутидином **8** и никорандилом **9**. В итоге,

ми кислорода концевых карбоксилатных группировок (рис. 2а), причем аналогичная картина наблюдается для комплексов с лутидином **8** и никорандилом **9**. В итоге,



а

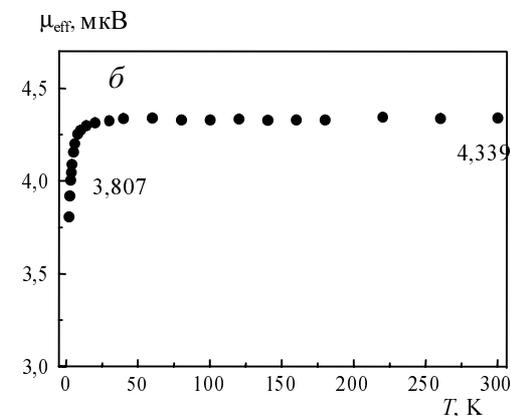
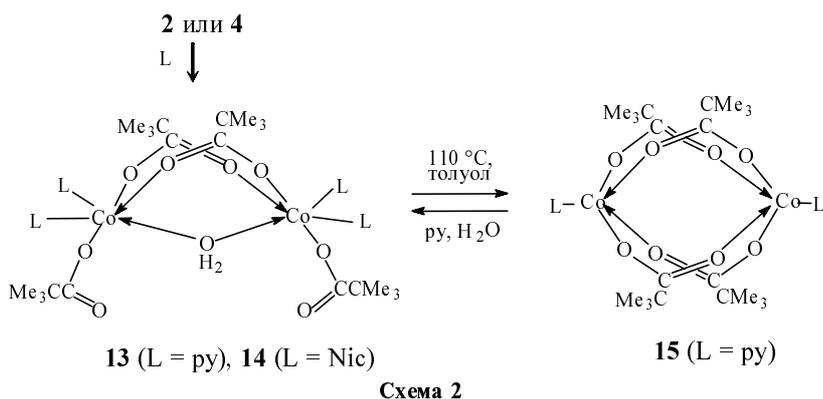


Рис. 2. Структура комплекса **7** (а), зависимость магнитного момента **7** от температуры (б).

Величины момента рассчитаны на биядерную молекулу



аква-мостик оказывается достаточно прочно стабилизирован, и нагревание **7** в ксилоле (110–140 °С) в течение 2–4 ч приводит к потере только двух пиридиновых лигандов. Мостиковая молекула воды при этом сохраняется и образуется комплекс  $\text{py}_2\text{Ni}_2(\text{HOOCMe}_3)_2(\text{OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OH}_2)$  **10**. Такой же комплекс образуется в случае реакции исходного пивалата с недостатком пиридина.

Комплекс **10** теряет координированную молекулу воды и молекулы карбоновой кислоты лишь при нагревании в твердом виде при 170 °С в вакууме, давая биядерный, антиферромагнитный комплекс  $\text{py}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4$  **11** (Ni...Ni 2,603(2) Å) со структурой «китайского фонарика» (схема 1) [11].

В отличие от сложной цепи превращений: **3** (или **1**)→**7**→**10**→**11**, биядерный четырехмостиковый диникелевый фрагмент со структурой «фонарика», как известно, легко формируется при использовании α-замещенных производных пиридина [13]. Действительно, реакция **1** или **3** с 2,3-лутидином (2,3-Lut) сразу приводит к получению антиферромагнитного димера  $(2,3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2\text{Ni}_2(\text{OOCMe}_3)_4$  (**12**) (Ni...Ni 2,726(2) Å).

Использование пиридина или никорандила в реакциях с полиядерными пивалатами кобальта **2** или **4** приводит в мягких условиях к образованию биядерных комплексов Co(II), содержащих мостиковую молекулу воды, с общей формулой  $\text{Co}_2\text{L}_4(\mu\text{-OH}_2)(\text{OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2$ , где L = py (**13**), Nic (**14**) (схема 2) [14]. Комплекс **13** (Co...Co 3,569(1) Å) является аналогом имеющего такой же состав никелевого комплекса **7**.

Кипячение **13** в толуоле в течении 10 мин приводит к образованию антиферромагнитного биядерного комплекса  $\text{py}_2\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4$  **15** со структурой «фонарика» (Co...Co 2,734(1) и 2,770(1) Å в двух независимых молекулах), являющегося аналогом никелевого комплекса **11** [14].

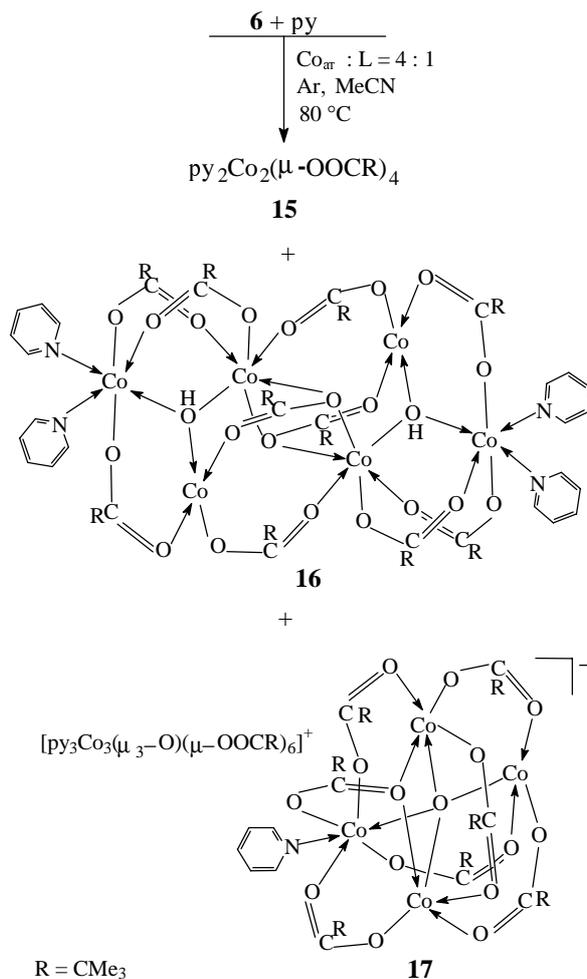
При взаимодействии **15** с избытком пиридина в присутствии воды происходит превращение комплекса со структурой фонарика в исходный комплекс **13**, как и в случае аналогичных соединений никеля. В итоге, общая схема образования и взаимных превращений биядерных пивалатов для никеля и кобальта оказывается одинаковой, но при этом резко различаются магнитные свойства образующихся аква-мостиковых биядерных структур, что в принципе позволяет легко раз-

личать подобные типы соединений в случае их формирования в природных системах.

Использование в качестве исходного соединения четырехъядерного гидроксотриметилацетатного комплекса,  $\text{Co}_4(\text{EtOH})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$  **6**, имеющего дефицит карбоксилатных анионов (Co : OOCMe<sub>3</sub> = 1 : 1,5) по сравнению с полимером **2**, приводит к образованию трех продуктов: комплекса **15** (выход 46%), антиферромагнитного комплекса  $\text{Co}_6\text{py}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_{10}$  **16** (выход 25%) и необычного ионного соединения  $[\text{Co}_3\text{py}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_6]^+[\text{Co}_4\text{py}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_7]^-$  **17** (выход 5%) (схема 3) [15].

Строение гексаядерного комплекса **16** близко к структуре комплекса  $\text{Co}_6(\text{HOOCMe}_3)_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_{10}$  **4**. При этом в **16** молекулы пиридина занимают молекулы координированной пивалиновой кислоты, имеющейся в **4** [9].

Ионный комплекс **17** содержит полиядерные катион и анион (рис. 3) с атомами металла в разной степени окисления. Так, катионом является трехъядер-



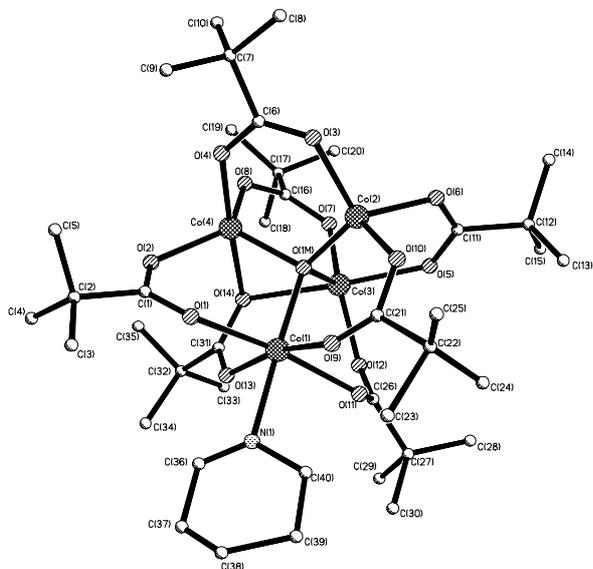


Рис. 3. Строение аниона соединения 17

ный карбоксилатный оксо-кластер с атомами Co(III), имеющий геометрические характеристики, типичные для известных аналогов  $[\text{Co}_3\mu_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCR})_6]^+\text{X}^-$ , где X —  $\text{HOOCR}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и др. [16–21]. Анионом в соединении 17 является четырехъядерный кластер  $[\text{Co}_4\mu_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_7]^-$ .

В анионе соединения 17 четыре атома Co(II) образуют тетраэдр, в центре которого находится тетраэдратный атом кислорода (Co...Co 2,895(1)–3,358(1) Å, Co—( $\mu_4\text{-O}$ ) 1,874(4)–2,033(4) Å). При этом атом Co(2) находится в тетраэдрическом окружении, два эквивалентных атома — Co(3) и Co(4) — в тригонально-бипирамидальном, а окружение четвертого атома металла Co(1) достраивается до октаэдрического окружения молекулой пиридина (Co(1)—N(1) 2,170(6) Å). Важно отметить, что, несмотря на проведение реакции в инертной атмосфере, наблюдается окисление части атомов кобальта(II). Хотя механизм процесса окисления пока не установлен, заметим, что в этом случае единственным окислителем может быть лишь карбоксилатный анион.

**Реакции триметилацетатов никеля и кобальта с 2,2'-дипиридилем, 2,2'-дипиридиламином, о-фенантролином и 2,2':6',2''-терпиридином**

Полипиридиновые системы: 2,2'-дипиридил, 2,2'-дипиридиламин и 2,2':6',2''-терпиридин, известны своей способностью легко образовывать прочные хелатные циклы с атомами переходного металла. Обычно это свойство используют для деструкции полиядерных карбоксилатов. Действительно, оказалось, что терпиридин даже при избытке исходных полиядерных пивалатов нике-

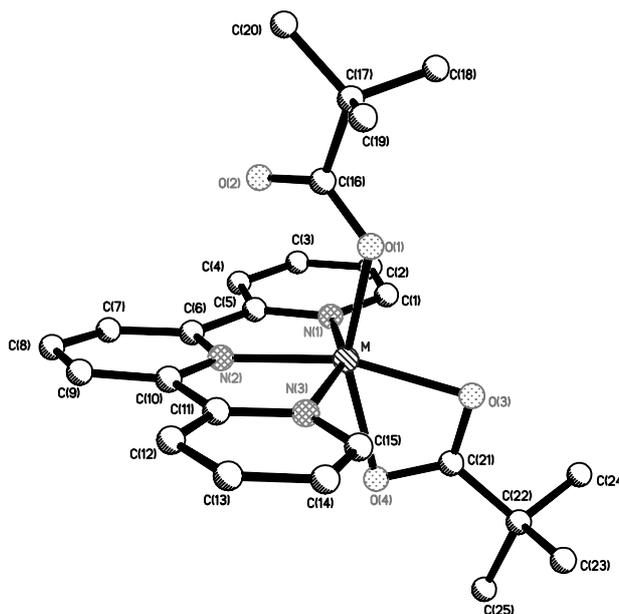


Рис. 4. Строение комплексов 18 (M = Ni) и 19 (M = Co)

ля и кобальта (1, 2, 3 или 4) сразу инициирует образование только мооядерных комплексов  $\text{M}(\text{Terpy})(\eta^2\text{-OOCMe}_3)\text{-}(\text{OOCMe}_3)_2$ , где M = Ni (18), Co (19) (рис. 4) [12].

Взаимодействие 2,2'-дипиридила с 3 (соотношение L : Ni = 1 : 1) приводит к образованию биядерного комплекса  $\text{bpy}_2\text{Ni}_2(\text{OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OH}_2)$  20 (схема 4) [11, 12]. Строение металлоостова 20 (Ni...Ni 3,479(1) и 3,488(1) Å в двух независимых молекулах) подобно найденному в соединениях 7–10 (рис. 5). Поскольку пиридиновые кольца дипиридилного лиганда расположены практически в одной плоскости (угол между ними равен  $3,2(2)^\circ$ ), в структуре комплекса 20 наблюдается иное расположение лигандов вокруг каждого атома Ni(II) (рис. 5a) по срав-

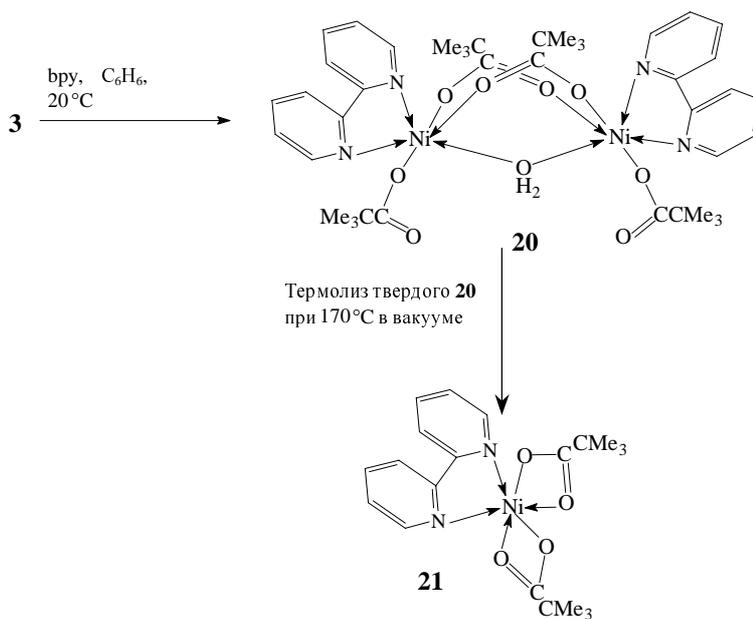


Схема 4

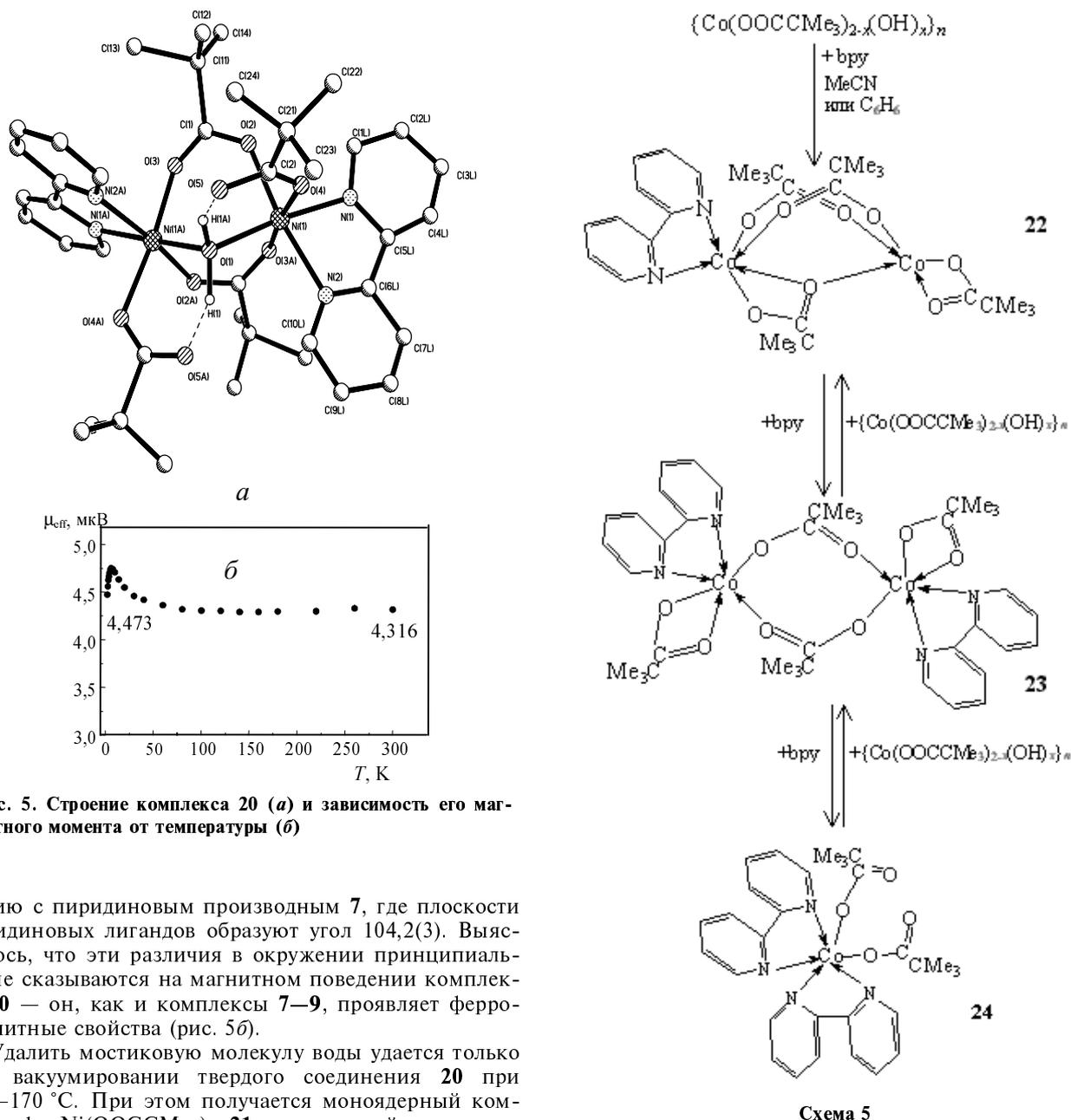


Рис. 5. Строение комплекса 20 (а) и зависимость его магнитного момента от температуры (б)

нению с пиридиновым производным 7, где плоскости пиридиновых лигандов образуют угол 104,2(3). Выяснилось, что эти различия в окружении принципиально не сказываются на магнитном поведении комплекса 20 — он, как и комплексы 7—9, проявляет ферромагнитные свойства (рис. 5б).

Удалить мостиковую молекулу воды удастся только при вакуумировании твердого соединения 20 при 160—170 °С. При этом получается моноядерный комплекс  $\text{bpyNi}(\text{OOCMe}_3)_2$  21, содержащий три хелатносвязанных лиганда: bpy и два пивалатных аниона (схема 4) [11, 12]. Отметим, что мономер 21 весьма устойчив к действию воды и не реагирует с ней в растворе ацетонитрила, даже при ее концентрации ~5%, в отличие от никелевого димера 11.

При взаимодействии полимерного пивалата кобальта 4 с дипиридилем возможно образование нескольких продуктов, состав и строение которых зависит от условий синтеза и соотношения реагентов (схема 5). Так при исходном соотношения  $\text{Co} : \text{bpy} = 2 : 1$  в инертных условиях образуется несимметричный биядерный комплекс  $\text{Co}_2(\mu_2\text{-O}, \text{O}, \eta^2\text{-OOCMe}_3)(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)\text{bpy}$  22 (схема 5, рис. 6), в котором два атома кобальта расположены на несвязывающем расстоянии 3,272(1) Å [22]. Биядерный фрагмент  $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OOCMe}_3)$  в комплексе 22 содержит два карбоксилатных мостика с неэквивалентными связями  $\text{Co}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  ( $\text{Co}(1)-\text{O}$  1,962(2)—

2,035(2) Å,  $\text{C}-\text{O}$  1,252(4)—1,258(4) Å) и мостиковый атом кислорода ( $\text{Co}(1)-\text{O}$  1,987(2) Å,  $\text{Co}(2)-\text{O}$  2,259(2) Å), который принадлежит карбоксилатной группе, хелатированной на атоме кобальта ( $\text{Co}(2)-\text{O}$  2,141(2) Å). С этим же атомом металла связан дипиридинный лиганд, со вторым металлоцентром хелатно связана карбоксилатная группа. В результате, один из атомов металла оказывается в искаженном октаэдрическом окружении и имеет 19-электронную оболочку, а второй имеет окружение близкое к тригонально-бипирамидальному и 17-электронную оболочку. Следует отметить, что комплексы подобного строения были получены нами с 2,2'-дипиридиламином —  $\text{Co}_2\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{NH}\}(\text{OOCMe}_3)_4$  25 и N-(6-амино-2-пиридил)ацетамидом —  $\text{Co}_2\{\text{H}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{Me})=\text{NH}\}(\text{OOCMe}_3)_4$  26 [22, 23].

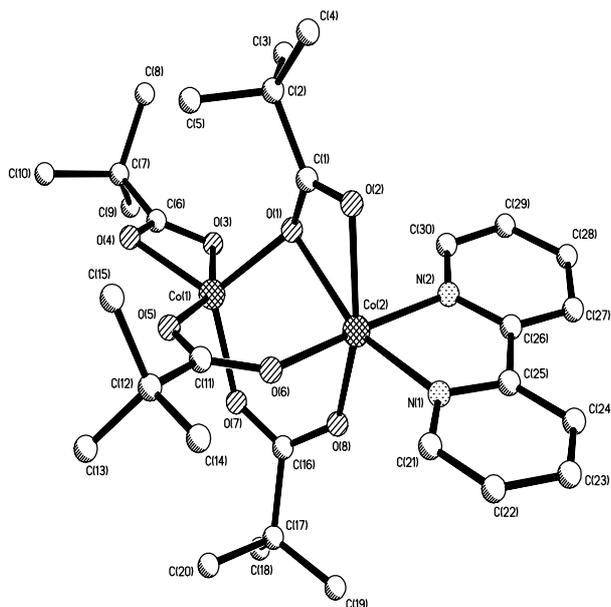


Рис. 6. Строение комплексов 22

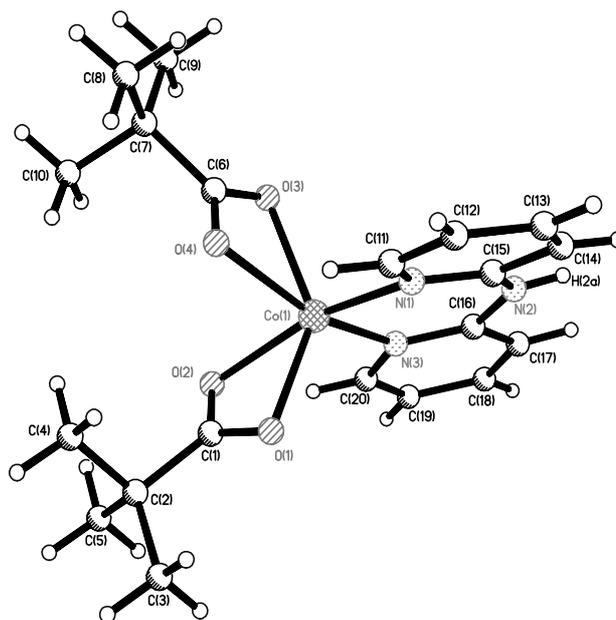


Рис. 8. Строение комплекса 27

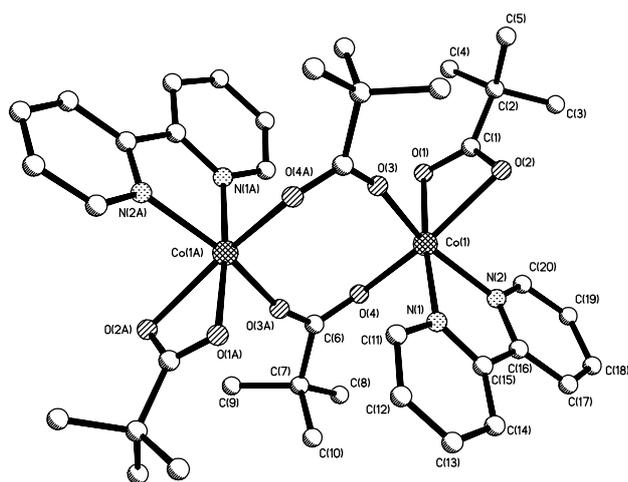


Рис. 7. Строение димера 23

Соотношение реагентов  $\text{Co} : \text{bpy} = 1 : 1$  в этой реакции (схема 5) ведет к формированию необычного «двумостикового» комплекса  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2\text{bpy}_2]$  **23** с атомами металла в октаэдрическом окружении [24]. В молекуле **23** (рис. 7) два атома кобальта находятся на несвязывающем расстоянии 4,383(1) Å и соединены лишь двумя карбоксилатными мостиками ( $\text{Co}-\text{O}$  2,030(2), 2,043(2) Å,  $\text{C}-\text{O}$  1,249(4), 1,240(4) Å, угол  $\text{OCO}$  124,8(3)°), а координационная сфера атомов металла дополняется двумя атомами кислорода хелатных триметилацетатных групп и двумя атомами азота хелатно связанных дипиридных лигандов.

Карбоксилаты с составом  $\text{M}(\text{OOCR})_2\text{bpy}$ , как уже упоминавшийся комплекс  $\text{Ni}(\text{OOCMe}_3)_2\text{bpy}$  **21**, как правило, стабильны в мономерной форме. Различия в строении комплексов **21** и **23** вероятно связаны с природой электронного строения металлоцентров, однако очень важной в этом случае является роль стерических факторов, влияющих на формирование

структур комплексов. Иллюстрацией этому может быть эффект от использования в этой реакции 2,2'-дипиридиламина, образующего при хелатной координации шестичленный металлоцикл. Оказалось, что при соотношении  $\text{Co} : \text{L} = 1 : 1$  реакция полимера **2** с ним сразу приводит к образованию мономера, комплекса  $\text{Co}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{NH}\}(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$  **27** (рис. 8) [22], являющегося структурным аналогом мономерного комплекса  $\text{Ni}(\text{OOCMe}_3)_2\text{bpy}$  **20**. В молекуле **27** угол в хелатном цикле  $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$  (90,15(7)°) заметно больше, чем в димере **23** (76,46(11)°). Это приводит к появлению стерических препятствий в плоскости расположения дипиридиламинового лиганда за счет того, что  $\text{C}-\text{H}$ -связи атомов углерода в положениях 3 и 3' расположены почти параллельно друг другу, фактически экранируя атом  $\text{Co}(\text{II})$ . Поэтому оказывается невозможным одновременно расположиться у атома кобальта двум мостиковым карбоксилатным группам с большим углом  $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$  (107,84(10)°) в **23** и хелатной карбоксилатной группировке.

Пивалатный мономер с атомами кобальта и дипиридилными лигандами был получен при соотношении реагентов  $\text{Co} : \text{bpy} = 1 : 2$ . В этом случае при действии дополнительной молекулы дипиридила на комплекс **23** образуется соединение  $\text{Co}(\text{OOCMe}_3)_2\text{bpy}_2$  **24** (схема 5), в котором карбоксилатные анионы имеют концевую координацию. В молекуле **24** (рис. 9) атом металла связан с двумя хелатными дипиридилными лигандами ( $\text{Co}-\text{N}$  2,153(2)—2,164(2) Å) и двумя концевыми карбоксилатными группами ( $\text{Co}-\text{O}$  2,043(1), 2,049(1) Å).

По-видимому, для образования комплексов, аналогичных биядерному соединению **23**, требуется определенный набор условий. Так, в случае пиридина, как показано выше, образования подобного соединения не наблюдалось. Использование *o*-фенантролина, образующего практически такой же хелатный цикл, как bpy, вообще привело к образованию трехъядерного комплекса

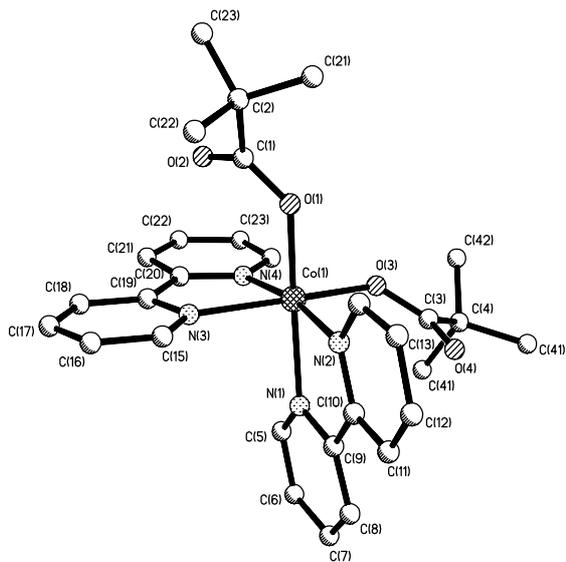


Рис. 9. Строение комплекса 24

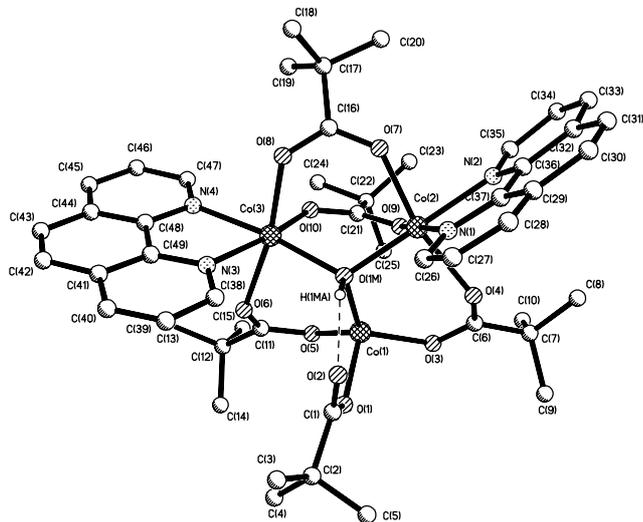


Рис. 10. Строение трехъядерного комплекса 28

$\text{Co}_3(\text{phen})_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_4(\text{OOCMe}_3)$  **28** (рис. 10) [25]. Молекулы *o*-фенантролина хелатно связаны лишь с двумя атомами металла Co(1) и Co(2). Эти атомы металла находятся в октаэдрическом лигандном окружении и соединены между собой двумя мостиковыми пивалатными анионами. Третий атом металла имеет тетраэдрическое лигандное окружение и связан с каждым из двух других металлоцентров карбоксилатным мостиком. Кроме этого он содержит концевую карбоксилатную группу, которая связана с  $\mu_3\text{-OH}$ -группой прочной водородной связью ( $\text{O}\cdots\text{O}$  1,95(5) Å).

Отметим, что образование дипиридинового аналога треугольного комплекса **28** было обнаружено в реакции дипиридила с  $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_6(\text{HOEt})_6$  **6** ( $\text{Co}:\text{bpy} =$

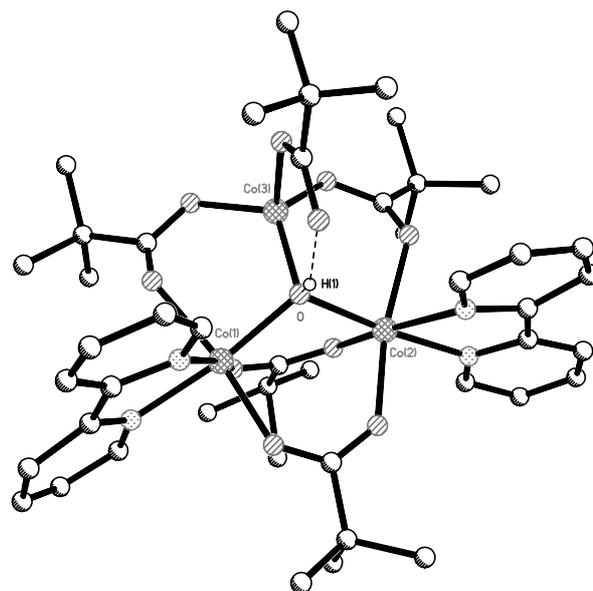


Рис. 11. Строение комплекса 29

$= 1 : 1$ ), содержащего дефицит карбоксилатных групп по сравнению с другими исходными пивалатами кобальта. В этом случае комплекс  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\text{OOCMe}_3)\text{bpy}_2$  **29** (рис. 11) был выделен в качестве основного продукта [25].

В отличие от  $\text{Ni}(\text{OOCMe}_3)_2\text{bpy}$  **21**, устойчивого в растворе водного ацетонитрила, биядерный комплекс  $\{\text{Co}(\text{OOCMe}_3)_2\text{bpy}\}_2$  **23** даже в растворе бензола мгновенно взаимодействует с влагой воздуха, образуя биядерный антиферромагнитный комплекс  $\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\text{OOCMe}_3)_2\text{bpy}_2$  **30** ( $\text{Co}\cdots\text{Co}$  3,569(2) Å) (схема 6), имеющий строение, сходное с Ni-содержащим аналогом **20** [26]. Присоединение второй молекулы воды к **30** происходит заметно медленнее при приблизительно 10-кратном избытке  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе ацетонитрила (схема 6). При этом образуется моноядерный комплекс  $\text{Co}(\text{OOCMe}_3)(\eta^2\text{-OOCMe}_3)(\text{OH})_2\text{bpy}$  **31** [26].

Непродолжительное выдерживание раствора **30** в толуоле при 100 °С приводит к количественному переходу этого соединения в биядерный комплекс  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2\text{bpy}_2]$  **23**. При дейст-

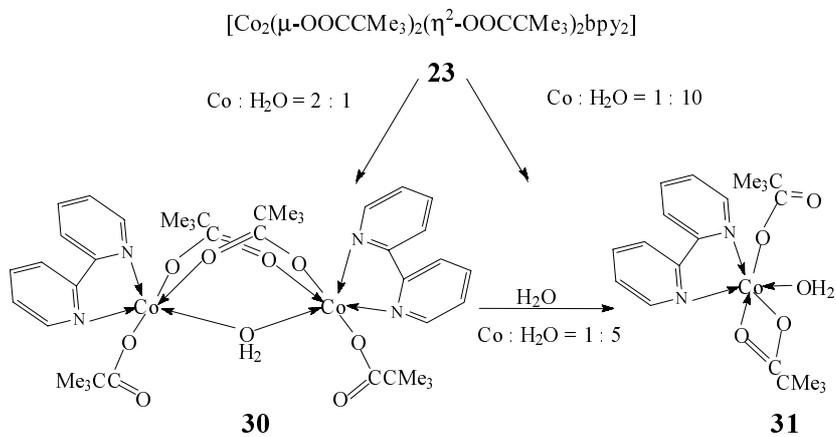
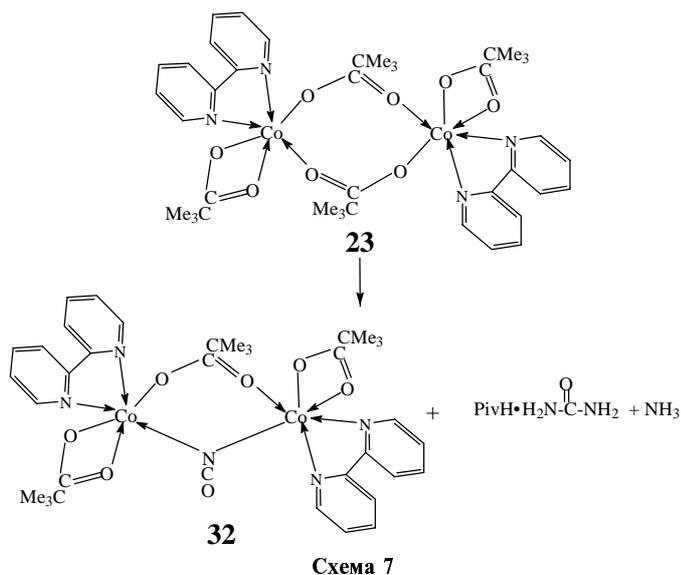


Схема 6



вии бру на **30** образуется мономерный комплекс **24** [27].

Обратимое присоединение воды в биядерных пивалатах кобальта и никеля без разрушения биметаллического остова несомненно указывает на возможность использования этого эффекта для проведения контролируемых реакций превращений малых молекул в сфере карбоксилатных кластеров. Можно было полагать, что особенно перспективны такие превращения при использовании двумостиковой системы, например, комплекса **23**, имеющего стерические возможности для протекания подобных процессов. Действительно, оказалось, что взаимодействие **23** с мочевиной в безводном MeCN (соотношение реагентов 1 : 4) в атмосфере аргона приводит к образованию комплекса

$\text{Co}_2(\text{bpy})_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OOCMe}_3)(\mu\text{-NCO})$  **32** [24]. В этом комплексе (схема 7, рис. 12), два атома кобальта(II), находятся на несвязывающем расстоянии 3,594(1) Å и соединены карбоксилатной (Co—O 2,035(4), 2,048(4) Å) и цианатной (Co—N 2,106(4), 2,130(4) Å; N—C 1,179(5) Å; C—O 1,190(5) Å) мостиковыми группами. Кроме того, в кристаллической ячейке присутствует аддукт пивалиновой кислоты с молекулой мочевины  $\text{HOOCMe}_3 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ , образованный за счет водородных связей ( $\text{RCOO—H} \dots \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  1,93(4) Å и  $\text{N—H} \dots \text{O}=\text{C}(\text{OH})$  2,13(5) Å) и связанный с атомом кислорода хелатного карбоксилатного фрагмента комплекса **32** через атом водорода амидогруппы молекулы мочевины ( $\text{N—H} \dots \text{OCO}$  2,04(4) Å). В биядерном комплексе **32** цианатный  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  лиганд фактически заменяет одну из мостиковых пивалатных групп в **23**.

Полученный результат видимо требует более критического рассмотрения предлагаемого механизма каталитического гидролиза мочевины Co-содержащими ферментами, в которых первой и ключевой стадией предполагалась активация координированной молекулы мочевины протонами мостиковой молекулы воды, которой, как видно из наших данных, нет в модельном соединении **23** [1]. При этом становится очевидной роль карбоксилатных фрагментов, определяющих направление первичной атаки протонов  $\text{NH}_2$ -групп в мочедине за счет образования водородных связей с атомами кислорода мостиковых OOCR.

#### Аминопиридиновые лиганды в синтезе пивалатных комплексов

Многие закономерности присущие реакциям карбоксилатных комплексов с пиридином и дипиридилом сохраняются и в случае производных пиридина, связанных через α-углеродный атом с фрагментами, содержащими донорные атомы другой природы, например, атомы азота амино-групп.

Полимерный пивалат кобальта реагирует с 5-метил-2-аминопиридином и 2,6-диаминопиридином, образуя такие же продукты, как и в случае α-производных пиридина с углеводородными заместителями, то есть биядерные комплексы со структурой китайского фонарика:  $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4\{\text{MeC}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)\}_2$  **33** (Co...Co 2,751(1) Å и 2,863(4) Å в двух независимых молекулах) и  $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4\{\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)_2\}_2$  **34** (Co...Co 2,926(1) Å) [29]. С атомами металла связан только пиридиновый атом азота. Расстояние Co...Co в **34** является наиболее длинным из известных для подобных соединений кобальта. Отличие строения соединений **33** и **34** от аналогичных комплексов пиридина и его α-производных с углеводородными заместителями заключается в образовании прочных водородных связей между протонами аминогрупп и атомами кислорода мостиковых карбоксилатных анионов и, вследствие этого, в некотором искажении мостиковых карбоксилатных фрагментов.

Реакция 2,6-диаминопиридина с основным пивалатом  $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_6(\text{HOEt})_6$  **6**, обеспечивающим в системе дефицит пивалатных анионов, приводит к образованию с выходом 61% (схема 8)

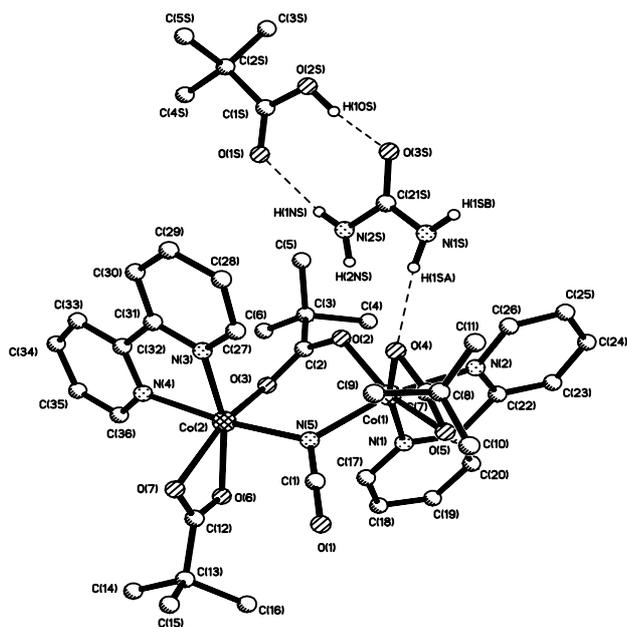


Рис. 12. Структура комплекса  $32 \cdot \text{HOOCMe}_3 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$

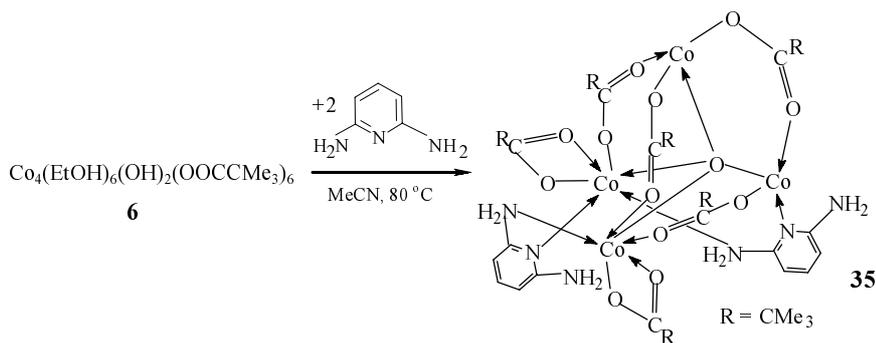


Схема 8

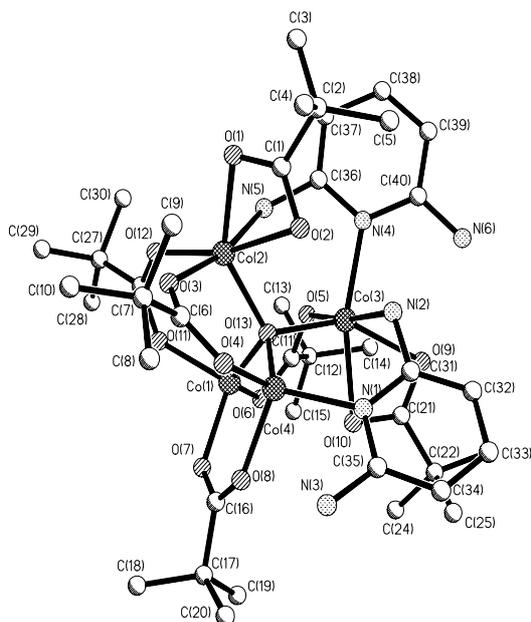


Рис. 13. Структура комплекса 35

антиферромагнитного четырехъядерного комплекса  $\text{Co}_4(\mu_4\text{-O})\{\mu\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)_2\}_2\{\mu\text{-OOCMe}_3\}_4\{\eta^2\text{-OOCMe}_3\}_2$  **35** (рис. 13) [29]. Атомы кобальта, расположенные в вершинах искаженного тетраэдра, связаны  $\mu_4$ -атомом кислорода (Co—O 1,928(3)—2,025(3) Å) и шестью мостиковыми лигандами: двумя молекулами 2,6-диаминопиридина и четырьмя триметилацетатными анионами. В координации с атомами металла участвует только одна аминогруппа и пиридиновый атом азота. В **35** два атома кобальта Co(1) и Co(4) находятся в тетраэдрическом окружении, а Co(2) и Co(3) — в октаэдрическом окружении. Поскольку все четыре атома металла имеют в молекуле **35** неэквивалентное лигандное окружение, то атом кислорода является хиральным. Комплекс **35** кристаллизуется в пространственной группе P2<sub>1</sub>/c в виде рацемической смеси. Свободные аминогруппы, по-видимому, экранируют атомы Co(3) и Co(4), обеспечивая образование островных структур. В случае 5-метил-2-аминопиридина аналогичная реакция с  $\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_6(\text{HOEt})_6$  (**6**) приводит к образованию нерастворимого, вероятно, полимерного продукта, строение которого пока не установлено [30].

### Реакции с 2,4-диметил-8-аминохинолином

В отличие от аминопиридинов аминохинолин формирует одинаковые комплексы при взаимодействии с пивалатами кобальта — полимером **2** и с четырехъядерным кластером **6**. Так, при 20 °C в бензоле при соотношении HL : Co = 1 : 1 (HL = 2,4-диметил-8-аминохинолин) основной продукт в этих реакциях — трехъядерный антиферромагнитный комплекс  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-HL})_2(\text{OOCMe}_3)$  **36** (схема 9, рис. 14), являющийся аналогом комплексов **28** и **29** с *o*-фенатролином и дипиридиллом [31].

Ситуация однако меняется при нагревании реакционной смеси. Несмотря на инертную атмосферу (схема 9, рис. 15) образуется диамагнитный биядерный комплекс трехвалентного кобальта,  $\text{Co}_2(\mu_2, \eta^2\text{-L})_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)(\text{HL})(\text{OOCMe}_3)_3$  **37**, в котором два N-донорных лиганда, находящихся в хелатно-мостиковой координации, образуют два амидных мос-

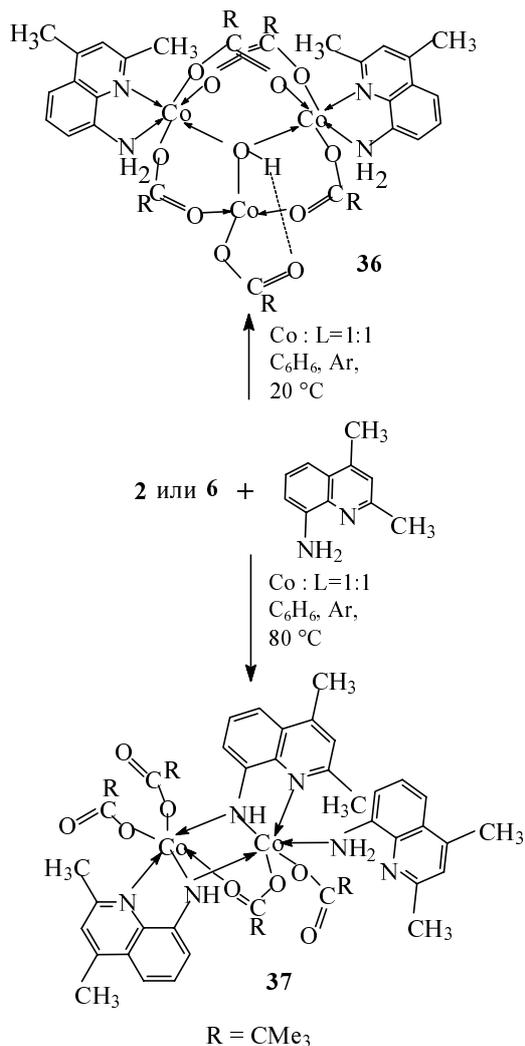


Схема 9

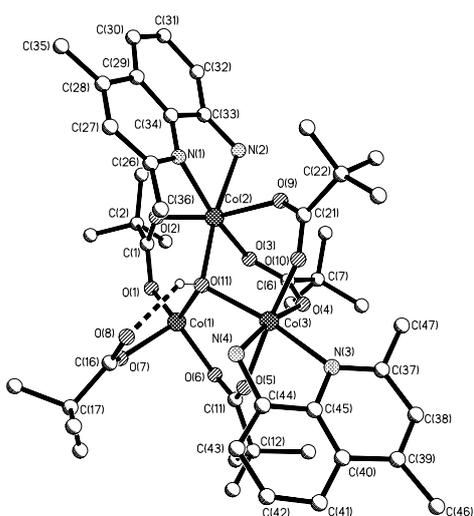


Рис. 14. Структура комплекса 36

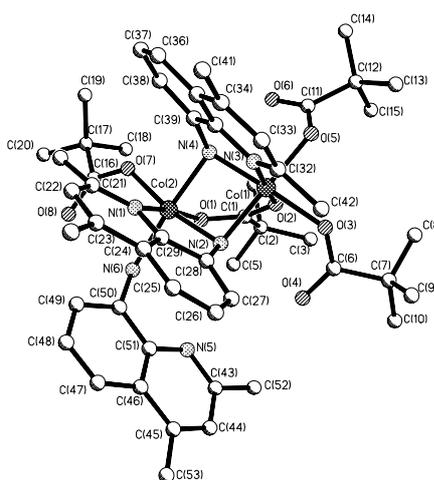


Рис. 15. Структура комплекса 37

тика за счет депротонированных аминогрупп. Здесь биядерный металлофрагмент с двумя амидными и одним карбоксилатным мостиками является изоэлектронным аналогом хорошо известных устойчивых систем  $\{M_2(\mu-OH)_2(\mu-OOCMe)\}$ , типичных для карбоксилатных комплексов  $Co(III)$  [32].

Таким образом, если аминогруппа и пиридиновый атом азота соединены через два углеродных атома, в случае триметацетатов кобальта оказывается выгодным образование устойчивого пятичленного хелатного цикла, что препятствует образованию димеров-«фонариков» с четырьмя карбоксилатными мостиками.

Взаимодействие 2,4-диметил-8-аминохинолина с полядерными пивалатами никеля приводит только к образованию мономерных комплексов  $HLNi(OOCCMe_3)_2$  **38** и  $(HL)_2Ni(OOCCMe_3)_2$  **39** (рис. 16) [31].

Образование мономеров в этом случае (а не биядерных трехмостиковых молекул, аналогов производных 2,2'-дипиридила), по-видимому, связано с наличием метильной группы в  $\alpha$ -положении хинолинового лиганда. При этом создаются стерические препятствия, мешающие формированию карбоксилатных мостиков между металлоцентрами. Можно полагать, что именно стерические препятствия определяют присоединение второго лиганда через слабоосновную первичную аминогруппу, а не через атом азота гетероцикла. Заметим, что геометрические особенности N-донорных молекул с пиридиновыми циклами в неко-

торых случаях весьма важны. Даже замена дипиридила на дипиридиламин в случае пивалатов кобальта, приводящая лишь к увеличению металлоцикла, оказалась достаточной для блокирования металлоцентра и образования мономера  $Co\{(C_5H_4N)_2NH\}(\eta^2-OOCCMe_3)_2$  **27**.

Из представленного материала видно, что, несмотря на разнообразное строение использовавшихся нами производных пиридина, реакции триметацетатов никеля и кобальта с ними приводят к получению ограниченного набора структур. Для возможности образования биядерных структур большое значение имеет размер гетероциклического N-донорного лиганда и геометрические возможности его связывания с металлоцентром. Вполне возможно, что этими параметрами объясняется прочное связывание атомов металла в активных центрах «карбоксилатных» ферментов с компактными имидазольными группами. В результате, несомненно, координационное окружение металла в карбоксилатных комплексах оказывается определяющим при прогнозировании вероятных химических и каталитических свойств. При этом, вероятно, необязательно точно имитировать активный центр природного металлофермента [33–37], а достаточно лишь понять, какой набор лигандов нужно подобрать для создания необходимого электронного и геометрического окружения металлофрагмента и как обеспечить возможности для активации того или иного субстрата. Это позволит определить, какие же химические явления определили «выбор» природы, и может служить предпосылкой для нахождения условий синтеза эффективных и доступных катализаторов нового поколения.

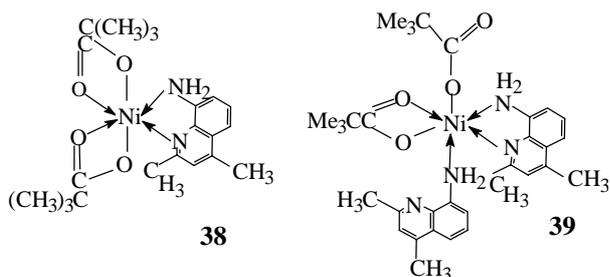


Рис. 16. Структура комплексов 38 и 39

Авторы благодарны РФФИ (проект № 02-03-32453, № 04-03-32883), Президиуму РАН (проект «Разработка способов направленного конструирования новых молекул и лигандов во внутренней сфере моно- и полиядерных комплексов переходных металлов» в рамках целевой программы «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе») и INTAS (проект № 03-51-4532) за финансовую поддержку исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I.* Chem. Rev., 1996, v. 96, p. 2239.
2. *Jarbi E., Carr M.B., Hausinger R.P., Karplus P.A.* Science, v. 268, p. 998.
3. *Roderick S.L., Matthews B.W.* Biochemistry, 1993, v. 32, № 15, p. 3907.
4. *Van Niekerk J.N., Schoening F.R.L.* Acta Cryst., 1953, v. 6, p. 609.
5. *Kennard C.H.L., O'Reilly E.J., Smith G., Mak T.C.W.* Aust. J. Chem., 1985, v. 38, p. 1381—1389.
6. *Gurta M.P., Mahanta B.* Cryst. Struct. Com., 1978, v. 7, p. 175—178.
7. *Tahir M.N., Ülkü D., Mövsümov E.M., Hökelec T.* Acta crystallogr., 1997, v. 53, p. 176—179.
8. *Сидоров А.А., Данилов П.В., Нефедов С.Е., Голубничая М.А., Фомина И.Г., Элерт О.Г., Новоторцев В.М., Ерёмко И.Л.* Ж. неорг. химии, 1998, т. 43, № 6, с. 930.
9. *Сидоров А.А., Фомина И.Г., Талисманов С.С., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Нефедов С.Е., Ерёмко И.Л.* Коорд. хим., 2001, т. 27, № 8, с. 584—596.
10. *Ерёмко И.Л., Голубничая М.А., Нефедов С.Е., Сидоров А.А., Голованева И.Ф., Бурков В.И., Элерт О.Г., Новоторцев В.М., Ерёмко Л.Т., Соуса А., Бермежо М.Р.* Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 4, с. 725.
11. *Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A., Golubnichaya M.A., Danilov P.V., Ikoriskii V.N., Shvedenkov Yu.G., Novotortsev V.M., Moiseev I.I.* Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 3764.
12. *Ерёмко И.Л., Нефедов С.Е., Сидоров А.А., Моисеев И.И.* Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 3, с. 409.
13. *Пасынский А.А., Идрисов Т.Ч., Суворова К.М., Новоторцев В.М., Калинин В.Т.* Коорд. химия, 1975, т. 1, № 6, с. 801.
14. *Голубничая М.А., Сидоров А.А., Фомина И.Г., Понина М.О., Леонидов С.М., Нефедов С.Е., Ерёмко И.Л., Моисеев И.И.* Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 9, с. 1773.
15. *Пахмутова Е.В., Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Икорский В.Н., Ерёмко И.Л.* Изв. АН. Сер. хим., 2003, № 10, с. 2013—2019.
16. *Johnson M.K., Powell D.B., Cannon R.D.* Spectrochim. Acta, Part A, 1981, v. 37A, p. 995.
17. *Blake A.B., Yavaci A.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, p. 1247.
18. *Johnson M.K., Cannon R.D., Powell D.B.* Spectrochim. Acta, Part A, 1982, v. 38A, p. 307.
19. *Baikie A.R., Hursthouse M.B., New D.B., Thornton P.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, p. 62.
20. *Blake A.B., Yavaci A., Kubicki H.* Ibid., 1981, p. 796.
21. *Uteua S., Spencer S., Wilkinson G.J.* J. Chem. Soc., Dalton trans., 1973, p. 2565.
22. *Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Жилов В.И., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Ерёмко И.Л., Моисеев И.И.* Изв. АН. Сер. хим., 2004, № 1, с. 116.
23. *Михайлова Т.Б., Пахмутова Е.В., Малков А.Е., Голованева И.Ф., Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Икорский В.Н., Ерёмко И.Л., Моисеев И.И.* Ж. неорг. химии, 2002, № 11, с. 1829—1842.
24. *Талисманова М.О., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Александров Г.Г., Нефедов С.Е., Ерёмко И.Л., Моисеев И.И.* Изв. АН. Сер. хим., 2001, № 11, с. 2149—2151.
25. *Александров Г.Г., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Михайлова Т.Б., Жилов В.И., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Ерёмко И.Л., Моисеев И.И.* Там же, 2004, № 6.
26. *Сидоров А.А.* Автореф. дисс....докт. хим. наук, Москва, ИОНХ РАН, 2002.
27. *Михайлова Т.Б., Малков А.Е., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Голованева И.Ф., Демьянович В.М., Новоторцев В.М., Икорский В.Н., Нефедов С.Е., Ерёмко И.Л.* Ж. неорг. химии, 2002, № 11, с. 1829—1842.
28. *Пахмутова Е.В., Малков А.Е., Михайлова Т.Б., Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Икорский В.Н., Ерёмко И.Л.* Изв. АН. Сер. хим., 2003, № 10, с. 2006.
29. *Пахмутова Е.В.* Автореферат дисс.... канд. хим. наук, Москва, ИОНХ РАН, 2003.
30. *Пахмутова Е.В., Малков А.Е., Михайлова Т.Б., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Икорский В.Н., Нефедов С.Е., Ерёмко И.Л.* Изв. АН. Сер. хим., 2003, № 1, с. 130.
31. *Sumner C.E. Jr.* Inorg. Chem., 1988, v. 27, p. 1320.
32. *Buchanan R.M., Mashuta M.S., Oberhausen K.J., Richardson J.F.* J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, № 12, p. 4497.
33. *Volkmer D., Horstmann A., Grisear K., Haase W., Krebs B.* Inorg. Chem., 1996, v. 35, № 5, p. 1132.
34. *Koga T., Furutachi H., Nakamura T. e. a.* Ibid., 1998, v. 37, № 5, p. 989.
35. *Uozumi S., Furutachi H., Ohba M. e. a.* Ibid., 1998, v. 37, № 24, p. 6281.
36. *Yamaguchi K., Koshino S., Akagi F. e. a.* J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, № 24, p. 5752.