

УДК 544.02+544.021+544.022.4+546.3+546.05+546.7+546.75+547.6+547.66

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПИВАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III) С 1,3-(СН₂)₃(NH₂)₂

© 2019 г. И. А. Луценко^{1, *}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2}, П. В. Примаков^{2, 3}, Т. М. Иванова¹, К. И. Маслаков³, А. В. Хорошилов¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.04.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Взаимодействие комплекса $[\text{Co}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_2] \cdot \text{Piv}$ (Ia), где Piv – анион пивалиновой кислоты, DAP – 1,3-диаминопропан, с пивалатами Cd(II) и Li(I) приводит к формированию гетерометаллических соединений: молекулярного $[\text{CdCo}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_5]$ (I) и полимерного $[\text{LiCo}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_4]_n$ (II) строения (CIF files CCDC № 1908223 и 1908224 соответственно). По данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии электронное строение ионов кобальта в комплексах Ia и I соответствует низкоспиновому состоянию Co(III) в окружении лигандов сильного поля. Термическая деструкция I и II, изученная методом синхронного термического анализа, включает стадии десорбции сольватных молекул, разрушение молекулы 1,3-диаминопропана с выделением азота и деструкцию карбоксилатных анионов. Финальный продукт термоллиза I представляет собой сложный оксид CdCoO_2 .

Ключевые слова: гетерометаллические пивалатные комплексы, кобальт(III), литий(I), кадмий(II), кристаллическая структура, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия, синхронный термический анализ

DOI: 10.1134/S0132344X19110057

Многочисленные результаты по синтезу и исследованию устойчивых молекулярных гетерометаллических карбоксилатных комплексов [1–11] и установление факта сохранения исходного металлоостова при синтезе из них каркасных координационных полимеров [12–14] показали несомненную перспективность поиска и исследования новых гетерометаллических систем. В качестве стартового объекта исследования привлекают внимание карбоксилатные комплексы кобальта(III), которые легко получаются при взаимодействии дипивалата кобальта(II) с первичными аминами в присутствии кислорода воздуха [15]. В отличие от карбоксилатных комплексов Fe(III) и Mn(III) [10, 16, 17] достаточно просто получить комплексы Co(III), в которых отсутствуют мостиковые анионы O²⁻, что, в свою очередь, предполагает возможность получения гетерометаллических соединений по тем же методикам, что и комплексы 3d-металлов в степени окисления +2.

Цель настоящей работы – установление состава и строения продуктов взаимодействия ранее полученного комплекса $[\text{Co}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_2] \cdot \text{Piv}$ (Ia), где Piv – анион пивалиновой кислоты, DAP – 1,3-

диаминопропан [15], с пивалатами Cd(II) и Li(I). Выбор кадмия обусловлен тем, что большой ионный радиус Cd(II) позволяет металлоцентру координировать большее количество донорных атомов (до 8), чем ионы 3d-металлов, и образование гетерометаллического соединения в результате этого более вероятно. Различие в ионных радиусах металлов также упрощает идентификацию атомов в структуре, определенную методом РСА. Перспективность получения Li–Co комплексов обусловлена существованием устойчивых тетраядерных соединений $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{Piv})_6\text{L}_2]$ (M = Co, Zn) [12, 18–20] и металлоорганических каркасных полимеров (МОКП) на их основе [12, 13, 20]. Поиск исходных комплексов для синтеза Li(I)–Co(III) МОКП представляет собой актуальную задачу для расширения круга новых типов каркасов с определенными функциональными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили с использованием коммерческих реагентов и растворителей без дополнительной очистки: пивалиновая кислота

(HPiv) (Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Химмед, “ч. д. а.”), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Acros), бензол (“ч. д. а.”), ацетонитрил (Химмед, “ос. ч.”), DAP (Acros). Пивалат лития, Li(Piv), синтезирован взаимодействием эквимольных водных растворов LiOH и HPiv с последующим испарением; образовавшаяся твердая фаза промыта гексаном. Комплекс Ia получали в рамках методики, предложенной в [15]. Анаэробный термолиз проводили в потоке аргона (Ar, >99.998%; O_2 , 0.0002%; N_2 , <0.001%; H_2O , <0.0003%; CH_4 , <0.0001%). Исходный полимерный комплекс $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$ синтезирован по методике [21] и охарактеризован ИК-спектроскопией и данными химического анализа.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе Carlo Erba EA 1108.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) снимали на спектрометре Kratos Axis Ultra (монохроматическое AlK_{α} -излучение с мощностью, не превышающей 180 Вт). Для компенсации заряда на поверхности образцов использовали пушку низкоэнергетических электронов. Разложение спектров на компоненты проведено по программе Kratos Analytical. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой. Измерения проводили не менее 2 раз при давлении $\sim 10^{-9}$ Торр. Спектры снимали как при температуре жидкого азота, так и при комнатной. Калибровку спектров осуществляли по линии $\text{C}1s$, принимая энергию связи компоненты, отвечающей связям C–(C,H), равной 285.0 эВ. Полученные результаты находятся в согласии с данными РСА.

Синтез $[\text{CdCo}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_5] \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$ (I). К суспензии $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$ 0.2 г (0.8 ммоль) в 50 мл ацетонитрила добавляли 0.3 г (0.7 ммоль) CdPiv_2 и раствор 0.13 мл (1.5 ммоль) диаминопропана в 10 мл бензола. Полученный вишневого раствора выдерживали при нагревании (70°C) 40 мин. Далее отфильтровывали и концентрировали. Выпавшие через сутки бордовые кристаллы I отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным эфиром и высушивали в токе аргона. Выход I 120 мг (60% для высушенного до постоянного веса десольватированного продукта).

Найдено, %: C 44.89; H 7.61; N 6.43.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{CoCd}$ (I)
вычислено, %: C 45.21; H 7.59; N 6.20.

ИК (ν , cm^{-1}): 3262 у.ср, 3224 у.ср, 3154 сл, 2960 с, 2930 ср, 2870 ср, 2300 о.сл, 2253 сл, 1620 ср, 1583 сл,

1540 о.с, 1480 о.с, 1458 сл, 1410 о.с, 1356 о.с, 1336 о.с, 1306 сл, 1211 у.с, 1136 сл, 1112 ср, 1050 у.ср, 924 ср, 898 о.с, 807 ср, 792 ср, 752 у.сл, 682 сл, 640 сл, 604 ср, 571 сл, 521 ср, 460 ср, 425 сл.

Синтез $[\text{LiCo}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_4]_n$ (II). К суспензии полимера $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$ 0.2 г (0.8 ммоль) в 50 мл ацетонитрила добавляли 0.08 г (0.7 ммоль) LiPiv и раствор 0.13 мл (1.5 ммоль) диаминопропана в 10 мл бензола. Образовавшуюся розовую суспензию выдерживали при нагревании (70°C) 40 мин. Выпавшие через сутки розовые кристаллы II отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным эфиром и высушивали в токе аргона. Выход II 70 мг (35% для высушенного до постоянного веса десольватированного продукта).

Найдено, %: C 50.18; H 8.38; N 7.99.
Для $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_8\text{LiCo}$ (II)
вычислено, %: C 49.99; H 8.54; N 8.04.

ИК (ν , cm^{-1}): 3297 сл, 3200 у.сл, 3153 сл, 3089 сл, 2953 ср, 2930 ср, 2866 ср, 1638 ср, 1595 о.с, 1564 о.с, 1479 о.с, 1454 сл, 1421 сл, 1346 о.с, 1302 ср, 1261 сл, 1200 у.сл, 1111 ср, 1047 ср, 1036 ср, 931 ср, 907 сл, 895 сл, 881 ср, 789 ср, 726 у.сл, 679 о.с, 648 ср, 592 ср, 577 сл, 547 сл, 528 сл, 446 о.с, 423 сл.

РСА кристаллов I и II выполнен на дифрактометрах Bruker Apex II и Bruker Apex II DUO, оборудованных CCD-детекторами (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), при 120 К. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном МНК в анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXL-2014/7 [22] и Olex2 [23]. Атомы водорода групп NH_2 локализовали из разностного синтеза Фурье, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения комплексов I и II приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1908223 (I), 1908224 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА анализ для обоих образцов проведен на приборе Bruker D8 Advance (CuK_{α} , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, Ni-filter, LYNXEYE-детектор).

Термическое поведение I и II изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы NETZSCH) в алюминиевых тиг-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₃₇ H ₇₁ N ₄ O ₁₀ CoCd	C ₃₂ H ₆₂ N ₄ O ₈ LiCo
<i>M</i>	903.34	696.74
<i>T</i> , К	120	
Сингония	Моноклиная	
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Размер кристалла, мм	0.3 × 0.15 × 0.158	0.3 × 0.1 × 0.1
<i>a</i> , Å	14.808(4)	15.1439(14)
<i>b</i> , Å	23.691(6)	9.4332(9)
<i>c</i> , Å	18.113(5)	17.4604(19)
β, град	134.204(7)	130.171(2)
<i>V</i> , Å ³	4555(2)	1906.0(3)
<i>Z</i>	4	2
ρ(выч.), г/см ³	1.3171	1.2140
μ, мм ⁻¹	0.884	4.99
<i>F</i> (000)	1904	753
Область сбора данных по θ, град	1.64–28.00	2.16–27.99
Интервалы индексов отражений	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –33 ≤ <i>k</i> ≤ 31, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число измерено отражений	27135	33228
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	10856 (0.0632)	4603 (0.1117)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7365	3235
Переменных уточнения	555	217
GOOF	0.9628	1.0061
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0438, <i>wR</i> ₂ = 0.0753	<i>R</i> ₁ = 0.0445, <i>wR</i> ₂ = 0.0942
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0785, <i>wR</i> ₂ = 0.0889	<i>R</i> ₁ = 0.0777, <i>wR</i> ₂ = 0.1086
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–0.844/0.971	–0.563/0.607

лях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10°C/мин до 450°C. Масса навески 5.57 мг (I)/1.13 мг (II). Точность измерения температуры ±0.7°C, изменения массы ±1 × 10⁻² мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. После проведения термического анализа качественное определение химического состава и микроморфологию остаточного вещества анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl-

ZeissNVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 и 20 кВ соответственно. Увеличение составляло от ×3000 до ×300000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукт реакции [Co(DAP)₂(Piv)₂] · Piv (**Ia**) с дипивалатом кадмия [24] в растворе бензола представляет собой молекулярный биядерный гетерометаллический комплекс [CdCo(DAP)₂(Piv)₅] или [Cd^{II}(κ²-Piv)₃(μ₂-Piv)Co^{III}(κ²-DAP)₂(κ¹-Piv)] (**I**, рис. 1). По данным РСА для его кристаллосольвата с бензолом в соотношении 1 : 0.5 ион кобаль-

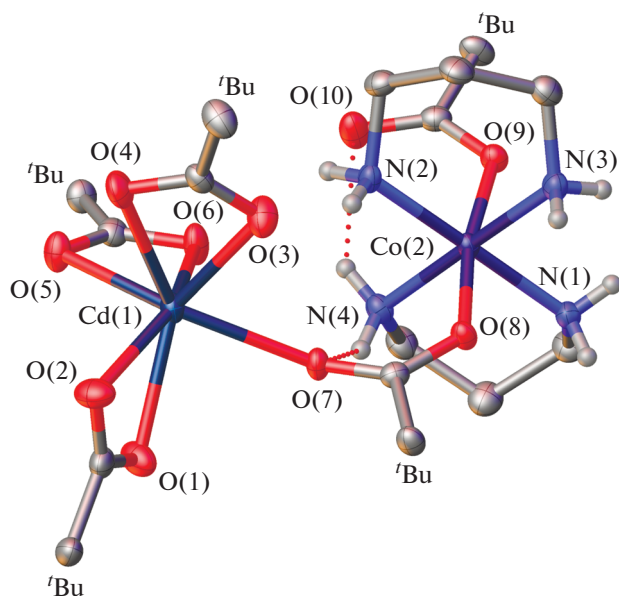


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{CdCo}(\text{DAP})_2\text{Piv}_5]$ (I) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода за исключением принадлежащих группам NH_2 лигандов и сольватная молекула бензола не показаны для ясности; $t\text{-Bu}$ отвечают *трет*-бутильным группам пивалат-анионов.

та(III) имеет такое же искаженное октаэдрическое окружение, как в исходном соединении Ia. Оно образовано двумя хелатными пропандиаминами и двумя пивалат-анионами (с близкими расстояниями $\text{Co}-\text{N}$ и $\text{Co}-\text{O}(4)$, табл. 2), один из которых становится мостиковым, связывая ионы Co^{3+} и Cd^{2+} . Внешнесферный пивалатный анион исходного комплекса Ia достраивает координа-

ционное окружение иона кадмия(II), связываясь с ним хелатно, до $\{\text{Cd}(\kappa^2\text{-OOC-})_3(\kappa^1\text{-OOC-})\}$ и формирует вокруг него искаженную одношапочную тригональную призму. При этом две из четырех групп NH_2 пропандиаминовых лигандов образуют внутримолекулярные водородные связи с терминальным, мостиковым и двумя хелатными пивалат-анионами ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.848(4)–3.057(5) Å, NHO 123.0(4)°–152.5(3)°). Другие две группы NH_2 связаны с пивалат-анионами, координированными к иону кадмия(II) в соседней молекуле комплекса I ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.874(5)–2.964(7) Å, NHO 139.5(6)°–156.9(3)°), с образованием водородно-связанной бесконечной цепочки.

Поскольку при образовании I один Piv^- , связанный в исходном соединении с ионом кобальта(III) монодентатно, становится мостиковым, была сделана попытка получить гетерометаллический координационный полимер $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{DAP})_2\text{Piv}_7]$ за счет введения в реакцию двух эквивалентов $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Piv})_2]$. Однако при этом никаких гетерометаллических соединений кроме I из раствора выделено не было.

Реакция Ia с LiPiv приводит к образованию 1D-координационного полимера $[\text{LiCo}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_4]_n$ или $[\text{Li}(\kappa^1\text{-Piv})_2(\mu_2\text{-Piv})_2\text{Co}(\text{DAP})_2]_n$ (II, рис. 2). Координационное окружение иона кобальта(III) также остается неизменным (табл. 2), но оба Piv^- , монодентатно координированные к иону кобальта(III) в исходном соединении, становятся мостиковыми, связывая его с Li^+ . За счет такого связывания формируется бесконечная 1D-цепочка, в которой чередующиеся ионы лития и кобальта связаны мостиковым карбоксилатным анионом. Ион лития(I), в свою очередь, окружен еще двумя пивалат-анионами, образующими вокруг него ис-

Таблица 2. Основные длины связей (d) в структурах Ia, I и II

I		II	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$\text{Cd}(1)-\text{O}(1)$	2.336(3)	$\text{Li}(1)-\text{O}(2)$	1.903(4)
$\text{Cd}(2)-\text{O}(2)$	2.354(3)	$\text{Li}(1)-\text{O}(3)$	1.967(3)
$\text{Cd}(3)-\text{O}(3)$	2.342(3)	$\text{Co}(1)-\text{O}(1)$	1.906(1)
$\text{Cd}(1)-\text{O}(4)$	2.510(2)	$\text{Co}(1)-\text{N}(1)$	1.975(2)
$\text{Cd}(1)-\text{O}(5)$	2.378(3)	$\text{Co}(1)-\text{N}(2)$	1.984(3)
$\text{Cd}(1)-\text{O}(6)$	2.348(2)	Ia	
$\text{Cd}(2)-\text{O}(7)$	2.382(3)	$\text{Co}-\text{O}$	1.922(1)–1.937(1)
$\text{Co}(2)-\text{O}(8)$	1.930(2)	$\text{Co}-\text{N}$	1.969(2)–1.977(2)
$\text{Co}(2)-\text{O}(9)$	1.896(2)		
$\text{Co}(2)-\text{N}(1)$	1.964(3)		
$\text{Co}(2)-\text{N}(2)$	1.962(3)		
$\text{Co}(2)-\text{N}(3)$	1.972(5)		
$\text{Co}(2)-\text{N}(5)$	1.977(5)		

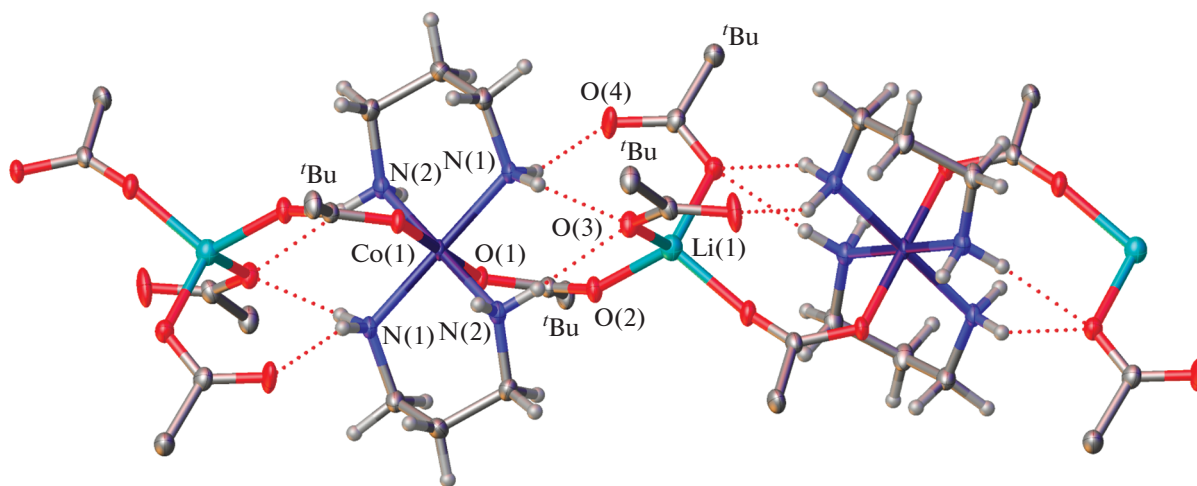


Рис. 2. Строение 1D-координационного полимера $[\text{LiCo}(\text{DAP})_2(\text{Piv})_4]_n$ (II) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода за исключением принадлежащих группам NH_2 лигандов не показаны для ясности; *t*-Bu отвечают *трет*-бутильным группам пивалат-анионов. Ион кобальта(III) в кристалле занимает частное положение, центр инверсии.

каженное тетраэдрическое окружение, наиболее типичное для иона Li^+ . Некоординированные к иону лития атомы кислорода связаны с группами NH_2 диаминопропана водородными связями ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.848(2)–3.027(3) Å, NHO 148.1(2)°–175.5(3)°), дополнительно стабилизирующими полученный 1D-координационный полимер. В кристалле такие цепочки связаны только слабыми взаимодействиями, а не водородными связями с участием группы $\text{N}(2)\text{H}_2$, которые не образуются, по-видимому, из-за экранирования соответствующих атомов водорода объемными *трет*-бутильными заместителями Piv^- .

Степень окисления кобальта была подтверждена методом РФЭС в исходном соединении Ia и гетерометаллическом комплексе I. Как правило, при переходе от состояния с меньшей валентностью к состоянию с большей энергия связи ($E_{\text{св}}$) основного уровня возрастает. Но в ряде соединений кобальта высокоспиновые состояния $\text{Co}(\text{II})$ имеют большие значения $E_{\text{св}}$, чем низкоспиновые $\text{Co}(\text{III})$ [25]. В случае кобальта спин-орбитальное расщепление (ΔE) линии $\text{Co}2p$ более информативно [25, 26]. Величина ΔE представляет собой разницу в $E_{\text{св}}$ между энергиями связи линий $\text{Co}2p_{1/2}$ и $\text{Co}2p_{3/2}$. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Спектры РФЭ-линии кобальта $\text{Co}2p$ для образцов I и Ia, полученные при температуре жидкого азота (–77 К), представлены на рис. 3а.

Спектр линии $\text{Co}2p_{3/2}$ этих комплексов представляет собой довольно узкую линию со слабой сателлитной составляющей и с ΔE , равными 14.9 и 14.8 эВ (табл. 3), что соответствует $\text{Co}(\text{III})$. Согласно теоретическим расчетам [27], спин-орби-

тальное расщепление увеличивается в зависимости от числа неспаренных $3d$ -электронов. Ранее проведенные эксперименты [25, 26, 28] подтверждают теоретический результат: в диамагнитных соединениях $\text{Co}(\text{III})$ и парамагнитных $\text{Co}(\text{II})$ это расщепление близко к 15 и 16 эВ соответственно. Следует отметить тот факт, что для образца Ia при комнатной температуре первые сканы зафиксировали одно состояние кобальта в степени окисления +3, спектр которого полностью идентичен спектру комплекса I, полученного при –77 К. В конце съемки под действием рентгеновского излучения произошло частичное восстановление кобальта до состояния $\text{Co}(\text{II})$ (рис. 3б).

Таблица 3. Характеристики рентгено-фотоэлектронных спектров I и Ia

	I	Ia
<i>T</i> , К	–77	273
Линии	Энергия связи, эВ	
$\text{Co}2p_{3/2}$	781.4 ($\Delta E^* = 14.9$)	781.4 ($\Delta E = 14.8$)
$\text{C}1s$	285.0	285.0 (C–H)
	286.0	286.0 (C–N)
	288.0	288.3 (–OCO–)
$\text{O}1s$	531.4	531.5 (–OCO–)
		532.6 (следы)
$\text{N}1s$	400.0	400.0 (–NH ₂)
$\text{Cd}3d_{5/2}$		405.5

* Спин-орбитальное расщепление $\text{Co}2p_{1/2}$ – $\text{Co}2p_{3/2}$.

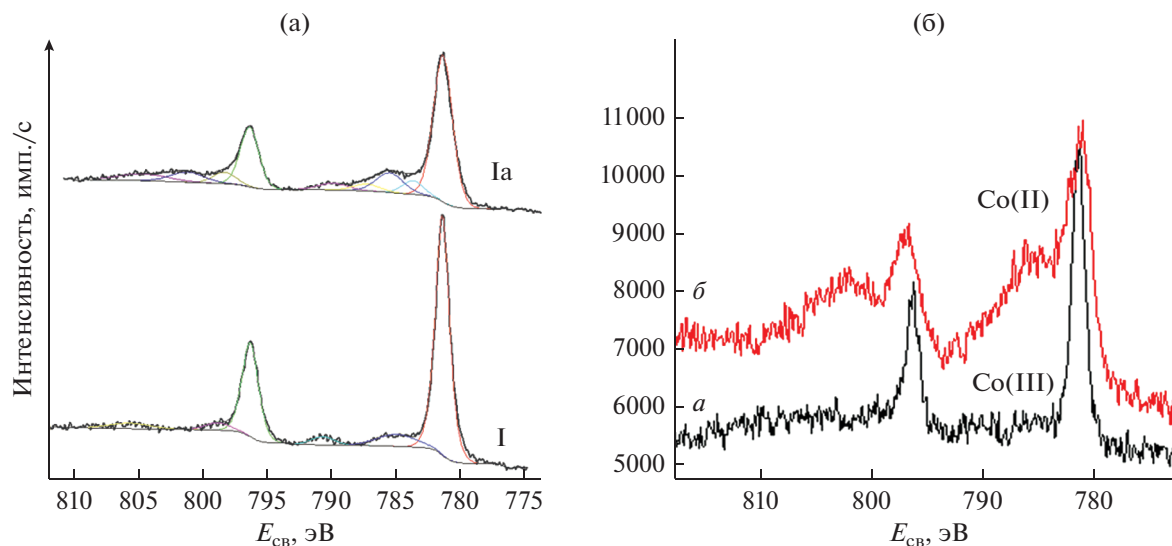


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линии $Co2p$: а – I и II (-77 K); б – I (273 K); а – в начале эксперимента, б – в конце.

Неустойчивость I к рентгеновскому излучению может быть связана со структурными параметрами этого комплекса. Известно, что переход в низкоспиновое состояние сопровождается подавлением сателлитов в спектрах $3d$ -металлов, что указывает на уменьшение ионности связи металл–лиганд [29]. Структура РФЭ-спектра линии $Co2p$ комплексов I и Ia (рис. 3а) имеет слабую сателлитную составляющую, что свидетельствует о диамагнитном состоянии кобальта. Это означает, что заселенность $3d$ -подоболочки равна 6. Единственным объяснением отсутствия спина на атомах кобальта в такой конфигурации является отнесение данных соединений к комплексам с лигандами сильного поля. В этом случае шесть $3d$ -электронов занимают трехкратно вырожденный уровень $3d(t_{2g})$, при этом проигрыш в энергии за счет антипараллельной ориентации спинов компенсируется понижением энергии t_{2g} -уровня в поле лигандов. Известно [30], что в ряду $3d$ -металлов именно атомы кобальта $Co(III)$ с наибольшей вероятностью образуют диамагнитные соединения типа комплексов с лигандами сильного поля. Отнесение линий кислорода $O1s$ и азота $N1s$ (табл. 3) соответствует структурным формулам изученных образцов. Таким образом, по результатам анализа РФЭ-спектров линии $Co2p$ комплексов Ia и I идентифицированы как комплексы сильного поля с $Co(III)$ в диамагнитном состоянии.

Термическое поведение комплексов I и II было исследовано методом СТА в атмосфере аргона (с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК) до $450^\circ C$. Различная природа гетероатомов, входящих в состав комплексов, а также разный способ структурной организации (I – молекуляр-

ного строения; II – полимер) обусловила принципиально различный характер протекания термического разложения (рис. 4). Комплекс I устойчив до $125^\circ C$. На кривой ТГ можно выделить следующие стадии термолита (рис. 4а, табл. 4): первая протекает в диапазоне $125–206^\circ C$ и включает два небольших эндоэффекта на кривой ДСК (рис. 4б) с экстремумами 167 и $196^\circ C$. Два близких эндоэффекта соответствуют десорбции двух молекул DAP с выделением двух молекул N_2 ($m_{теор/эксп} = 6.2/6.3\%$).

За разрушением азотсодержащего фрагмента следует этап деструкции $\{Cd(Piv)_3\}$ (о том, что первым протекает процесс разрушения азотсодержащего фрагмента свидетельствует $E_{дисс}$ связей $N-C$ 70 ; $O-C$ 84 ккал/моль [31]). Данная стадия на кривой ДСК (рис. 4б) характеризуется высокоинтенсивным экзотермическим пиком (экстремум $258^\circ C$), соответствующим возгонке газообразных продуктов термолита фрагмента $\{Cd(Piv)_3\}$ ($m_{теор/эксп} = 33.5/32.3\%$). (Термолит индивидуального комплекса $[Cd(Piv)_2]_n$ (табл. 4) также показывает, что термическое разложение сопровождается высокоинтенсивным экзотермическим пиком с экстремумом при $412^\circ C$.) Потеря массы на кривой ТГ для I (рис. 4а) в интервале $206–589^\circ C$ соответствует постепенной деструкции пивалатной части ($m_{теор/эксп} = 61.0/58.8\%$). Это согласуется с данными ранее проведенных экспериментов для пивалатных комплексов [29–35].

В отличие от I комплекс II менее термостабилен, и деструкционные процессы начинаются уже с $89^\circ C$ (рис. 4б, табл. 4). Первый этап соответствует разрушению диаминопропана с выделением двух молекул азота ($m_{теор/эксп} = 8.04/8.07\%$).

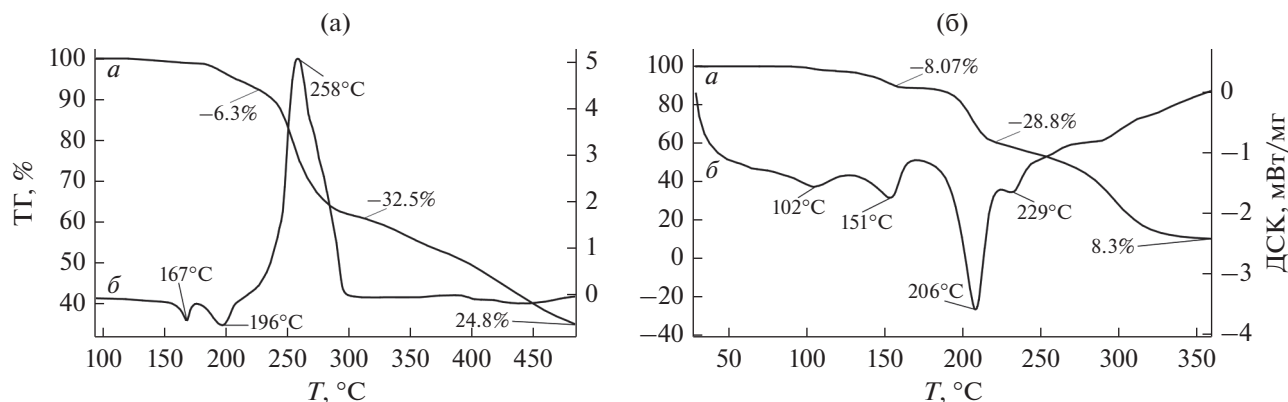


Рис. 4. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для комплексов I (а) и II (б).

Температурные данные этого процесса в комплексе II несколько сдвинуты в низкотемпературную область по сравнению с I (табл. 4). Четко выраженный на кривой ТГ этап потери массы (28.8%) соответствует удалению двух групп Piv^- , связанных водородными связями с молекулами DAP ($m_{\text{теор}} = 28.9\%$) (рис. 2, 4б). Заключительная стадия соответствует деструкции оставшихся органических частей (суммарная потеря массы составила 79.6%; $m_{\text{теор}} = 79.4\%$). Финальная масса (8%) свидетельствует о летучести исследованного комплекса (на крышке тигля после эксперимента наблюдаются следы “побежалости” металла). В отличие от II остаточная масса для комплекса I составляет 24.8% и соответствует CdCoO_2 ($m_{\text{теор}} = 22.5\%$; небольшое завышение массы связано с зауглероженостью остатка после термолитиза в инертной атмосфере). Высокоинтенсивный пик от углерода на энергодисперсионном спектре соответствует материалу подложки (рис. 5).

Таким образом показано, что моноядерный комплекс Ia реагирует с пивалатами кадмия и лития с образованием биядерного гетерометаллического молекулярного комплекса I и гетерометаллического 1D-координационного полимера II соответственно. Координационное окружение атома кобальта и степень окисления +3 в этих соединениях сохраняются. При замещении анионов триметилуксусной кислоты на анионы дикарбоновой кислоты (например, терефталатной) существует реальная возможность получения новых гетерометаллических каркасных полимеров с атомами Co(III). Сохранение исходного координационного окружения позволяет надеяться на вероятность его сохранения и в каркасных структурах на основе мостиковых анионов дикарбоновых (и поликарбоновых кислот).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 4. Данные СТА для комплексов I и II*

Комплекс	Этап/ ΔT , °C	Δm (ТГ), %	$T_{\text{эндо/экзо}}$, °C	$m_{\text{фин}}$, %
I	1 (125–206)	6.3	167/196 ± 0.7	24.8
	2 (206–295)	32.3	258 ± 0.7	
	3 (295–500)	36.6		
II	1 (89–117)	3.5	102 ± 0.7	8.3
	2 (117–161)	8.1	151 ± 0.7	
	3 (161–216)	28.8	206 ± 0.7	
	4 (216–400)	50.8	229 ± 0.7	
[Cd(Piv) ₂] _n	1 (55–104)	8.0	95 ± 0.7	19.8
	2 (104–172)	6.9	162 ± 0.7	
	3 (172–415)	64.95	348 ± 0.7 (плав.)	
			412 ± 0.7	

* Атмосфера – аргон.

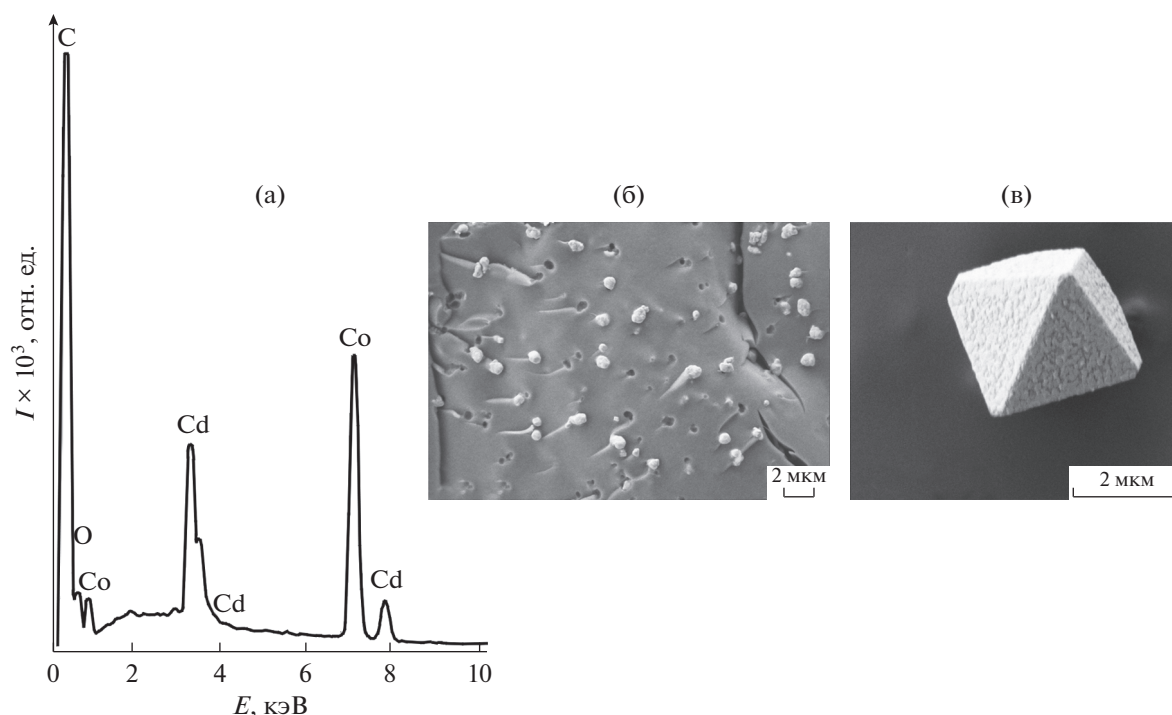


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр (а) и фотографии микроморфологии (б – $\times 10000$; в – $\times 30000$ раз) остатка I.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА и РФА проведены с использованием оборудования ЦИСМ ИНЭОС РАН. Элементный анализ, ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров А.А., Фомина И.Г., Талисманов С.С. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 8. С. 584.
2. Михайлова Т.Б., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1648.
3. Малков А.Е., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 489.
4. Михайлова Т.В., Пахмутова Е.В., Малков А.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 10. С. 1994.
5. Пахмутова Е.В., Малков А.Е., Михайлова Т.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 131.
6. Malkov A.E., Fomina I.G., Sidorov A.A. et al. // J. Mol. Struct. 2003. V. 656. № 1–3. P. 207.
7. Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 7. С. 1422.
8. Александров Г.Г., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 6. С. 1153.
9. Сидоров А.А., Никифорова М.Е., Пахмутова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 1851.
10. Kiskin M.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. № 6. P. 734.
11. Eremenko I.L., Kiskin M.A., Fomina I.G. et al. // J. Cluster Sci. 2005. V. 16. № 3. P. 331.
12. Sopianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
13. Sopianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
14. Сапьяник А.А., Луценко И.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 11. С. 2106.
15. Сидоров А.А., Талисманова М.О., Фомина И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 11. С. 2106.
16. Kiskin M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. № 6. P. 524.
17. Kiskin M.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. № 1. P. 89.
18. Dobrokhotova Z., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 132.
19. Dobrokhotova Z.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2475.
20. Sopianik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3676.
21. Фомина И.Г., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В. и др. // Изв. РН. Сер. хим. 2006. С. 1841.
22. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
23. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea-Bourhis R.J. et al. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 59.

24. Гоголева Н.В., Сидоров А.А., Нелюбина Ю.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 8. С. 473 (Gogoleva N.V., Sidorov A.A., Nelyubina Yu.V. et al. // J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 219.).
<https://doi.org/10.1134/S107032841808002X>
25. Frost D.C., McDowell C.F., Woolsey I.S. // Mol. Phys. 1974. V. 27. P. 1473.
26. Okamoto Y., Nakano H., Imanaka T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 1163.
27. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 247 с.
28. Ivanova T., Naumkin A., Sidorov A. et al. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2007. V. 156–158. P. 200.
29. Burger K., Furlani C., Matto G. // J. Electron Spectrosc. 1980. V. 21. P. 249.
30. Скворцова Л.И. Магнетометрический метод анализа. Новосибирск: Гео, 2006. 157 с.
31. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2008. 686 с.
32. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 165.
33. Луценко И.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. 2018. Сер. хим. № 3. С. 449.
34. Lutsenko Irina A., Kiskin Mikhail A., Nelyubina Yulia V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 426.
35. Фомина И.Г., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 1841.