

УДК 546.7

ПРЕВРАЩЕНИЯ БИЯДЕРОГО ПИВАЛАТА ЖЕЛЕЗА(II), $\text{Fe}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_4(\text{NEt}_3)_2$ В РЕАКЦИЯХ С КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА И 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ

© 2020 г. М. А. Уварова¹, С. Е. Нефедов¹, *

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

*e-mail: snef@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 09.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Экстракция суспензии, полученной при перемешивании дихлорида железа, пивалиновой кислоты и триэтиламина, гексаном и выдерживание раствора в холодильнике при -5°C приводят к образованию монокристаллов биядерного димера-фонарика $\text{Fe}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_4(\text{NEt}_3)_2$ (I), декантация которых при комнатной температуре дает оранжевый продукт, окисляющийся на воздухе до красного порошка. Растворение порошка в смеси бензол–ацетонитрил (соотношение 10 : 1) на воздухе и последующая кристаллизация, дает монокристаллы комплекса $\{[\text{Fe}_3(\mu^3\text{-O})(\text{OH})_2(\mu\text{-OOC'Bu})_5(\eta^2\text{-OOC'Bu})[\text{O}(\text{C'Bu})\text{OHNEt}_3]] \cdot \text{MeCN}\}$ (II). При взаимодействии маточного раствора с 3,5-диметилпиразолом (HDmpz) образуется комплекс $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-O})(\mu\text{-OOC'Bu})_6(\text{HDmpz})_3$ (III). Комплексы I–III охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, PCA (CIF file CCDC № 1959111 (I), 1959112 (II), 1959110 (III)).

Ключевые слова: пивалаты железа(II,III), триэтиламин, окисление атомов железа, трехядерные комплексы, пиразол, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20050084

Биядерные пивалаты 3d-металлов с триэтиламинном – удобные исходные для исследования реакций переноса протона от координированной органической молекулы, способной депротонироваться, в частности молекул гетероциклического 3,5-диметилпиразола [1–6]. Такие комплексы имеют близкое строение и, с одной стороны, представляют собой достаточно традиционные для химии карбоксилатов димеры с геометрией китайского фонарика, с другой, – содержат в аксиальной позиции координированную молекулу амина, способную выступать в качестве акцептора протона. Несомненно, важным является отсутствие в этих молекулах кислородных и гидроксильных мостиков, которые также могут акцептировать атомы водорода и во многом определяют особенности превращений пивалатов.

Так, ранее было показано, что реакции пивалатов 3d-металлов независимо от способов их синтеза с триэтиламинном приводят к получению комплексов $\text{M}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_4(\text{NEt}_3)_2$, где M = Zn, Cu, Ni, Co (практически с количественным выходом), хорошо растворяющихся, в том числе и в предельных органических растворителях, причем их геометрия определяется природой переходного металла (табл. 1). В отличие от остальных 3d-метал-

лов, в случае марганца(II) образуется комплекс $\text{Mn}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_4[\text{O}(\text{C'Bu})\text{OHNEt}_3]_2$, в котором электронодефицитный атом металла ($S = 5/2$) связан не с атомом азота амина, дающим металлу два электрона, а с атомом кислорода, аддукта пивалиновой кислоты и триэтиламина, способным к дополнительному донированию электронной плотности.

При использовании комплексов-фонариков в реакциях с гетероциклическим 3,5-диметилпиразолом (HDmpz) было обнаружено, что для соединений цинка и кобальта(II) в гексане при комнатной температуре происходит депротонирование пиразола, приводящее к пиразолат-мостиковым димерам $\text{M}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC'Bu})_2$ [7, 10]. Для меди и никеля получается смесь комплексов моноядерного $\text{M}(\text{HDmpz})_2(\text{OOC'Bu})_2$ и биядерного $\text{M}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_4(\text{HDmpz})_2$, соотношение которых зависит от природы используемого растворителя и условий кристаллизации, а для марганца выделен мономер $\text{Mn}(\text{HDmpz})_4(\text{OO'Bu})_2$ [8, 9, 11, 12]. При этом в биядерном комплексе $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_4(\text{HDmpz})_2$ присутствует водородная связь пиррольного NH-фрагмента гетероцикла с атомом кислорода мостикового пивалат-аниона, и его

удается депротонировать термолизом при 165°C с удалением пивалиновой кислоты и получением пиразолат-мостикового димера, изоструктурного комплексам цинка и кобальта; для никеля такая связь отсутствует, и его термолиз приводит лишь к кластеру Ni₇, не содержащему пиразолат-анионов [12, 13].

В настоящей работе рассматриваемый подход реализован для получения комплекса пивалата железа(II) Fe₂(μ-ООС'Bu)₄(NEt₃)₂, а также обсуждается строение продуктов его реакций с кислородом воздуха и HDmpz.

Заметим, что карбоксилаты железа(II, III), содержащие координированные гетероциклические молекулы (пиразол или имидазол и их аналоги) нередко рассматриваются как структурные аналоги активной части природных металлоферментов, отвечающих за различные каталитические процессы [14–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплексов, кроме специально оговоренных случаев, проводили в атмосфере чистого аргона с использованием абсолютных растворителей.

Синтез комплексов Fe₂(μ-ООС'Bu)₄(NEt₃)₂ (I), {[Fe₃(μ³-O)(OH)₂(μ-ООС'Bu)₅(η²-ООС'Bu)[O(C'Bu)-OHNEt₃] · MeCN} (II), Fe₃(μ³-O)(μ-ООС'Bu)₆(HDmpz)₃ (III). Смесь 0.2 г (1.2 ммоль) дихлорида железа и 1 мл (7.1 ммоль) триэтиламина перемешивали в течение 0.5 ч. К полученной суспензии добавляли 0.39 г (3.8 ммоль) пивалиновой кислоты и продолжали перемешивание 1 ч при комнатной температуре. Зелено-коричневую суспензию растворяли в 10 мл смеси бензол–гептан (1 : 20) при кипячении в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали от белого осадка и концентрировали при кипячении на масляной бане в токе аргона до 5 мл. Раствор выдерживали в холодильнике при –5°C в течение суток. Образовавшиеся желто-зеленые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным гексаном и сушили в токе аргона. В ходе этой процедуры цвет кристаллов постепенно менялся на оранжевый. Выход I 0.026 г (12%). Кристаллы при комнатной температуре переходят в оранжевый порошок, который на воздухе мгновенно превращается в II.

Желто-зеленые монокристаллы I, пригодные для РСА, выделяли непосредственно из холодного маточного раствора и быстро переносили на дифрактометр в ток испаряющегося азота.

В отсутствие аргона цвет оранжевого порошка практически мгновенно менялся на красный. Полученный порошок промывали 10 мл холодного гексана и растворяли при нагревании до 50°C в 5 мл смеси бензол–ацетонитрил (10 : 1), концен-

трировали до 3 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C. Образовавшиеся красные кристаллы комплекса II отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно бензолом (5 мл), гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона. Выход II 0.002 г (4.7%).

Найдено, %: C 48.62; H 7.95; N 2.47.

Для C₄₃H₈₄N₂O₁₆Fe₃

вычислено, %: C 49.06; H 8.04; N 2.66.

ИК-спектр II (ν, см⁻¹): 3456 сл, 2880 с.ш, 2808 ср, 2676 с, 2520 ср, 2352 сл, 100 сл, 1652 сл, 1628 сл, 1476 с, 1444 с, 1396 с, 1364 ср, 1332 сл, 1288 сл, 1172 с, 1072 ср, 1036 с, 852 ср, 808 ср, 760 сл, 620 сл, 460 сл.

К красному маточному реакционному раствору добавляли 0.15 г (1.6 ммоль) HDmpz и перемешивали при кипячении в течение 1 ч. Растворитель удаляли досуха при кипячении в токе аргона. Порошок промывали гексаном (10 мл) и растворяли в 10 мл смеси бензол–ацетонитрил (10 : 1). Красно-коричневый раствор концентрировали до 5 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C. Образовавшиеся коричневые кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход III 0.16 г (37%).

Найдено, %: C 49.12; H 6.95; N 7.68.

Для C₄₅H₇₅N₆O₁₃Fe₃

вычислено, %: C 50.25; H 7.03; N 7.81.

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3648 сл, 2964 с, 2932 с, 2872 ср, 2352 сл, 1692 с, 1608 с, 1560 с, 1536 с, 1484 с, 1424 с, 1456 ср, 1404 с, 1380 с, 1332 ср, 1260 сл, 1228 с, 1204 ср, 1096 сл, 1032 сл, 940 сл, 900 сл, 872 сл, 788 ср, 652 сл, 604 с, 536 сл, 444 ср.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 см⁻¹ (таблетки с KBr) на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы NICOLET с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

РСА I–III выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω-сканирование) при T = 150 К. Расчет структуры проведен с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия). Уточнение структур выполнено по программе SHELXTL-97 [18–21]. Разупорядоченная по нескольким позициям сольватная молекула ацетонитрила в комплексе III удалена из уточнения программой SQUEEZE [21]. Кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 2, основные геометрические параметры изученных комплексов – в табл. 3–5.

Таблица 1. Геометрия комплексов $M_2(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\text{NEt}_3)_2$

Металл	M...M	M—O	M—N	MMN	Литература
Zn(II)	3.0001(8)	2.034(1)—2.045(1)	2.112(1)	177.5	7
Cu(II)	2.681(1)	1.963(4)—1.967(4)	2.300(4)	177.7	8
Ni(II)	2.778(2)	2.004(5)—2.023(5)	2.106(6)	177.7	9
Co(II)	2.7588(9)	2.019(2)—2.033(2)	2.165(2)	178.3	10
Mn(II)	3.1089(8)	2.054(9)—2.179(9)	2.044(3) (M—O) ←O(^t Bu)O(H)NEt ₃	177.9	11

Таблица 2. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов I—III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{32}H_{66}Fe_2N_2O_8$	$C_{43}H_{84}N_2O_{16}Fe_3$	$C_{45}H_{75}N_6O_{13}Fe_3$
<i>M</i>	718.57	1052.67	1075.66
Цвет	Желто-зеленый	Красный	Коричневый
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Тригональная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$R3m$
<i>a</i> , Å	10.1191(14)	12.6314(8)	35.9865(12)
<i>b</i> , Å	17.453(2)	25.2627(15)	35.9865(12)
<i>c</i> , Å	12.0964(17)	17.9889(10)	14.0825(11)
α , град	90	90	90
β , град	111.396(3)	103.8840(10)	90
γ , град	90	90	120
<i>V</i> , Å ³	1989.1(5)	5572.6(6)	15793.9(16)
<i>Z</i>	2	4	9
ρ (выч.), мг/м ³	1.200	1.255	1.018
μ , мм ⁻¹	0.773	0.831	0.660
<i>F</i> (000)	776	2248	5121
Размеры кристалла, мм	0.22 × 0.20 × 0.18	0.24 × 0.22 × 0.20	0.24 × 0.22 × 0.20
Область сканирования θ , град	2.15–30.00	1.61–30.00	2.36–28.99
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 14,$ $-24 \leq k \leq 21,$ $-16 \leq l \leq 17$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-17 \leq k \leq 35,$ $-25 \leq l \leq 17$	$-38 \leq h \leq 21,$ $-46 \leq k \leq 19,$ $-18 \leq l \leq 5$
Число измеренных отражений	15524	36298	9042
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	5791 (0.0373)	16 047 (0.0431)	4556 (0.0398)
GOOF	1.165	1.007	0.827
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0543, 0.1157	0.0746, 0.1649	0.0346, 0.0686
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем рефлексам)	0.0898, 0.1229	0.1289, 0.1826	0.0551, 0.0733
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.930/−0.321	2.414/−1.484	0.376/−0.213

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в комплексе I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Fe(1)–O(4)	2.0495(19)	Fe(1)–O(2)	2.0507(18)
Fe(1)–O(3)	2.0545(18)	Fe(1)–O(1)	2.0552(19)
Fe(1)–N(1)	2.193(2)	Fe(1)–Fe(1) ^{#1}	2.8614(7)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(4)Fe(1)O(2)	88.25(8)	O(4)Fe(1)O(3)	161.32(8)
O(2)Fe(1)O(3)	89.14(8)	O(4)Fe(1)O(1)	89.31(9)
O(2)Fe(1)O(1)	161.89(8)	O(3)Fe(1)O(1)	87.46(8)
O(4)Fe(1)N(1)	100.06(8)	O(2)Fe(1)N(1)	98.34(8)
O(3)Fe(1)N(1)	98.61(8)	O(1)Fe(1)N(1)	99.75(8)
O(4)Fe(1)Fe(1) ^{#1}	81.61(6)	O(2)Fe(1)Fe(1) ^{#1}	79.65(6)
O(3)Fe(1)Fe(1) ^{#1}	79.72(6)	O(1)Fe(1)Fe(1) ^{#1}	82.24(6)
N(1)Fe(1)Fe(1) ^{#1}	177.38(6)	C(1)O(1)Fe(1)	125.05(18)
C(1) ^{#1} O(2)Fe(1)	128.60(18)	C(6)O(3)Fe(1)	128.80(18)
C(6) ^{#1} O(4)Fe(1)	126.17(18)	C(15)N(1)Fe(1)	108.21(15)
C(11)N(1)Fe(1)	108.47(15)		

* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ^{#1} –*x* + 2, –*y*, –*z* + 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1959111 (I), 1959112 (II), 1959110 (III)); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что экстракция суспензии, полученной при смешении дихлорида железа, триэтиламина и пивалиновой кислоты (комнатная температура, перемешивание, 1 ч) гексаном приводит к образованию зелено-коричневого раствора, из которого при –5°C получены крайне неустойчивые при нагревании желто-зеленые монокристаллы биядерного комплекса Fe₂(μ-OOC'Bu)₄(NEt₃)₂ (I), выход 12%.

По данным РСА, центросимметричный комплекс I (табл. 2, 3, рис. 1а) является традиционным для пивалатов металлов с Et₃N димером-фонариком (табл. 1), в котором атомы металлов находятся на несвязывающем расстоянии Fe...Fe 2.8614(7) Å и соединены четырьмя мостиковыми пивалат-анионами (Fe–O 2.0495(19)–2.0552(19) Å). В аксиальной позиции каждого атома металла находится молекулы координированного триэтиламина (Fe–N 2.193(2) Å). Кристаллы комплекса I крайне неустойчивы и при комнатной температуре переходят в соединение оранжевого цвета, возможно, являющееся трехядерным комплексом Fe₃(μ-OOC'Bu)₆(NEt₃)₂ по аналогии с превращениями M₂ → M₃, обнаруженными для пивалатов

кобальта(II) с триэтиламино (переход окраски от зеленой к фиолетовой при комнатной температуре в течение 10 ч) или марганца(II) (термическое нагревание до 145°C) [10, 11].

Оранжевый порошок мгновенно окисляется на воздухе с образованием красных кристаллов комплекса {[Fe₃(μ³-O)(OH₂)(μ-OOC'Bu)₅(η²-OOC'Bu)-[O(C'Bu)OHNEt₃]] · MeCN} (II).

В трехядерном комплексе II (табл. 2, 4; рис. 1б) три атома железа (Fe(1)...Fe(2) 3.2634(8), Fe(1)...Fe(3) 3.3127(8), Fe(2)...Fe(3) 3.2861(8) Å) соединены тридентатно-мостиковым атомом кислорода (Fe(1)–O(1) 1.831(3), Fe(2)–O(1) 2.059(3), Fe(3)–O(1) 1.842(3) Å). Такое существенное различие расстояний металл–кислород показывает, что атомы Fe(1) и Fe(3) имеют степень окисления +3, что подтверждается распределением длин связей с атомами кислорода мостиковых пивалат-анионов (Fe(1)–O 1.972(3)–2.044(3), Fe(3)–O 1.983(3)–2.026(3) Å), которые заметно укорочены по сравнению с аналогичными для атома Fe(2), имеющего степень окисления +2 (Fe(2)–O 2.102(3)–2.149(3) Å). Искаженное октаэдрическое окружение атома Fe(1) дополнено атомом кислорода концевой аддукта ←O(C'Bu)O(H)NEt₃ (Fe(1)–O(7) 2.044(3), N(1)...O(6) 2.737(4) Å). Заметим, что такой же аддукт обнаружен в аксиальной позиции комплекса Mn₂(μ-OOC'Bu)₄[O(C'Bu)O(H)NEt₃]₂, полученного реакцией пивалата марганца(II) с триэтиламино [11]. Для атома Fe(3) искаженный октаэдр дополнен атомами кислорода η²-пивалат-аниона (Fe(3)–O 2.063(3), 2.227(3) Å), для атома Fe(2) –

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в комплексе II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Fe(1)–O(1)	1.831(3)	Fe(1)–O(4)	1.972(3)
Fe(1)–O(2)	2.022(3)	Fe(1)–O(10)	2.027(3)
Fe(1)–O(7)	2.044(3)	Fe(2)–O(1)	2.059(3)
Fe(2)–O(12)	2.102(3)	Fe(2)–O(5)	2.110(3)
Fe(2)–O(16)	2.112(3)	Fe(2)–O(3)	2.149(3)
Fe(2)–O(9)	2.158(3)	Fe(3)–O(1)	1.842(3)
Fe(3)–O(13)	1.983(3)	Fe(3)–O(11)	2.022(3)
Fe(3)–O(8)	2.026(3)	Fe(3)–O(14)	2.063(3)
Fe(3)–O(15)	2.227(3)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)Fe(1)O(4)	108.21(12)	O(1)Fe(1)O(2)	98.12(12)
O(4)Fe(1)O(2)	90.00(13)	O(1)Fe(1)O(10)	98.30(12)
O(4)Fe(1)O(10)	87.20(12)	O(2)Fe(1)O(10)	163.39(12)
O(1)Fe(1)O(7)	102.19(12)	O(4)Fe(1)O(7)	149.58(12)
O(2)Fe(1)O(7)	86.83(12)	O(10)Fe(1)O(7)	87.32(12)
O(1)Fe(2)O(12)	92.96(11)	O(1)Fe(2)O(5)	92.86(11)
O(12)Fe(2)O(5)	88.44(13)	O(1)Fe(2)O(16)	176.56(11)
O(12)Fe(2)O(16)	83.73(12)	O(5)Fe(2)O(16)	86.15(12)
O(1)Fe(2)O(3)	93.43(10)	O(12)Fe(2)O(3)	173.56(12)
O(5)Fe(2)O(3)	90.45(12)	O(16)Fe(2)O(3)	89.87(12)
O(1)Fe(2)O(9)	92.96(10)	O(12)Fe(2)O(9)	93.53(12)
O(5)Fe(2)O(9)	173.76(11)	O(16)Fe(2)O(9)	88.18(11)
O(3)Fe(2)O(9)	86.93(11)	O(1)Fe(3)O(13)	104.19(12)
O(1)Fe(3)O(11)	96.98(12)	O(13)Fe(3)O(11)	86.63(14)
O(1)Fe(3)O(8)	98.16(12)	O(13)Fe(3)O(8)	92.63(13)
O(11)Fe(3)O(8)	164.55(12)	O(1)Fe(3)O(14)	100.78(12)
O(13)Fe(3)O(14)	154.80(12)	O(11)Fe(3)O(14)	87.07(14)
O(8)Fe(3)O(14)	87.09(12)	O(1)Fe(3)O(15)	161.48(11)
O(13)Fe(3)O(15)	94.23(11)	O(11)Fe(3)O(15)	81.98(12)
O(8)Fe(3)O(15)	82.69(11)	O(14)Fe(3)O(15)	60.72(11)
O(1)Fe(3)C(31)	131.32(14)	O(13)Fe(3)C(31)	124.36(14)
O(11)Fe(3)C(31)	83.49(14)	O(8)Fe(3)C(31)	84.21(13)
O(14)Fe(3)C(31)	30.54(13)	O(15)Fe(3)C(31)	30.18(12)
Fe(1)O(1)Fe(3)	128.80(15)	Fe(1)O(1)Fe(2)	113.89(13)
Fe(3)O(1)Fe(2)	114.62(13)	C(1)O(2)Fe(1)	135.7(3)
C(1)O(3)Fe(2)	125.8(3)	C(6)O(4)Fe(1)	123.3(3)
C(6)O(5)Fe(2)	139.3(3)	C(11)O(7)Fe(1)	100.1(3)
C(16)O(8)Fe(3)	135.1(3)	C(16)O(9)Fe(2)	129.1(3)
C(21)O(10)Fe(1)	131.7(3)	C(21)O(11)Fe(3)	133.2(3)
C(26)O(12)Fe(2)	136.0(3)	C(26)O(13)Fe(3)	127.0(3)
C(31)O(14)Fe(3)	93.4(3)	C(31)O(15)Fe(3)	86.2(3)

Таблица 5. Основные длины связей и валентные углы в комплексе III*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Fe(1)–O(1)	1.955(3)	Fe(1)–O(2)	2.058(3)
Fe(1)–O(7)	2.068(3)	Fe(1)–N(1)	2.145(4)
Fe(1)–O(2) ^{#1}	2.058(3)	Fe(1)–O(7) ^{#1}	2.068(3)
Fe(2)–O(1)	1.869(2)	Fe(2)–O(3)	2.015(3)
Fe(2)–O(4)	2.038(3)	Fe(2)–O(5)	2.046(3)
Fe(2)–O(6)	2.047(3)	Fe(2)–N(3)	2.194(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Fe(1)O(2)	93.42(12)	O(1)Fe(1)O(7)	93.86(11)
O(1)Fe(1)N(1)	175.47(13)	O(1)Fe(1)O(2) ^{#1}	93.42(11)
O(1)Fe(1)O(7) ^{#1}	93.86(10)	O(2)Fe(1)O(7)	172.65(12)
O(2)Fe(1)N(1)	89.97(13)	O(2)Fe(1)O(2) ^{#1}	83.11(12)
O(2)Fe(1)O(7) ^{#1}	97.46(12)	O(7)Fe(1)N(1)	82.71(13)
O(2) ^{#1} Fe(1)O(7)	97.46(12)	O(7)Fe(1)O(7) ^{#1}	81.04(11)
O(2) ^{#1} Fe(1)N(1)	89.97(12)	O(7) ^{#1} Fe(1)N(1)	82.71(12)
O(2) ^{#1} Fe(1)O(7) ^{#1}	172.65(12)	O(1)Fe(2)O(3)	95.52(12)
O(1)Fe(2)O(4)	96.18(12)	O(1)Fe(2)O(5)	96.25(11)
O(1)Fe(2)O(6)	96.18(13)	O(1)Fe(2)N(3)	176.52(12)
O(3)Fe(2)O(4)	95.61(12)	O(3)Fe(2)O(5)	88.50(12)
O(3)Fe(2)O(6)	168.21(13)	O(3)Fe(2)N(3)	85.92(12)
O(4)Fe(2)O(5)	166.48(12)	O(4)Fe(2)O(6)	84.58(12)
O(4)Fe(2)N(3)	80.51(13)	O(5)Fe(2)O(6)	88.79(12)
O(5)Fe(2)N(3)	86.96(13)	O(6)Fe(2)N(3)	82.48(12)
Fe(1)O(1)Fe(2)	119.42(11)	Fe(1)O(1)Fe(2) ^{#1}	119.42(12)
Fe(2)O(1)Fe(2) ^{#1}	121.12(14)	Fe(1)O(2)C(1)	131.0(3)
Fe(2)O(3)C(1)	131.4(3)	Fe(2)O(4)C(6)	132.2(3)
Fe(2)O(5)C(11)	131.8(3)	Fe(2)O(6)C(16)	132.5(3)
Fe(1)O(7)C(6) ^{#1}	132.4(3)	Fe(1)N(1)N(2)	113.9(3)
Fe(1)N(1)C(20)	139.3(3)		

* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ^{#1} –x + 1, –y + 1, z.

атомом кислорода координированной молекулы воды (Fe(2)–O 2.112(3) Å). Атомы водорода молекулы воды образуют водородные связи с атомами кислорода мостиковых пивалат-анионов соседней молекулы Fe₃ (O...O 2.745(6)–2.884(6) Å), формируя в кристаллической ячейке димеры,

сверху и снизу которых находятся сольватные молекулы полярного донорного ацетонитрила (рис. 2а), не имеющие заметных контактов.

При взаимодействии маточного раствора, полученного после выделения монокристаллов комплекса I, с избытком HDmpz на воздухе обра-

зуется комплекс $\text{Fe}_3(\mu^3\text{-O})(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_6(\text{HDmpz})_3$ (III), выход 37% (табл. 2, 5; рис. 1в). По данным РСА, в комплексе III, молекула которого находится в частной позиции и атомы Fe(2) и Fe(2A) расположены симметрично, как и в II, присутствует тридентатно-связанный атом кислорода (Fe(1)–O(1) 1.955(3), Fe(2)–O(1) 1.8687(17) Å), все атомы железа соединены попарно двумя пивалатными мостиками (Fe(1)–O 2.058(3)–2.068(3), Fe(2)–O 2.015(3)–2.047(3) Å). Распределение длин связей М–О показывает, что в комплексе атом Fe(1) имеет степень окисления +2, атомы Fe(2) +3. Каждый атом железа в комплексе координирован молекулой пиразола (Fe(1)–N 2.145(5), Fe(2)–N 2.194(3) Å) и имеет искаженное октаэдрическое окружение, причем пиррольные NH-фрагменты HDmpz образуют водородные связи с атомами кислорода мостиковых анионов (N...O 2.744(5)–2.944(6) Å). В кристалле молекулы упакованы в стопки, кристалл имеет поры ($d \approx 3$ Å), однако в них не обнаружено сольватных молекул-гостей (рис. 2б).

Таким образом, обнаружено, что, несмотря на получение пивалат-мостикового димера железа(II), содержащего акцептор протона, в его реакции с пиразолам не образуются пиразолат-мостиковые комплексы по аналогии с комплексами цинка(II), меди, кобальта(II). При этом конечными продуктами являются традиционные устойчивые трехядерные комплексы железа(II, III), содержащие тридентатно-мостиковый атом кислорода, возникающие при окислении пивалатов железа кислородом воздуха [22, 23]. Необходимо отметить, что к настоящему времени единственный структурно-охарактеризованный пиразолат-мостиковый комплекс железа с карбоксилат-анионами – шестиядерный кластер $\{[\text{Fe}_3(\mu^3\text{-O})(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\text{OOC}^t\text{Bu})_2\text{-}(\text{HDmpz})(\mu,\eta^5\text{-Dmpz})(\mu\text{-K})]_2 \cdot 2\text{HDmpz}\}$ [23]. Исследования возможности депротонирования пиразола и его аналогов в присутствии карбоксилатов железа продолжают.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА и ИК комплексов выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

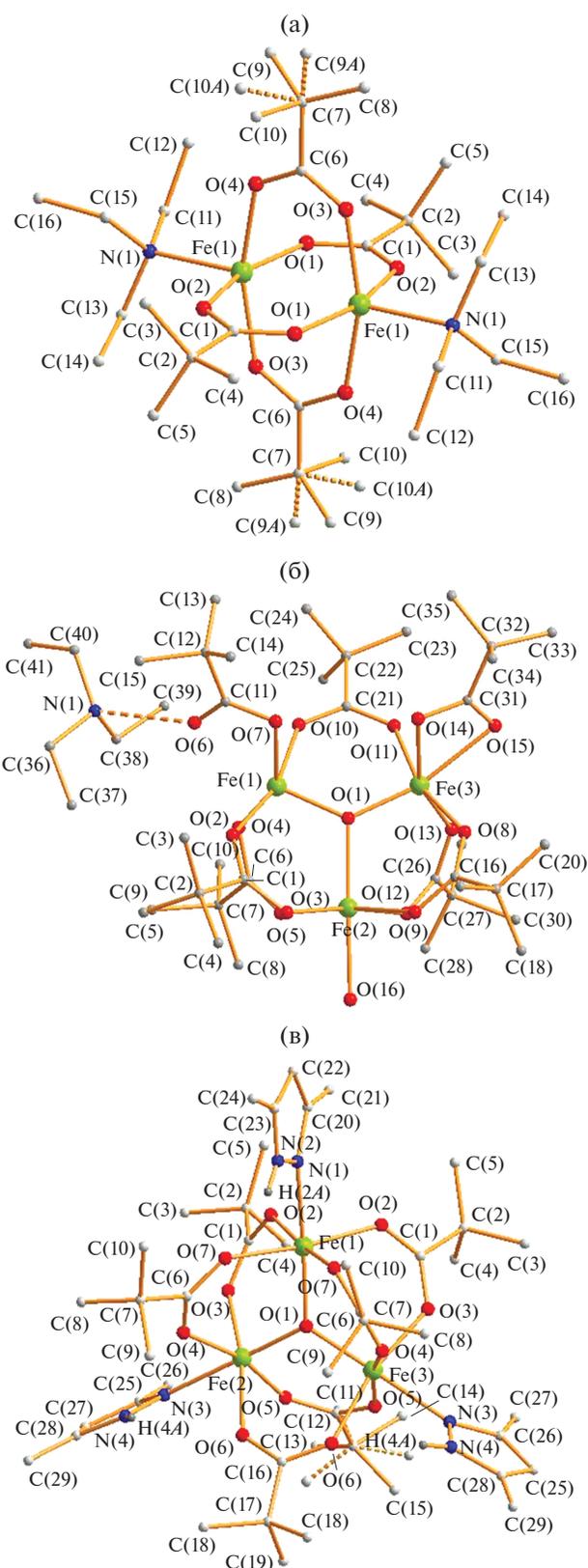


Рис. 1. Строение комплексов I (а), II (б), III (в).

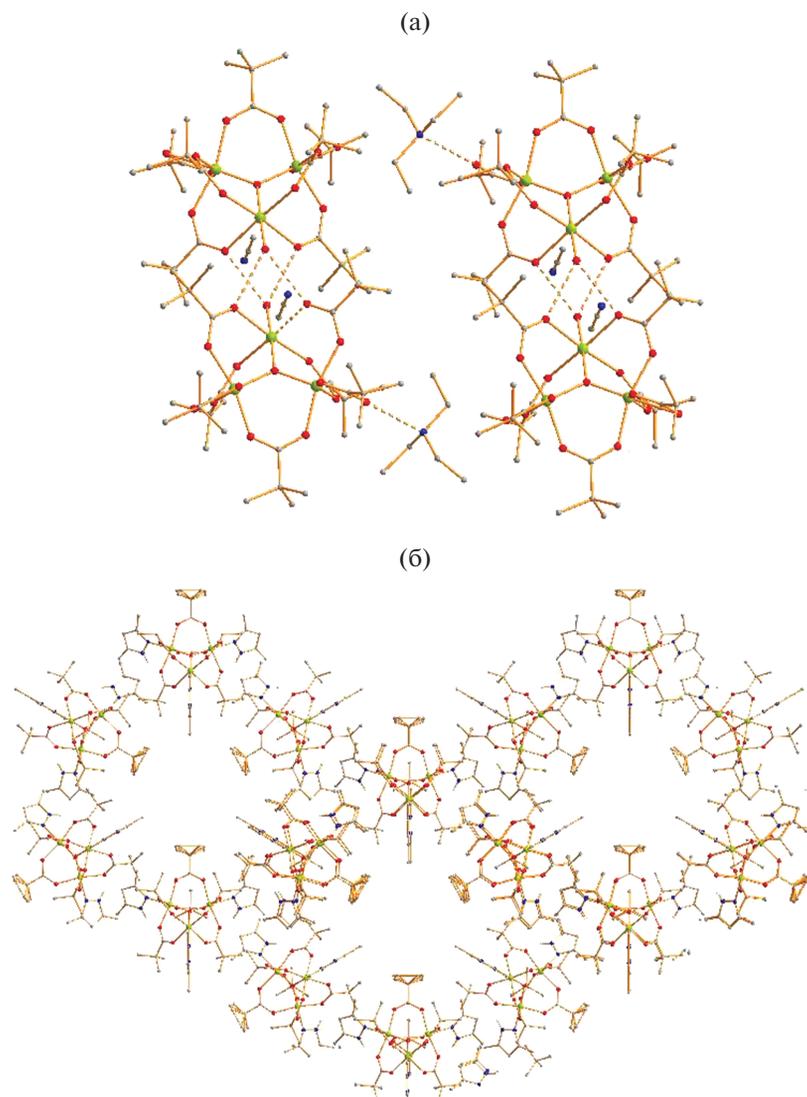


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплексов II (а) и III (б) в кристалле. В комплексе II показаны димерные фрагменты, образующиеся за счет водородных связей координированных молекул воды. Цвет атомов: железо – салатовый, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halcrow M.A.* // Dalton Trans. 2009. P. 2059. <https://doi.org/10.1039/B815577A>
2. *Cingolani A., Galli S., Masciocchi N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 6144. <https://doi.org/10.1021/ja050856+>
3. *Masciocchi N., Ardizzoia G.A., Brenna S. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 6080. <https://doi.org/10.1021/ic025821e>
4. *Cingolani A., Galli S., Masciocchi N. et al.* // Dalton Trans. 2006. P. 2486. <https://doi.org/10.1039/B515630K>
5. *Miras H.N., Zhao H., Herchel R. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 4745. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800349>
6. *Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S49. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130031>
7. *Amel'chenkova E.V., Denisova T., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 8. P. 1218. <https://doi.org/doi:10.1134/s0036023606080110>
8. *Mikuriya M., Azuma H., Nukada R., Handa M.* // Chem. Lett. 1999. V. 8. P. 57. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.57>
9. *Denisova T.O., Alexandrov G.G., Fialkovsky O.P., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 9. P. 1340.
10. *Denisova T.O., Dobrokhotova Z.B., Ikorskii V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 9. P. 1363. <https://doi.org/10.1134/s0036023606090051>

11. *Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E.* // Mendeleev. Commun. 2004. V. 14. № 3. P. 103.
<https://doi.org/10.1070/MC2004v014n03ABEH001918>
12. *Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 1020.
<https://doi.org/10.1134/s0036023606070084>
13. *Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 11. P. 1763.
<https://doi.org/10.1134/s0036023606110131>
14. *Lippard S.J., Berg J.M.* Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA): Univ. Science Books, 1994.
15. *Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2563.
<https://doi.org/10.1021/cr950046o>
16. *Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2239.
<https://doi.org/10.1021/cr9500390>
17. *Eady R.R.* // Coord. Chem. Rev. 2003. P. 237.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00248-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00248-5)
18. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
19. SAINT: Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
20. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. *Kiskin M.A., Eremenko I.L.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 559.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n07ABEH003636>
23. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 105.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020074>