

УДК 546.7

## ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРА С МЕТАЛЛООСТОВОМ $Mn_4^{II}Mn_2^{III}$ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АДДУКТА ЦИМАНТРЕНАТА МАРГАНЦА(II) КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© 2021 г. М. А. Уварова<sup>1</sup>, С. Е. Нефедов<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 13.02.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

При взаимодействии водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в инертной атмосфере получен комплекс  $[Mn(Thf)_2(OH_2)_4][OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2$  (I), крайне неустойчивый к влиянию кислорода воздуха и температуре аддукта, в котором анионы оказываются внешнесферными. Окисление маточного раствора после выделения монокристаллов I приводит к образованию комплекса  $Mn_6(\mu_4-O)_2[\mu, \eta^2-OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2[\mu-OOC_5H_4Mn(CO)_3]_8(OH_2)_4 \cdot 5C_6H_6 \cdot TGF \cdot 3H_2O$  (II). По данным РСА, металлостов II – шестиядерный кластер, содержащий смешановалентные атомы металла  $Mn_4^{II}Mn_2^{III}$ . Помимо РСА, полученные неустойчивые комплексы охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (порошки).

**Ключевые слова:** карбоксилаты марганца, цимантренаты марганца(II), марганца(III), органические перекиси, тетрагидрофуран, окисление, кластеры, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21110050

Органические перекиси, образующиеся при взаимодействии некоторых растворителей (тетрагидрофуран, эфиры и др.) с кислородом воздуха на свету могут быть, подобно пероксиду водорода, удобными окислителями для комплексов металлов, приводя к оксо-, гидроксомостиковым полиядерным соединениям и кластерам [1, 2].

Так, например, для пивалатов кобальта(II) было обнаружено окисление кислородом воздуха комплекса  $Co_3^{II}(\mu-OOC^tBu)_6(NEt_3)_2$  с образованием кластера  $[Co_6^{III}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu-OOC^tBu)_9(OH)_2-(HOOC^tBu)](HNEt_3)$  в растворе дибензилового эфира или раствора фиолетового продукта термической реакции ацетата кобальта(II) с пивалиновой кислотой в ТГФ, приводящее к возникновению кластеров  $[Co_6^{III}(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(OH)_2(\mu-OOC^tBu)_9]^+$   $(OOC^tBu)-(HOOC^tBu)$  и  $Co_{14}^{III}(\mu_5-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu_3-OH)_{12}-(OH)_4(\mu-OOC^tBu)_8(OOC^tBu)_{10} \cdot 2[OC(=O)C_3H_6]-[OC(H)(OH)C_3H_6]$  [3, 4]. При этом в кристаллической ячейке последнего присутствуют по две сольватные молекулы бутиролактона и 2-гидрокситетрагидрофурана, которые являются продуктами разложения 2-гидропероксотетрагидрофурана, образующегося в результате сопряженной

реакции кислорода воздуха с ТГФ в присутствии атомов Co(II).

Похожие полиядерные карбоксилаты, оксо-, гидроксокарбоксилаты марганца хорошо известны (в Кембриджском банке структурных данных на ноябрь 2020 года известно около 7000 структурно охарактеризованных соединений карбоксилатов марганца [5]). Безусловный интерес к таким комплексам связан с использованием их во многих фундаментальных областях современной химии, включая молекулярные магнетики (получение полиядерных комплексов и кластеров с высокоспиновыми атомами металла [6–15]), катализ [16–19], бионеорганическая химия (моделирование активной части природных ферментов [20–26]) и др.

Ранее мы показали, что реакция водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле приводит к образованию комплекса  $Mn[OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$  [27]. В настоящей работе сообщается о строении продуктов аналогичной реакции, но в ТГФ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $Mn_2(OOCMe)_4(OH_2)_4$  (ACROS), цимантрен-карбоновую кислоту син-

тезировали согласно методике, приведенной в [28].

**Синтез комплекса  $[\text{Mn}(\text{Thf})_2(\text{OH}_2)_4][\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{-Mn}(\text{CO})_3]_2$  (I) и кластера  $\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2[\mu, \eta^2\text{-OOC-C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\mu\text{-OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_8(\text{OH}_2)_4 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{ТГФ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (II).** К 0.2 г (0.8 ммоль)  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  добавляли раствор 0.4 г (1.6 ммоль)  $\text{HOOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  в 10 мл ТГФ и кипятили в инертной атмосфере (аргон) в течение 2 ч. Полученный гомогенный раствор концентрировали до ~4 мл и оставляли остывать в масляной бане до комнатной температуры. Образовавшиеся через сутки крайне неустойчивые при комнатной температуре бесцветные кристаллы комплекса I отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Через 10–15 мин в аргоне кристаллы разлагались, превращаясь в порошок. На воздухе маточный раствор быстро менял окраску (через ~30 мин). К полученному коричневому раствору добавляли 5 мл бензола и оставляли на ночь под тягой в колбе с открытыми пробками. Образовавшиеся коричневые кристаллы кластера II отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Монокристаллы II также оказались неустойчивыми при комнатной температуре.

Выход I 0.09 г (15%).

Найдено (порошок), %:	C 38.12;	H 2.87.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{Mn}_3$		
вычислено, %:	C 40.80;	H 4.21.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{Mn}_3$ – ТГФ		
$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Mn}_3\text{O}_{15}$		
вычислено, %:	C 38.11;	H 3.49.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{Mn}_3$ – 2ТГФ		
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Mn}_3$		
вычислено, %:	C 34.8;1	H 2.59.

Поскольку соединение I неустойчиво, а элементный анализ сделан для порошка, рассчитанные и экспериментальные данные плохо сходятся. Однако расчет показывает, что, по-видимому, при разложении комплекса улетает часть координированного ТГФ (это отражено в результатах элементного анализа).

ИК-спектр(порошок) 2016 с, 1911 с, 1682 сл, 1567 ср, 1480 с, 1388 с, 1363 с, 1200 ср, 1015 ср, 924 сл, 837 сл, 796 ср, 663 с, 627 с, 535 с, 489 ср, 465 ср, 440 сл, 414 сл, 405 сл.

Выход II 0.25 г (38%).

Найдено (порошок), %:	C 36.18;	H 2.04.
Для $\text{C}_{90}\text{H}_{48}\text{O}_{56}\text{Mn}_{16}$		
вычислено, %:	C 37.22;	H 1.66.
Для $\text{C}_{90}\text{H}_{54}\text{O}_{59}\text{Mn}_{16}$		
$(\text{C}_{90}\text{H}_{48}\text{Mn}_{16}\text{O}_{56} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$		
вычислено, %:	C 36.54;	H 1.84.

ИК-спектр (порошок): 2018 с, 1919 с, 1539 ср, 1481 с, 1391 с, 1361 с, 1260 сл, 1199 сл, 1029 ср, 926 сл, 838 сл, 790 ср, 665 с, 628 с, 538 с, 489 ср, 471 ср, 453 ср, 433 сл, 418 сл.

Из-за крайней неустойчивости соединений I и II получить удовлетворительные данные химического анализа не удалось.

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  $\text{cm}^{-1}$ .

Монокристаллы комплексов для проведения РСА извлекали непосредственно из маточного раствора и быстро переносили в ток испаряющегося жидкого азота.

РСА I, II выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (Mo $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Уточнение структур проводили с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [29–32]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода координированных молекул воды в I выявлены из разностного Фурье-ряда и уточнены изотропно, остальные атомы водорода в I и II определены геометрически и уточнены в модели “наездника”.

Кристаллографические данные и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2, 3 соответственно.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2059074 (I), 2059075 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что, в отличие от реакции водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле, взаимодействие в донорном полярном ТГФ приводит к образованию крайне неустойчивого бесцветного комплекса  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4\text{-}$

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{26}H_{32}O_{16}Mn_3$	$C_{90}H_{48}O_{56}Mn_{16} \cdot 5C_6H_6 \cdot C_4H_8O \cdot 3H_2O$
<i>M</i>	765.34	3421.01
Цвет	Бесцветный	Коричневый
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7.912(3)	14.098(4)
<i>b</i> , Å	8.033(4)	15.235(4)
<i>c</i> , Å	12.932(5)	34.435(9)
$\alpha$ , град	74.638(6)	89.949(4)
$\beta$ , град	88.430(7)	87.331(4)
$\gamma$ , град	79.108(7)	89.906(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	778.0(6)	7388(3)
<i>Z</i>	1	2
$\rho$ (выч.), мг/м <sup>3</sup>	1.633	1.538
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.272	1.401
<i>F</i> (000)	391	3432
Размеры кристалла, мм	0.24 × 0.22 × 0.20	0.16 × 0.18 × 0.20
Область сканирования по $\theta$ , град	2.62–27.99	1.44–27.57
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 10$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-17 \leq l \leq 13$	$-18 \leq h \leq 18$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-43 \leq l \leq 43$
Число отражений	5164	32047
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3540 (0.0389)	22374 (0.0747)
GOOF	0.979	1.079
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	$R_1 = 0.0530$ , $wR_2 = 0.1288$	$R_1 = 0.0957$ , $wR_2 = 0.2471$
<i>R</i> (по всем рефлексам)	$R_1 = 0.0948$ , $wR_2 = 0.1559$	$R_1 = 0.1301$ , $wR_2 = 0.2739$
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>	1.452/–0.615	2.220/–1.070

(Thf)<sub>2</sub>][OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (I, выход 15%). По данным РСА, в центросимметричном моноядерном комплексе I (табл. 1, 2, рис. 1) атом металла имеет искаженное октаэдрическое окружение четырех атомов кислорода экваториально-расположенных молекул воды (Mn(1)–O 2.066(3)–2.089(3) Å) и двух атомов кислорода координированных в аксиальной позиции молекул ТГФ (Mn(1)–O 2.130(4) Å). Атомы кислорода двух внешнесферных цимантрат-анионов образуют короткие связи с атомами водорода молекул воды, формируя 2D-полимер (рис. 2) (O(4)...O(2)(O(2A) 2.658 Å (2.714 Å); O(5)...O(3)(O(3A) 2.671 Å (2.714 Å)). От-

метим, что в полимере все циклопентадиенильные фрагменты параллельны.

Ранее было обнаружено, что аналогичная реакция в ТГФ при нагревании до 50°C, добавлении гексана и выдерживании полученного раствора в холодильнике при 5°C образуются кристаллы гетерокарбоксилатного 1D-полимера {Mn<sub>2</sub>[μ-OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(μ-OOCMe)(μ-OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>)(Thf)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (A) [33]. Можно предположить, что в реакционной смеси в полярном ТГФ при температурах, когда не происходит очевидного удаления одного из реагентов, присутствуют следующие возможные основные равновесия: Mn(OOCMe)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> + HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> ↔

**Таблица 2.** Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексе I\*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Mn(1)–O(2)	2.066(3)	Mn(1)–O(2) <sup>#1</sup>	2.066(3)
Mn(1)–O(3) <sup>#1</sup>	2.089(3)	Mn(1)–O(3)	2.089(3)
Mn(1)–O(1) <sup>#1</sup>	2.130(4)	Mn(1)–O(1)	2.130(4)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(2)Mn(1)O(2) <sup>#1</sup>	180.0	O(2)Mn(1)O(3) <sup>#1</sup>	93.76(13)
O(2) <sup>#1</sup> Mn(1)O(3) <sup>#1</sup>	86.24(13)	O(2)Mn(1)O(3)	86.24(13)
O(2) <sup>#1</sup> Mn(1)O(3)	93.76(13)	O(3) <sup>#1</sup> Mn(1)O(3)	180.0
O(2)Mn(1)O(1) <sup>#1</sup>	88.96(14)	O(2) <sup>#1</sup> Mn(1)O(1) <sup>#1</sup>	91.04(14)
O(3) <sup>#1</sup> Mn(1)O(1) <sup>#1</sup>	91.56(13)	O(3)Mn(1)O(1) <sup>#1</sup>	88.44(13)
O(2)Mn(1)O(1)	91.04(14)	O(2) <sup>#1</sup> Mn(1)O(1)	88.96(14)
O(3) <sup>#1</sup> Mn(1)O(1)	88.44(13)	O(3)Mn(1)O(1)	91.56(13)
O(1) <sup>#1</sup> Mn(1)O(1)	180.0	C(4)O(1)Mn(1)	122.6(3)
C(1)O(1)Mn(1)	128.2(3)		

\* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: <sup>#1</sup> –*x*, –*y*, –*z*.

$\leftrightarrow$  (I) + 2HOOCMe  $\leftrightarrow$  (A) + HOOCMe + 4H<sub>2</sub>O + HOCC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>  $\leftrightarrow$  Mn[OCC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-(Thf)<sub>4</sub> (B) + 2HOOCMe + 4H<sub>2</sub>O.

Не исключено, что образование монокристаллов одного из имеющихся в растворе комплексов определяется условиями кристаллизации, причем предполагаемый аддукт В в монокристаллическом виде выделить пока не удалось.

Заметим, что похожие равновесия присутствуют в реакционном растворе при взаимодействии водного ацетата марганца с бензойной кислотой в

горячем толуоле в ходе формирования полимера {Mn<sub>5</sub>(OOCMe)<sub>6</sub>(OOCPh)<sub>4</sub>}<sub>n</sub> [34], а также Zn(OOCMe)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с цимантрен-карбоновой кислотой в ацетонитриле при 50°C, когда был получен 1D-полимер {Zn[OCC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>](μ-OOCMe)(OH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>} [35].

Бесцветный маточный раствор этой реакции в присутствии кислорода воздуха быстро становится

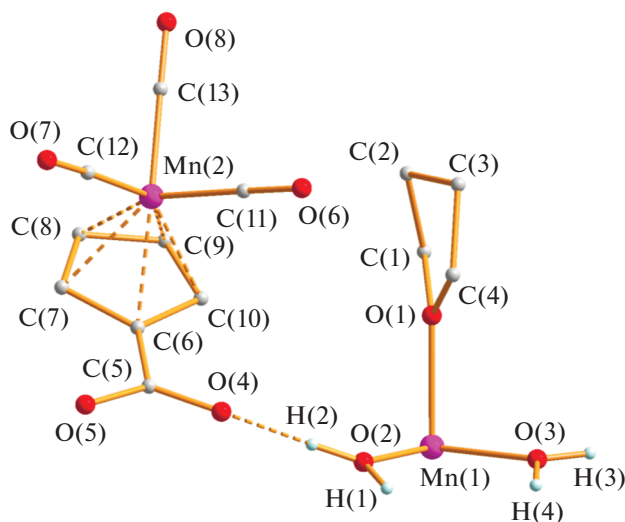
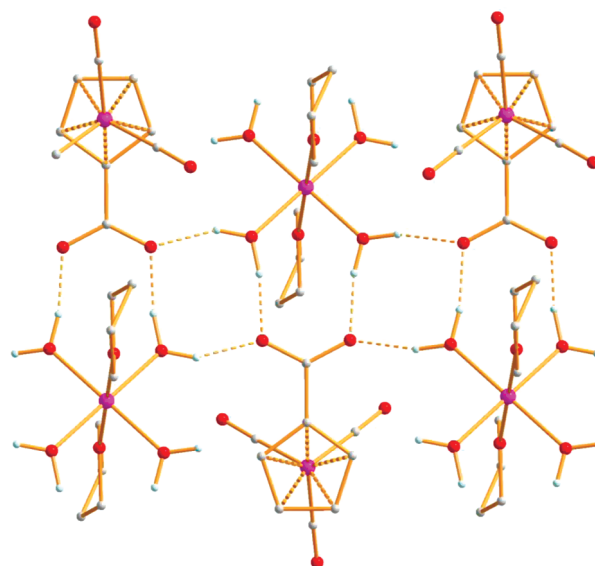
**Рис. 1.** Независимая часть комплекса I.**Рис. 2.** Фрагмент упаковки молекул комплекса I в кристалле. Цвета атомов: марганец – фиолетовый, кислород – красный, углерод – серый.

Таблица 3. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексе II

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Mn(1)–O(5)	2.113(7)	Mn(1)–O(4)	2.136(7)
Mn(1)–O(6)	2.144(7)	Mn(1)–O(1)	2.180(6)
Mn(1)–O(7)	2.215(8)	Mn(1)–O(3)	2.339(7)
Mn(1)–Mn(2)	3.177(2)	Mn(2)–O(2)	1.873(6)
Mn(2)–O(1)	1.896(6)	Mn(2)–O(9)	1.954(7)
Mn(2)–O(8)	1.972(7)	Mn(2)–O(3)	2.228(7)
Mn(2)–O(13)	2.235(7)	Mn(2)–Mn(3)	2.8220(17)
Mn(2)–Mn(4)	3.162(2)	Mn(3)–O(1)	1.869(6)
Mn(3)–O(2)	1.910(6)	Mn(3)–O(11)	1.957(7)
Mn(3)–O(12)	1.978(7)	Mn(3)–O(10)	2.220(7)
Mn(3)–O(22)	2.235(7)	Mn(3)–Mn(6)	3.160(2)
Mn(3)–Mn(5)	3.161(2)	Mn(6)–O(26)	2.110(7)
Mn(6)–O(24)	2.113(7)	Mn(6)–O(23)	2.168(7)
Mn(6)–O(1)	2.209(6)	Mn(6)–O(25)	2.226(8)
Mn(6)–O(22)	2.271(7)	Mn(5)–O(19)	2.075(7)
Mn(5)–O(18)	2.158(7)	Mn(5)–O(2)	2.192(6)
Mn(5)–O(20)	2.197(7)	Mn(5)–O(21)	2.201(7)
Mn(5)–O(10)	2.278(7)	Mn(4)–O(14)	2.120(8)
Mn(4)–O(16)	2.125(7)	Mn(4)–O(15)	2.131(7)
Mn(4)–O(2)	2.177(7)	Mn(4)–O(17)	2.230(8)
Mn(4)–O(13)	2.362(7)		
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(5)Mn(1)O(4)	90.9(3)	O(5)Mn(1)O(6)	99.5(3)
O(4)Mn(1)O(6)	162.4(3)	O(5)Mn(1)O(1)	91.6(3)
O(4)Mn(1)O(1)	93.0(3)	O(6)Mn(1)O(1)	100.9(3)
O(5)Mn(1)O(7)	90.1(3)	O(4)Mn(1)O(7)	83.7(3)
O(6)Mn(1)O(7)	82.1(3)	O(1)Mn(1)O(7)	176.2(3)
O(5)Mn(1)O(3)	166.0(3)	O(4)Mn(1)O(3)	82.3(3)
O(6)Mn(1)O(3)	90.3(3)	O(1)Mn(1)O(3)	76.6(2)
O(7)Mn(1)O(3)	101.2(3)	O(2)Mn(2)O(1)	83.4(2)
O(2)Mn(2)O(9)	95.1(3)	O(1)Mn(2)O(9)	172.7(3)
O(2)Mn(2)O(8)	173.7(3)	O(1)Mn(2)O(8)	95.0(3)
O(9)Mn(2)O(8)	87.3(2)	O(2)Mn(2)O(3)	96.0(3)
O(1)Mn(2)O(3)	85.2(3)	O(9)Mn(2)O(3)	87.8(3)
O(8)Mn(2)O(3)	89.9(3)	O(2)Mn(2)O(13)	86.6(3)
O(1)Mn(2)O(13)	97.4(3)	O(9)Mn(2)O(13)	89.6(3)
O(8)Mn(2)O(13)	87.6(3)	O(3)Mn(2)O(13)	176.5(2)
O(1)Mn(3)O(11)	171.6(3)	O(2)Mn(3)O(11)	95.9(3)
O(1)Mn(3)O(12)	93.8(3)	O(2)Mn(3)O(12)	171.8(3)
O(11)Mn(3)O(12)	88.3(3)	O(1)Mn(3)O(10)	98.8(3)
O(2)Mn(3)O(10)	85.3(3)	O(11)Mn(3)O(10)	89.4(3)
O(12)Mn(3)O(10)	87.6(3)	O(1)Mn(3)O(22)	85.8(3)
O(2)Mn(3)O(22)	96.8(3)	O(11)Mn(3)O(22)	86.1(3)
O(12)Mn(3)O(22)	90.5(3)	O(10)Mn(3)O(22)	175.2(2)

Таблица 3. Окончание

Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(1)Mn(3)O(2)	83.1(2)	O(26)Mn(6)O(24)	167.5(3)
O(26)Mn(6)O(23)	98.1(3)	O(24)Mn(6)O(23)	84.3(3)
O(26)Mn(6)O(1)	101.0(3)	O(24)Mn(6)O(1)	91.2(3)
O(23)Mn(6)O(1)	89.7(3)	O(26)Mn(6)O(25)	85.6(3)
O(24)Mn(6)O(25)	82.0(3)	O(23)Mn(6)O(25)	93.7(3)
O(1)Mn(6)O(25)	172.1(3)	O(26)Mn(6)O(22)	98.1(3)
O(24)Mn(6)O(22)	82.0(3)	O(23)Mn(6)O(22)	161.0(3)
O(1)Mn(6)O(22)	77.6(2)	O(25)Mn(6)O(22)	97.3(3)
O(19)Mn(5)O(18)	170.6(3)	O(19)Mn(5)O(2)	98.0(3)
O(18)Mn(5)O(2)	91.3(3)	O(19)Mn(5)O(20)	86.7(3)
O(18)Mn(5)O(20)	83.9(3)	O(2)Mn(5)O(20)	174.0(3)
O(19)Mn(5)O(21)	97.1(3)	O(18)Mn(5)O(21)	84.1(3)
O(2)Mn(5)O(21)	90.4(3)	O(20)Mn(5)O(21)	92.6(3)
O(19)Mn(5)O(10)	97.4(3)	O(18)Mn(5)O(10)	83.3(3)
O(2)Mn(5)O(10)	77.9(2)	O(20)Mn(5)O(10)	98.0(3)
O(21)Mn(5)O(10)	162.5(3)	O(14)Mn(4)O(15)	164.6(3)
O(14)Mn(4)O(13)	93.5(3)	O(16)Mn(4)O(15)	90.8(3)
O(14)Mn(4)O(2)	100.1(3)	O(16)Mn(4)O(2)	93.9(3)
O(15)Mn(4)O(2)	92.7(3)	O(14)Mn(4)O(17)	84.5(3)
O(16)Mn(4)O(17)	90.3(3)	O(15)Mn(4)O(17)	82.1(3)
O(2)Mn(4)O(17)	173.4(3)	O(2)Mn(4)O(13)	77.0(2)
O(16)Mn(4)O(13)	167.4(3)	O(15)Mn(4)O(13)	81.1(3)
O(17)Mn(4)O(13)	98.0(3)		

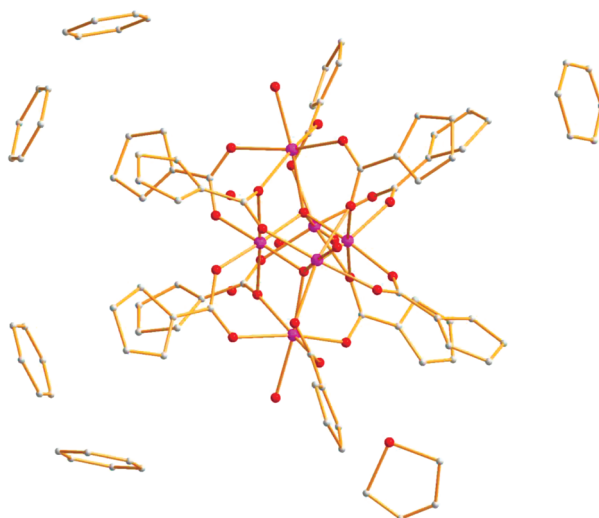
коричневым, и из него после добавления бензола кристаллизуется шестиядерный кластер  $Mn_6(\mu_4-O)_2-(\mu, \eta^2-OOCC_5H_4Mn(CO)_3)_2(\mu-OOCC_5H_4Mn(CO)_3)_8-(OH_2)_4 \cdot 5C_6H_6 \cdot TGF \cdot 3H_2O$  (II, выход 35%).

Согласно РСА, в II (табл. 3, рис. 3, 4) шесть атомов марганца соединены двумя тетраэдратно-мостиковыми атомами кислорода (O(1)–Mn(1) 2.180(6), O(1)–Mn(2) 1.896(6), O(1)–Mn(3) 1.869(6), O(1)–Mn(6) 2.209(6) Å; O(2)–Mn(2) 1.873(6), O(2)–Mn(3) 1.910(6), O(2)–Mn(4) 2.177(7), O(2)–Mn(5) 2.192(6) Å). Распределение длин связей M–O позволяет предположить, что атомы Mn(2) и Mn(3) имеют степень окисления +3 (более сильные кислоты Льюиса), остальные атомы металла +2. Такое предположение подтверждается заметным различием длин связей металл–атом кислорода мостикового аниона (Mn<sup>II</sup>(1)–O 2.113(7)–2.339(7); Mn<sup>III</sup>(2)–O 1.954(7)–2.235(7); Mn<sup>III</sup>(3)–O 1.957(7)–2.235(7); Mn<sup>II</sup>(4)–O 2.120(8)–2.362(7); Mn<sup>II</sup>(5)–O 2.158(7)–2.278(7); Mn<sup>II</sup>(6)–O 2.110(7)–2.271(7) Å) и, соответственно, расстояний M...M (Mn<sup>III</sup>(2)...Mn<sup>III</sup>(3) 2.8220(17), Mn<sup>III</sup>(2),(3)...Mn<sup>II</sup> 3.160(2)–3.502(3); Mn<sup>II</sup>...Mn<sup>II</sup> 3.781(3)–4.709(3) Å).

В итоге каждый атом Mn<sup>III</sup> имеет искаженное октаэдрическое окружение атомов кислорода мостиковых анионов, а для атомов Mn<sup>II</sup> оно дополнено атомами кислорода координированных молекул воды (Mn–O 2.215(8)–2.230(8) Å) (табл. 3, рис. 4).

Необходимо отметить, что три выявленных сольватных молекулы воды связаны водородными связями между собой, с атомами кислородов координированной H<sub>2</sub>O и мостикового аниона, а остальные сольватные молекулы не имеют заметных контактов с атомами кластера II.

Шестиядерные карбоксилаты смешановалентного  $Mn_4^II L_4(\mu_4-O)_2 Mn_2^III(OOCR)_{10}$  (L = координированный атомами марганца(II) двухэлектронный донор) хорошо известны [36], причем они были получены самыми разными способами: реакциями солей марганца(II) (хлориды, карбонаты) с солями натрия или калия карбоновых кислот, лигандным обменом анионов в ацетате марганца на анионы кислоты с последующим окислением кислородом воздуха в полярных растворителях (H<sub>2</sub>O, MeCN, TGF), перекисью водорода или соединениями марганца в высоких степенях окисления (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) [37–52].

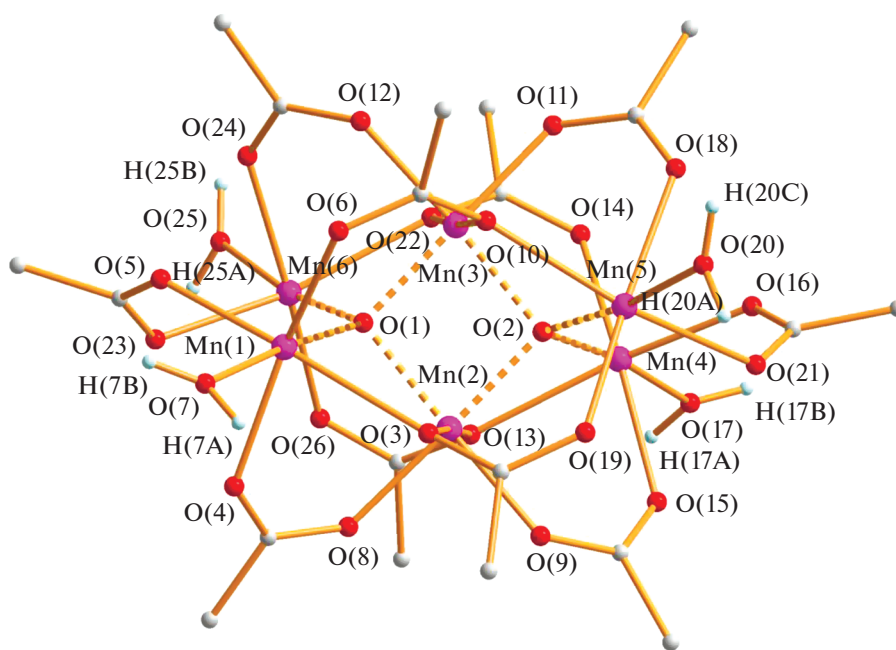


**Рис. 3.** Общий вид кластера II с сольватными молекулами бензола и ТГФ (разупорядоченные молекулы воды не показаны). Для ясности фрагменты  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  не показаны. Цвета атомов: марганец – фиолетовый, кислород – красный, углерод – серый.

Таким образом, в ходе проведенных исследований обнаружено, что в отличие от реакции водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле, когда образуется устойчивый по отношению к кислороду воздуха аддукт  $\text{Mn}[\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$  с четырьмя координированными молекулами спирта, аналогичная реакция в ТГФ дает моноядерный комплекс  $[\text{Mn}(\text{OH})_4(\text{Thf})_2][\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ , в

котором анионы оказываются внешнесферными, причем последний легко окисляется в ТГФ на воздухе, приводя к шестиядерному кластеру, содержащему атомы марганца в разных степенях окисления. Отметим, что при этом атомы металла, входящие в металлоорганическую часть молекулы, не окисляются.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



**Рис. 4.** Металлоостов кластера II (показаны только опорные углероды фрагментов  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования выполнены 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карножицкий В. Органические перекиси / Пер. с франц. М.: ИЛ, 1961. С. 77.
2. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции / Пер. с англ. М.; Л.: Химия, 1964. С. 269.
3. Неведов С.Е., Уварова М.А., Голубничая М.А. и др. // Коорд. химия. Т. 40. № 6. С. 338 (Nefedov S.E., Uvarova M.A., Golubichnaya M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 358).  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X14060048>
4. Неведов С.Е., Денисова Т.О. // Журн. неорган. химии. Т. 51. № 9. С. 1496 (Nefedov S.E., Denisova T.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1404).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023606090063>
5. CSD. Version 5.42 (November 2020).
6. Friedman J.R., Sarachik M.P. // Annu. Rev. Cond. Mat. 2010. № 1. P. 109.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104053>
7. Kittilstved K.R., Liu W.K., Gamelin D.R. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 291.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1616>
8. Wernsdorfer W., Aliaga-Alcalde N., Hendrickson D.N., Christou G. // Nature. 2002. V. 416. P. 406.  
<https://doi.org/10.1038/416406a>
9. Martin J.D., Hess R.F. // Chem. Commun. 1996. V. 288. P. 2419.  
<https://doi.org/10.1039/CC9960002419>
10. Liu S., Bremer M.T., Lovaasen J. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1568  
<https://doi.org/10.1021/ic7020879>
11. Geier S., Mason J.A., Bloch E. et al. // Chem. Sci. 2013. P. 2054.  
<https://doi.org/10.1039/C3SC00032J>
12. Aromí G., Brechin E.K. // Structure and Bonding: Single-Molecule Magnets and Related Phenomena, Springer-Verlag / Ed. Winpenney R. Berlin; Heidelberg, 2006. V. 122. P. 1.
13. Inglis R., White F., Piligkos S. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 3090.  
<https://doi.org/10.1039/c0cc05750a>
14. Abasi P., Quinn K., Alexandropoulos D.I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 15644.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b10130>
15. Mishra A., Wernsdorfer W., Abboud K.A., Christou G. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 10197.  
<https://doi.org/10.1021/ic061334d>
16. de Boer J.W., Brinksma J., Browne W.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7990.  
<https://doi.org/10.1021/ja050990u>
17. Talsi E.P., Bryakov K.P. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 13–14. P. 1418.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.005>
18. Castaman S.T., Nakagaki Sh., Ribeiro R.R. et al. // J. Mol. Catal. A. 2009. V. 300. № 1–2. P. 89.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.037>
19. Waiba S., Maji B. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1891.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201902180>
20. Lippard S.J., Berg J.M. Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA): Univ. Science Books, 1994. P. 199.
21. Kanady J.S., Tsui E.Y., Day M.W., Agapie T. // Science. 2011. V. 333. P. 733.  
<https://doi.org/10.1126/science.1206036>
22. Larson V.A., Battistella B., Ray K. et al. // Nat. Rev. Chem. 2020. V. 4. P. 404.  
<https://doi.org/10.1038/s41570-020-0197-9>
23. Tsui E.Y., Kanady J.S., Agapie T. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 24. P. 13833.  
<https://doi.org/10.1021/ic402236f>
24. Lee H.B., Marchiori D.A., Chatterjee R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 8. P. 3753.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b1037>
25. Reed Ch.J., Agapie T. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 34. P. 10900.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b06426>
26. Beal N.J., O'Malley P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 13. P. 4358.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b02600>
27. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Журн. неорган. химии. Т. 60. № 9. С. 1181 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. 60. P. 1074).  
<https://doi.org/10.1134/S003602361509020X>
28. Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н., Колобова Н.Е., Макаров Ю.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. P. 683 (Nesmeyanov A.N., Anisimov K.N., Kolobova N.E., Makarov Y.V. // Bull. Acad. Sciences USSR. Div. Chem. Science. 1968. P. 672).
29. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
30. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
31. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
33. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Журн. неорган. химии. Т. 60. № 11. С. 1473 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1348).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615110212>



34. *Liu Sh., Bremer M.T., Lovaasen J. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1568.  
<https://doi.org/10.1021/ic7020879>
35. *Уварова М.А., Агешина А.А., Гринева А.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 633 (*Uvarova M.A., Ageshina A.A., Grineva A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 566).  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15050189>
36. *Baca S.G.* // Advances in Chemistry Research / Ed. Taylor J.C. New York: Nova Science Publishers, 2018. V. 43. P. 81.
37. *Wemple M.W., Tsai H.-L., Wang S. et al.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35 P. 6437.  
<https://doi.org/10.1021/ic9603013>
38. *Malaestean I.L., Ellern A., Leusen J. et al.* // CrystEngComm. 2014. V. 1. P. 6523.  
<https://doi.org/10.1039/C4CE00504J>
39. *Kornowicz A., Komorski S., Wrobel Z. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3048.  
<https://doi.org/10.1039/C3DT53211A>
40. *Halcrow M.A., Streib W.E., Folting K., Christou G.* // Acta Crystallogr. C. 1995. V. 51. P. 1263.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270194013764>
41. *Kushch L.A., Shilov G.V., Morgunov R.B., Yagubskii E.B.* // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 170.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.05.021>
42. *Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Timco G.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 604.
43. *Malaestean I.L., Kravtsov V.Ch., Speldrich M. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 7764.  
<https://doi.org/10.1021/ic100541m>
44. *Schake A.R., Vincent J.B., Li Qiaoying et al.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 1915.
45. *Karsten P., Strähle J.* // Acta Crystallogr. C. 1998. V. 54. P. 1403.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270198005861>
46. *Kohler K., Roesky H.W., Noltemeyer M. et al.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 921.  
<https://doi.org/10.1002/cber.19931260411>
47. *Stamatatos T.C., Foguet-Albiol D., Perlepes S.P. et al.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 1737.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.11.019>
48. *Kiskin M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 524.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.03.005>
49. *Kar P., Haldar R., Gomez-Garcia C.J., Ghosh A.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 4265.  
<https://doi.org/10.1021/ic2027362>
50. *Gerbier P., Ruiz-Molina D., Gomez J. et al.* // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 1951.  
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00158-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00158-X)
51. *Darii M., Filippova I., Hauser J. et al.* // Crystals. 2018. V. 8(2). 100.  
<https://doi.org/10.3390/cryst8020100>
52. *Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 3332.  
<https://doi.org/10.1021/ic049859y>