

КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ БИЯДЕРНЫХ
ТЕТРАКАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ(II) С 1,4-ДИОКСАНОМ И ПРИРОДОЙ
ЗАМЕСТИТЕЛЯ R В КАРБОКСИЛАТ-АНИОНЕ© 2021 г. М. А. Уварова¹, С. Е. Нефедов^{1, *}¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 06.01.2021 г.

После доработки 20.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Обнаружено, что растворение водного ацетата меди(II) в координирующем бидентатном 1,4-диоксане (кипячение) приводит к образованию безводного моноядерного комплекса $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{dioxane})_2$ (I) (Cu...Cu 2.5781(3) Å). В кристалле I наблюдаются контакты α -водорода фрагментов CH_2 координированного диоксана с атомом кислорода мостикового аниона, формирующие 2D-координационный полимер (КП). Реакции анионного обмена ацетатных мостиков на пивалатные или трифторацетатные с соответствующими кислотами в кипящем диоксане дают 1D КП $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_4(\text{dioxane})\}_n$ (R = 'Bu (II), Cu...Cu 2.5493(7) Å; CF_3 (III), Cu...Cu 2.6391(12) Å), имеющих ступенчатую и линейную геометрию соответственно. Аналогичная реакция $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)_2$ с HOCCF_3 , но при комнатной температуре в присутствии сырого бензола приводит к моноядерному комплексу $\text{Cu}(\text{OCCF}_3)_2(\text{OH}_2)_3 \cdot 2 \text{ dioxane}$ (IV). Комплексы I–IV исследованы методами элементного анализа и PCA (CIF files CCDC № 2052618 (I), 2052619 (II), 2052620 (III), 2052617 (IV)). На примере полученных и известных тетракарбоксилатов меди(II) обсуждается влияние электронных и стерических факторов заместителей R на состав и строение моноядерных комплексов и КП с 1,4-диоксаном.

Ключевые слова: биядерные комплексы, ацетат-, пивалат-, трифторметилацетаты меди(II), бидентатный O-донор, координационные полимеры, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060086

Карбоксилаты меди(II) в отсутствие сильных доноров являются биядерными и имеют геометрию китайского фонарика с четырьмя мостиковыми лигандами OOCR^- [1, 2]. Такие комплексы, в частности ацетаты, вызывают повышенный интерес в качестве удобных исходных для синтеза многочисленных производных с другими мостиковыми карбоксилат-анионами или анионами молекул, которые могут депротонироваться. При этом они обладают уникальными магнитными свойствами (антиферромагнетизм, как известно, впервые зафиксирован для димеров тетракарбоксилатов $\text{Cu}(\text{II})$ с электронной конфигурацией d^9), а также часто рассматриваются как синтетические аналоги активной части медьсодержащих белков (с азотсодержащими мостиковыми и концевыми лигандами) [3–5].

Кроме того, комплексы меди(II), содержащие функционализированные или полидентатные

карбоксилат-анионы и/или лабильные молекулы в аксиальной позиции димера используются для синтеза координационных полимеров (КП) различной размерности [6–11].

Большинство карбоксилатов 3d-металлов содержат координированные и/или сольватные молекулы воды, что существенно влияет как на ее замещение на слабые доноры (например, при построении полимеров), так и на протекание дальнейших реакций из-за высокой полярности и координирующей способности H_2O [12]. В этом случае координированную воду стараются заменить на полярные, донорные молекулы растворителя (например, ацетонитрил, ТГФ и др.), которые могут легко уходить из координационной сферы металла в ходе реакции с образованием вакантных орбиталей [10]. Такими свойствами обладает и слабо полярный бидентатный 1,4-диоксан, имеющий два нуклеофильных центра, способ-

ный не только непосредственно связываться с металлом-комплексобразователем как обычный концевой лиганд, но и формировать КП, становясь μ -мостиковым, а также за счет межмолекулярных водородных связей в кристалле [13–18]. В этом случае образование азеотропной смеси вода–диоксан ($T_{\text{кип}} = 87.8^\circ\text{C}$) с учетом температуры кипения чистого диоксана (101°C) позволяет частично или полностью убрать H_2O из реакционного раствора [19].

В настоящей работе сообщается о синтезе и строении биядерных карбоксилатов меди(II), имеющих заместители R в карбоксилат-анионе различной донорной и стерической способности ($R = \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{CF}_3$; $pK_a = 4.76, 5.05, 0.23$ при 25°C в H_2O соответственно [20]), в реакциях соответствующих кислот с водным ацетатом меди в кипящем 1,4-диоксане с последующим удалением $\sim 1/2$ объема растворителя в токе аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{Cu}_2(\text{OOCMe})_4(\text{OH})_2$ квалификации “ч.”, пивалиновую кислоту (“ч. д. а.”, ACROS), трифторуксусную кислоту, 1,4-диоксан (“ч. д. а.”, ООО Химмед Синтез).

Синтез $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{dioxane})_2$ (I). Водный ацетат меди(II) (1 г, 5 мМ) растворяли в 10 мл 1,4-диоксана. Полученный голубой раствор кипятили в течение 1 ч и концентрировали в токе аргона до 4 мл. Раствор выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Выпавшие крупные монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход I 1.2 г (95%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 35.16;	H 5.44.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{Cu}_2$		
вычислено, %:	C 35.62;	H 5.23.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2961 сл, 2928 сл, 2900 сл, 1667 сл, 1608 с, 1420 с, 1367 сл, 1352 ср, 1293 ср, 1256 ср, 1204 сл, 1112 с, 1074 с, 1045 ср, 887 ср, 863 с, 851 ср, 826 ср, 795 сл, 725 сл, 682 с, 628 с, 614 с, 521 сл.

Синтез $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\text{dioxane})\}_n$ (II). К раствору 0.1 г (0.18 мМ) комплекса I в 5 мл 1,4-диоксана добавляли 0.038 г (0.36 мМ) пивалиновой кислоты. Полученный синий раствор кипятили в течение 1 ч, концентрировали до 2 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Образовавшиеся при этом синие монокристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (10 мл)

и сушили в токе аргона. Выход II 0.093 г (81%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 46.13;	H 6.87.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$		
вычислено, %:	C 46.52;	H 7.16.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2961 сл, 2928 сл, 2900 сл, 1667 сл, 1608 с, 1420 с, 1367 сл, 1352 ср, 1293 ср, 1256 ср, 1204 сл, 1112 с, 1074 с, 1045 ср, 887 ср, 863 с, 851 ср, 826 ср, 795 сл, 725 сл, 682 с, 628 ср, 614 с, 521 сл.

Синтез $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCF}_3)_4(\text{dioxane}) \cdot 4 \text{ dioxane}\}_n$ (III). К раствору 0.1 г (0.18 мМ) комплекса I в 5 мл 1,4-диоксана добавляли 0.042 г (0.36 мМ) трифторуксусной кислоты. Полученный синий раствор кипятили в течение 1 ч, концентрировали до 2 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Образовавшиеся синие монокристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход III 0.13 г (86%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 28.57;	H 2.78.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{F}_{12}\text{Cu}_2$		
вычислено, %:	C 28.48;	H 2.87.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2962 сл, 2857 сл, 1665 ср, 1611 с, 1575 ср, 1418 с, 1379 сл, 1371 сл, 1351 ср, 1288 сл, 1259 ср, 1250 ср, 1203 с, 1167 ср, 1111 с, 1098 ср, 1075 с, 1046 ср, 887 ср, 860 с, 795 ср, 735 ср, 682 с, 628 ср, 612 с, 524 сл.

Синтез $\text{Cu}(\text{OOCF}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ dioxane}$ (IV). К монокристаллам водного ацетата меди(II) (1 г, 5 мМ) добавляли последовательно (1.14 г, 10 мМ) трифторуксусной кислоты, 5 мл сырого бензола (2–3% H_2O) и 5 мл 1,4-диоксана. Полученный синий раствор перемешивали при комнатной температуре и выдерживали под тягой в колбе с открытыми пробками в течение 10 сут. Образовавшиеся синие монокристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход IV 1 г (38%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 27.65;	H 4.14.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{F}_6\text{Cu}$		
вычислено, %:	C 27.73;	H 4.27.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3334 с.ш, 2978 сл, 2941 сл, 1721 с, 1693 с, 1452 сл, 1392 сл, 1198 с, 1157 с, 1075 сл, 870 сл, 797 ср, 726 ср, 601 сл, 418 сл.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье преобразованием “Perkin-Elmer Spectrum 65” методом нарушенно-

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{16}H_{28}O_{12}Cu_2$	$C_{24}H_{44}O_{10}Cu_2$	$C_{20}H_{24}O_{14}F_{12}Cu_2$	$C_{12}H_{22}O_{11}F_6Cu$
<i>M</i>	539.46	619.67	843.47	519.84
Цвет	Синий	Синий	Синий	Синий
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pnnm$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8.0498(2)	8.9250(6)	10.2916(3)	5.9408(14)
<i>b</i> , Å	8.0139(2)	9.3713(6)	14.7224(3)	12.026(3)
<i>c</i> , Å	16.6094(3)	10.4172(8)	9.6652(3)	14.671(3)
α , град	90	85.567(3)	90	101.472(10)
β , град	101.3044(7)	68.022(3)	90	99.262(9)
γ , град	90	70.991(3)	90	98.876(10)
<i>V</i> , Å ³	1050.69(4)	762.92(9)	1464.44(7)	994.8(4)
<i>Z</i>	2	1	2	2
ρ (выч.), мг/м ³	1.705	1.349	1.913	1.735
μ , мм ^{−1}	2.085	1.440	1.595	1.206
<i>F</i> (000)	354	326	844	530
Размеры кристалла, мм	0.26 × 0.24 × 0.22	0.24 × 0.22 × 0.20	0.22 × 0.20 × 0.18	0.24 × 0.22 × 0.20
θ область сканирования, град	3.57–30.52	2.60–28.00	2.41–30.00	1.76–27.00
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$	$-14 \leq h \leq 12$	$-7 \leq h \leq 7$
	$-11 \leq k \leq 11$	$-12 \leq k \leq 12$	$-20 \leq k \leq 19$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-23 \leq l \leq 20$	$-13 \leq l \leq 12$	$-13 \leq l \leq 13$	$-18 \leq l \leq 18$
Число отражений	13402	7406	18092	7665
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3211 (0.0245)	3473 (0.0339)	2249 (0.0507)	4271 (0.0781)
GOOF	1.005	1.142	1.068	0.982
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0229, <i>wR</i> ₂ = 0.0586	<i>R</i> ₁ = 0.0429, <i>wR</i> ₂ = 0.1123	<i>R</i> ₁ = 0.0731, <i>wR</i> ₂ = 0.1689	<i>R</i> ₁ = 0.0798, <i>wR</i> ₂ = 0.1584
<i>R</i> (по всем рефлексам)	<i>R</i> ₁ = 0.0268, <i>wR</i> ₂ = 0.0601	<i>R</i> ₁ = 0.0502, <i>wR</i> ₂ = 0.1156	<i>R</i> ₁ = 0.0960, <i>wR</i> ₂ = 0.1837	<i>R</i> ₁ = 0.1500, <i>wR</i> ₂ = 0.1867
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> Å ^{−3}	0.568/−0.372	0.824/−0.926	0.914/−1.232	0.810/−0.913

го полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{−1}.

РСА I–IV выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λMo, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Уточнение структур выполнено с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [21–24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближе-

нии для неводородных атомов. Положения атомов водорода в I и IV выявлены из разностного Фурье-ряда и уточнены изотропно, для II и III определены геометрически в модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структурные данные для комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2052618 (I), 2052619 (II), 2052620 (III), 2052617 (IV); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексах I–IV*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Cu(1)–O(2)	1.9578(10)	Cu(1)–O(3)	1.9605(9)
Cu(1)–O(1)	1.9607(9)	Cu(1)–O(4)	1.9628(10)
Cu(1)–O(5)	2.2263(9)	Cu(1)–Cu(1) ^{#1}	2.5781(3)
II			
Cu(1)–O(3)	1.955(3)	Cu(1)–O(1)	1.953(2)
Cu(1)–O(4)	1.962(3)	Cu(1)–O(2)	1.962(2)
Cu(1)–O(5)	2.188(2)	Cu(1)–Cu(1) ^{#1}	2.5493(7)
III			
Cu(1)–O(2) ^{#1}	1.966(3)	Cu(1)–O(2)	1.966(3)
Cu(1)–O(1)	1.967(3)	Cu(1)–O(1) ^{#1}	1.967(3)
Cu(1)–O(3)	2.117(4)	Cu(1)–Cu(1) ^{#2}	2.6391(12)
IV			
Cu(1)–O(1)	1.930(5)	Cu(1)–O(3)	1.935(5)
Cu(1)–O(6)	1.940(5)	Cu(1)–O(5)	1.950(5)
Cu(1)–O(11)	2.190(5)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
I			
O(2)Cu(1)O(3)	89.80(4)	O(2)Cu(1)O(1)	170.19(4)
O(3)Cu(1)O(1)	89.89(4)	O(2)Cu(1)O(4)	89.21(4)
O(3)Cu(1)O(4)	170.13(4)	O(1)Cu(1)O(4)	89.41(4)
O(2)Cu(1)O(5)	97.11(4)	O(3)Cu(1)O(5)	92.66(4)
O(1)Cu(1)O(5)	92.71(4)	O(4)Cu(1)O(5)	97.21(4)
O(2)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	88.19(3)	O(3)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	82.83(3)
O(1)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	82.04(3)	O(4)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	87.32(3)
O(5)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	173.05(3)	C(1)O(1)Cu(1)	125.59(9)
II			
O(3)Cu(1)O(1)	90.97(12)	O(3)Cu(1)O(4)	170.86(9)
O(1)Cu(1)O(4)	89.10(11)	O(3)Cu(1)O(2)	88.96(11)
O(1)Cu(1)O(2)	170.75(9)	O(4)Cu(1)O(2)	89.50(11)
O(3)Cu(1)O(5)	93.61(9)	O(1)Cu(1)O(5)	93.96(9)
O(4)Cu(1)O(5)	95.50(9)	O(2)Cu(1)O(5)	95.28(9)
O(3)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	84.94(7)	O(1)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	85.05(7)
O(4)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	85.96(7)	O(2)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	85.73(7)
O(5)Cu(1)Cu(1) ^{#1}	178.23(7)	C(1)O(1)Cu(1)	122.7(2)
III			
O(2) ^{#1} Cu(1)O(2)	168.99(16)	O(2) ^{#1} Cu(1)O(1)	89.02(14)
O(2)Cu(1)O(1)	89.92(14)	O(2) ^{#1} Cu(1)O(1) ^{#1}	89.92(14)
O(2)Cu(1)O(1) ^{#1}	89.02(14)	O(1)Cu(1)O(1) ^{#1}	168.91(16)
O(2) ^{#1} Cu(1)O(3)	95.51(8)	O(2)Cu(1)O(3)	95.51(8)
O(1)Cu(1)O(3)	95.54(8)	O(1) ^{#1} Cu(1)O(3)	95.54(8)
O(2) ^{#1} Cu(1)Cu(1) ^{#2}	84.49(8)	O(2)Cu(1)Cu(1) ^{#2}	84.49(8)
O(1)Cu(1)Cu(1) ^{#2}	84.46(8)	O(1) ^{#1} Cu(1)Cu(1) ^{#2}	84.46(8)
O(3)Cu(1)Cu(1) ^{#2}	180.000(1)	C(1)O(1)Cu(1)	121.1(3)
IV			
O(1)Cu(1)O(3)	178.0(2)	O(1)Cu(1)O(6)	89.9(2)
O(3)Cu(1)O(6)	90.3(2)	O(1)Cu(1)O(5)	88.8(2)
O(3)Cu(1)O(5)	90.6(2)	O(6)Cu(1)O(5)	166.75(19)
O(1)Cu(1)O(11)	90.51(19)	O(3)Cu(1)O(11)	91.43(19)
O(6)Cu(1)O(11)	96.4(2)	O(5)Cu(1)O(11)	96.8(2)
C(1)O(1)Cu(1)	120.2(5)	C(3)O(3)Cu(1)	121.2(5)
O(1)Cu(1)O(3)	178.0(2)	O(1)Cu(1)O(6)	89.9(2)
O(3)Cu(1)O(6)	90.3(2)	O(1)Cu(1)O(5)	88.8(2)

* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ^{#1} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ (I); ^{#1} $-x + 3, -y + 1, -z + 1$ (II); ^{#1} $-x + 1, -y + 1, z$, ^{#2} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ (III).

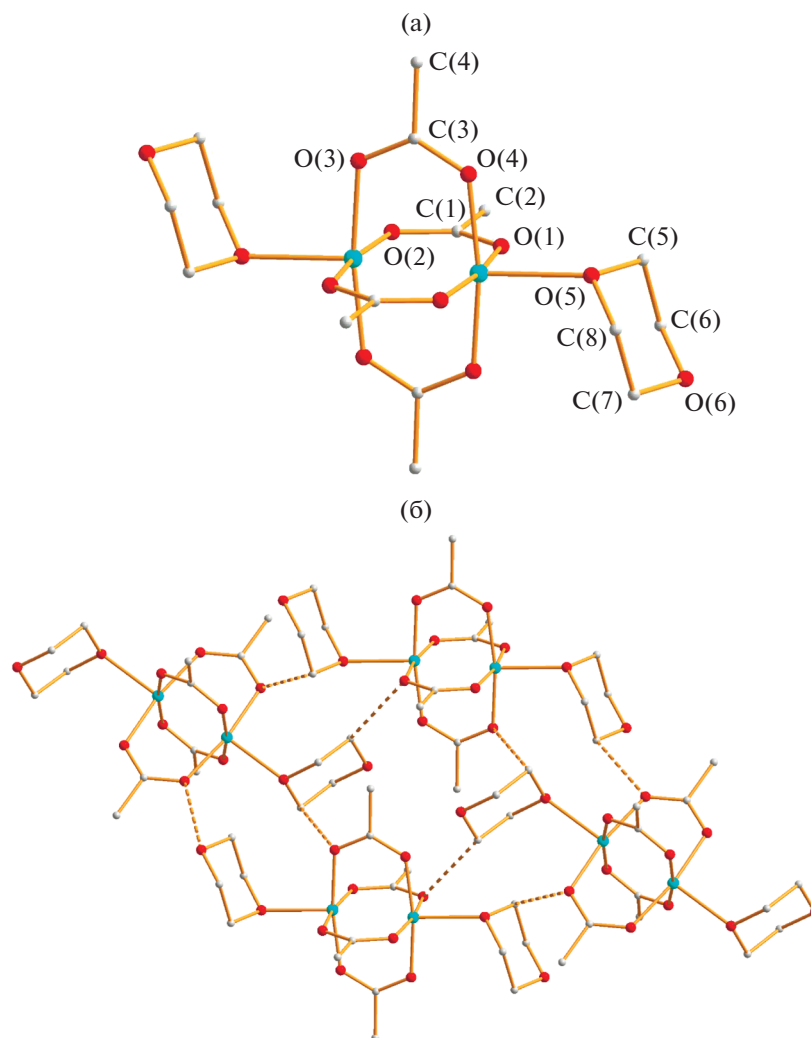


Рис. 1. Строение димера I (а) и фрагмент упаковки его молекул в кристалле (б). Цвет атомов: медь — синий, кислород — красный, углерод — серый.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что растворение биядерного водного ацетата меди(II) в 1,4-диоксане с последующим кипячением в течение 1 ч и удалением половины растворителя приводит к образованию димера $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{dioxane})_2$ (I). По данным РСА, в центросимметричном комплексе I два атома Cu(II) расположены на коротком несвязывающем расстоянии 2.5781(3) Å и объединены четырьмя ацетатными мостиками (Cu(1)—O(1) 1.9607(9), Cu(1)—O(2) 1.9578(10), Cu(1)—O(3) 1.9605(9), Cu(1)—O(4) 1.9628(10)), а аксиальные позиции в димере занимают атомы кислорода аксиально координированного диоксана (Cu(1)—O(5) 2.2263(9) Å) (табл. 2, рис. 1а).

В кристаллической упаковке молекул комплекса I присутствуют достаточно слабые контакты

α -атомов водорода фрагментов CH_2 координированного диоксана с атомом кислорода мостикового ацетат-аниона (C(7)...O(4) 3.366 Å), формирующие монокристалл (рис. 1б). Отметим, что предложенная методика синтеза I приводит к удалению координированных молекул воды, присутствующих в исходном ацетате меди.

Взаимодействие безводного I, растворенного в диоксане, при кипячении с пивалиновой кислотой дает синие монокристаллы комплекса II, который, по данным РСА (при 100 К), так же как I, центросимметричный. Однако в отличие от I комплекс II является полимером с мостиковой молекулой диоксана Cu—O(5) 2.188(2) (Cu...Cu 2.5493(7), Cu— $\mu\text{-O}_{\text{OOC}^t\text{Bu}}$ 1.953(2)—1.962(2) Å) (табл. 2, рис. 2).

В упаковке атомы меди располагаются параллельно, образуя ступенчатый 1D-полимер, в ко-

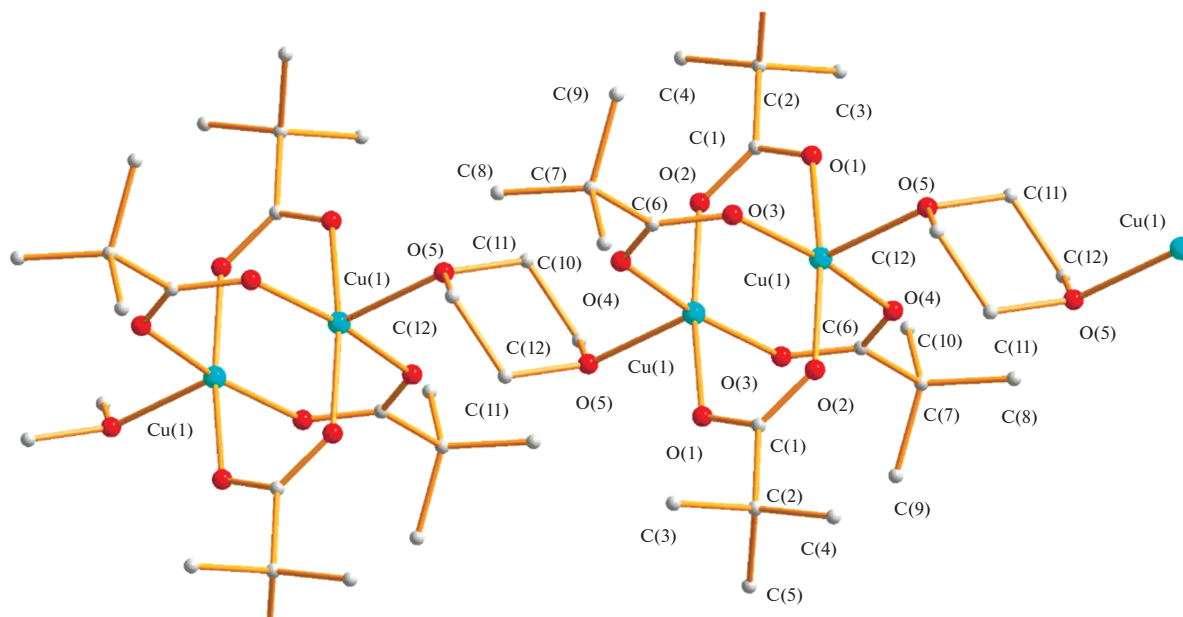


Рис. 2. Фрагмент полимера II.

тором расстояния близлежащих атомов металла соседних димеров составляют 6.473 Å, при этом угол между линиями Cu₂ и двух атомов O(5) диоксана составляет 51.4° (рис. 3).

Аналогичная реакция обмена мостиковых ацетатов на анионы более сильной трифторуксусной кислоты дает синие монокристаллы полимера III. По данным PCA, III (табл. 2, рис. 3а) является полимером, в котором центросимметричные димеры Cu₂ (Cu...Cu 2.6391(12), Cu—μ-O_{OOCCF₃} 1.966(3)—1.967(3) Å) соединены бидентатной молекулой диоксана (Cu—O(3) 2.117(4) Å). В отличие от II в полимере III атомы меди и кислородов диоксана располагаются на одной линии, а координированные молекулы диоксана — плоские и образуют угол с плоскостью Cu₂O(1) (40.8°). Такое изменение геометрии по сравнению с полимером II при близком стерическом размере заместителя R в карбоксилат-анионе связано со значительным уменьшением донорной способности анионов сильной трифторуксусной кислоты в сопоставлении с достаточно слабой пивалиновой кислотой [20], что приводит к заметному изменению расстояний M...M и участию в связывании M—O_{dioxane} дополнительной пары электронов.

Отметим, что в кристаллической ячейке наиболее близкие контакты сольватных молекул диоксана составляют F(4)...O(4) 3.042 Å.

При взаимодействии трифторуксусной кислоты с монокристаллами водного ацетата меди с последующим добавлением сырого бензола и диоксана

при комнатной температуре получены монокристаллы моноядерного синего комплекса IV.

В IV, согласно PCA (табл. 2, рис. 4а), атом металла имеет типичное для меди(II) тригонально-бипирамидальное окружение, аналогичное наблюдаемому в биядерных соединениях. В аксиальном положении комплекса IV находятся два атома кислорода, принадлежащие двум *син-син* координированным анионам (Cu—O 1.930(5), 1.935(5) Å). Экваториальные позиции заняты тремя атомами кислорода молекул воды, одна из которых образует водородные связи с атомами кислорода анионов близлежащей молекулы комплекса (Cu—O(7) 2.190(5), O...O 2.72, 2.74 Å), а две другие связаны с атомами кислородов сольватных молекул диоксана (Cu—O 1.940(5), 1.950(5), O...O 2.65—2.81 Å). В результате за счет сетки межмолекулярных водородных связей образуется 3D-полимер, при этом атомы металлов в нем располагаются на одной линии на расстоянии 5.941 Å (рис. 4б).

Необходимо отметить, что аналогичная реакция водных ацетатов никеля(II) и кобальта(II) с HOCCF₃ в присутствии бензола и/или кристаллизации при комнатной температуре дает монокристаллы комплексов {M(OCCF₃)₂(OH)₂ · [O(CH₂CH₂)₄O]₂}_n (M = Ni, Co) [25, 26].

По данным КБСД, известно ограниченное число соединений карбоксилатов меди(II) с координированными молекулами диоксана, геометрия которых определяется стерической и электронной природой заместителя R в карбоксилат-анионе и особенностями связывания сольватных молекул

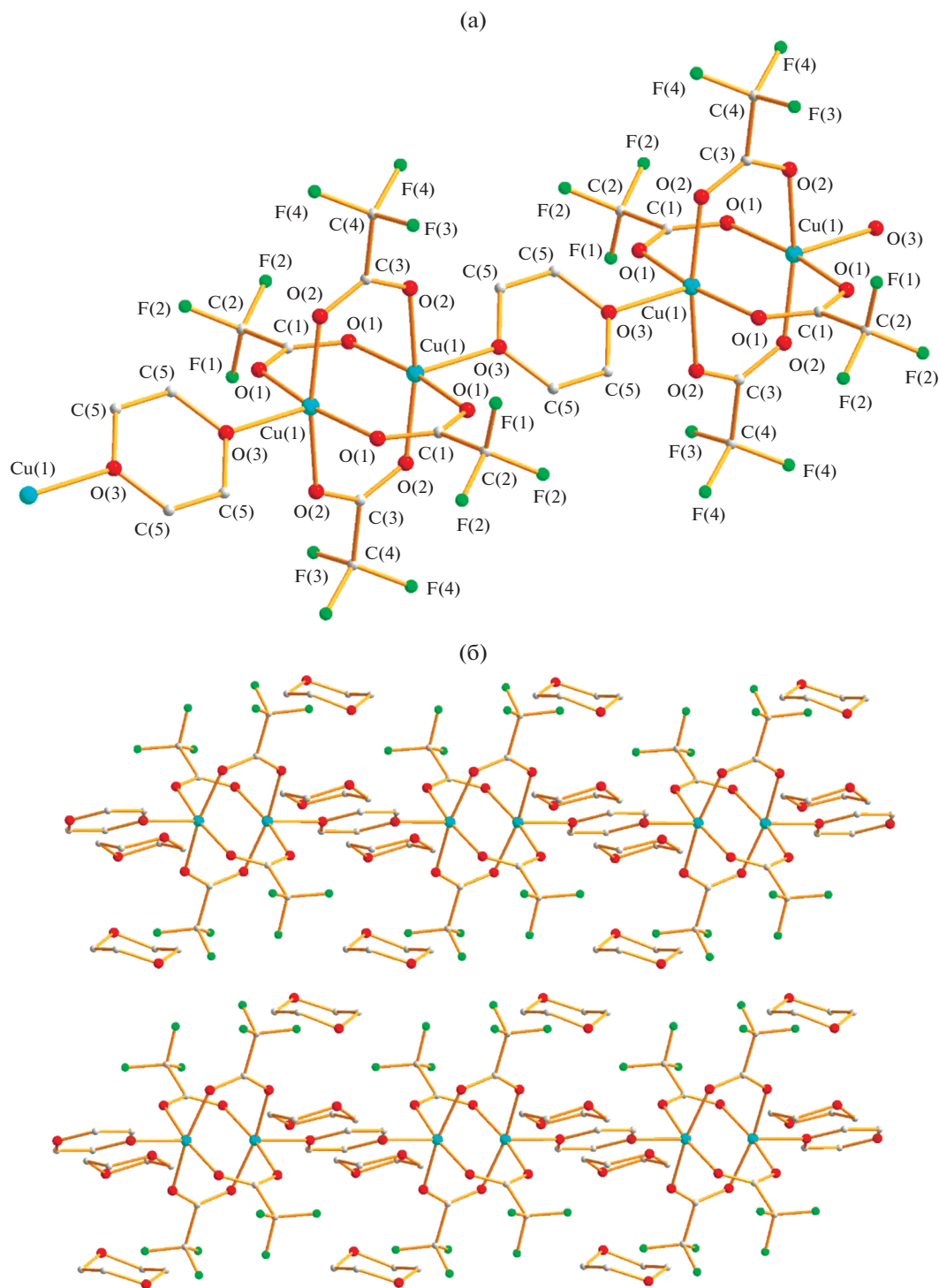


Рис. 3. Строение полимера III (а) и фрагмент упаковки его молекул в кристалле (б). Цвет атомов: медь — синий, фтор — зеленый, кислород — красный, углерод — серый.

растворителя в кристалле [27]. Так, несмотря на различные температуры проведения PCA, очевидно, что введение донорных заместителей R (R = Me, Et, ^tBu, CH₂^tBu) по сравнению с акцеп-

торными заместителями (R = Ph(3-I), CH₂O—Ph(2,4-Cl₂), C₆F₅, CF₃) приводит к заметному увеличению расстояний металл–металл, сопровождающемуся сокращением длин связей М–О_{акс}

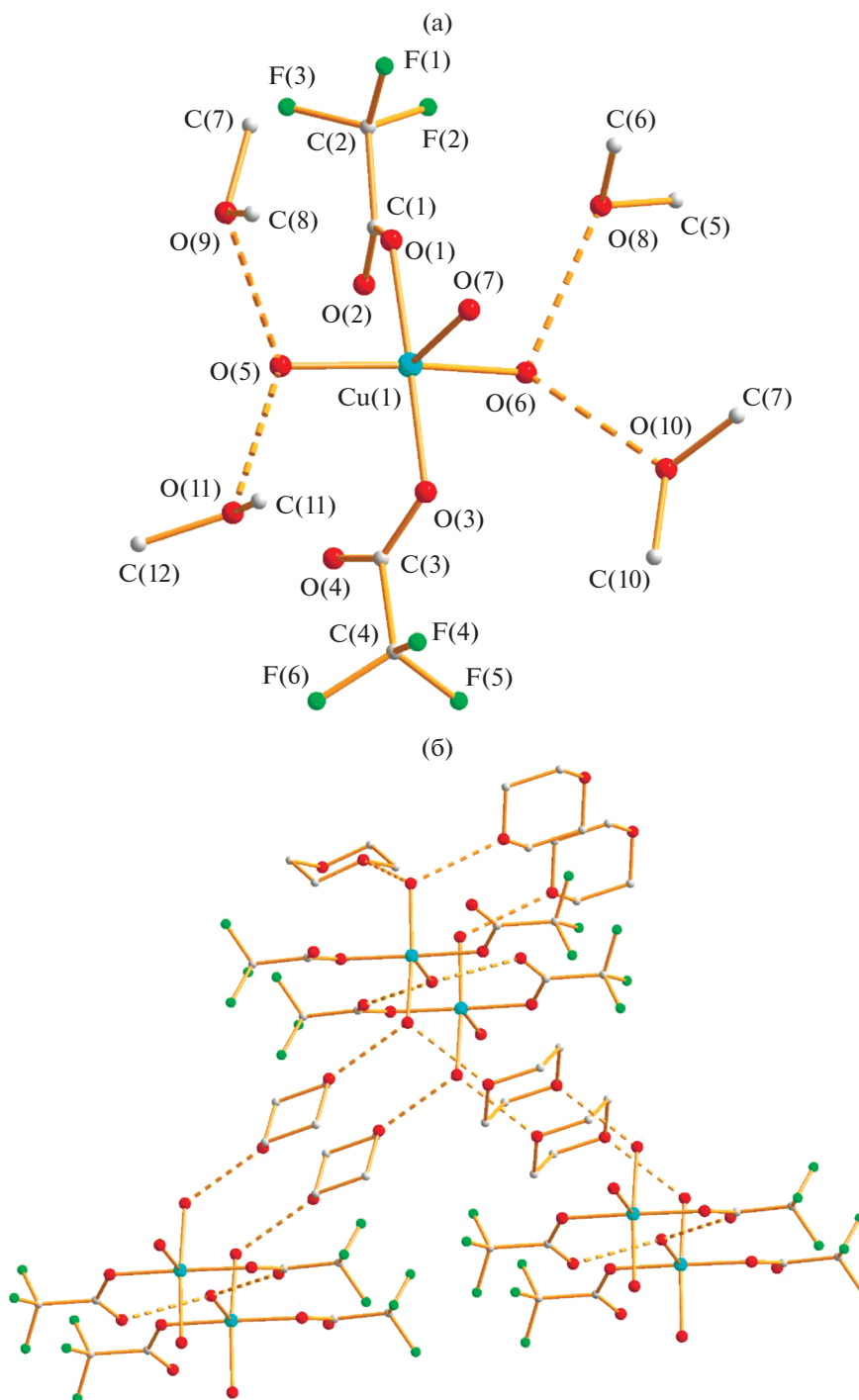


Рис. 4. Независимая часть комплекса IV (а) и фрагмент упаковки его молекул в кристалле (б). Цвет атомов: медь — синий, фтор — зеленый, кислород — красный, углерод — серый.

координированного диоксана, с практически равными длинами связей металла с кислородом карбоксилат-анионов (табл. 3).

Таким образом, в ходе проведенных исследований обнаружено, что биядерные карбоксилаты меди(II) при кипячении в диоксане теряют коор-

динированную молекулу воды, а их геометрия коррелирует с особенностями электронных и стерических свойств заместителя R в мостиковом карбоксилат-анионе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 3. Геометрия биядерных тетракарбоксилатов меди(II) с 1,4-диоксаном

Соединение, структура (T_{XRD} , К)	M...M, Å	M—O _{акс} , Å	M—μ—O _{ООСR} , Å	Литература
Cu ₂ (μ-ООСMe) ₄ (dioxane) ₂ , мономер (100)	2.5781	2.226	1.958—1.963	Настоящая работа
Cu ₂ {μ-ООС[Ph-(3-I)] ₄ (dioxane) ₂ · 3 dioxane, мономер (100)	2.609	2.206	1.950—1.972	28
Cu ₂ {μ-ООС[CH ₂ O-Ph(2,4-Cl ₂)] ₄ (dioxane) ₂ · 2 dioxane, мономер (295)	2.617	2.195	1.960—1.968	29
{Cu ₂ (μ-ООС'Bu) ₄ (dioxane)} _n , полимер (295)	2.560	2.204	1.946—1.959	30
{Cu ₂ (μ-ООС'Bu) ₄ (dioxane)} _n , полимер (100)	2.5492	2.188	1.955—1.962	Настоящая работа
{Cu ₂ [μ-ООС(CH ₂ 'Bu)] ₄ (dioxane)} _n , полимер (295)	2.553	2.198	1.953—1.964	30
{Cu ₂ (μ-ООССEt) ₄ (dioxane)} _n , полимер (295)	2.563	2.227	1.950—1.958	31
{Cu ₂ (μ-ООССF ₅) ₄ (dioxane) · 2dioxane} _n , полимер (295)	2.616	2.137	1.948—1.963	32
{Cu ₂ (μ-ООССF ₃) ₄ (dioxane) · 4dioxane} _n , полимер (100)	2.6391	2.117	1.966—1.967	Настоящая работа

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования проведены 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. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. // Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 1999. 493 p.
2. Mehrotra R.C., Bohra R. Metal Carboxylates. London: Acad. Press, 1983. 396 p.
3. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. // Современная магнетохимия. СПб: Наука, 1984. 272 с.
4. Lippard S.J., Berg J.M. Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA): University Science Books, 1994. P. 199.
5. Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2563. <https://doi.org/10.1021/cr950046o>
6. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 734. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
7. Stock N., Biswas S. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 933. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
8. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // Science. 2013. V. 341. P. 97. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
9. Stavila V., Talin A.A., Allendorf M.D. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5994. <https://doi.org/10.1039/C4CS00096J>
10. Uvarova M., Sinelshchikova A., Golubnichaya M. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. 14. № 11. P. 5976. <https://doi.org/10.1021/cg501157e>
11. Mitrofanov A.Yu., Rousseli Y., Guillard R. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 5896. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03572D>
12. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А., Фомина И.Г. // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 49.
13. Becht M., Gerfin T., Dahmen K.-H. // Helv. Chim. Acta. 1994. V. 77. P. 1288. <https://doi.org/10.1002/hlca.19940770511>
14. Pratt R.C., Mirica L.M., Stack T.D.P. // Inorg. Chem. 2004. 43. P. 8030. <https://doi.org/10.1021/ic048904z>
15. Tomkowicz Z., Ostrovsky S., Foro S. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 11. P. 6046. <https://doi.org/10.1021/ic202529p>
16. Mikhailitsyna E.A., Tyurin V.S., Nefedov S.E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 36. P. 5979. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200868>
17. Hiroto S., Furukawa K., Shinokubo H., Osuka A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. 128. P. 12380. <https://doi.org/10.1021/ja062654z>
18. Sinelshchikova A.A., Nefedov S.E., Enakieva Yu.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 2. P. 999. <https://doi.org/10.1021/ic302257g>
19. Беккер Х., Домике Г., Фанхенель Э., Фишер М. Органикум. Т. 1. М.: Мир, 1992. 487 с.
20. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 1098.
21. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
22. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
23. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

25. Уварова М.А., Неведов С.У. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 9. С. 534 (*Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 608).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420090079>
26. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21060209>
27. CSD. Version 5.42 (November 2020).
28. *Smart P., Espallargas G.M., Brammer L.* // CrystEngComm. 2008. 10. P. 1335.
<https://doi.org/10.1039/b806765a>
29. *Reck G., Jahnig W., Prakt J.* // Chem. Chem. Zeitung. 1979. V. 321. P. 549.
<https://doi.org/10.1002/prac.19793210406>
30. *Kani Y., Tsuchimoto M., Ohba S., Tokii T.* // Acta Crystallogr. C. 2000. 56. P. e80.
<https://doi.org/10.1107/S0108270100002304>
31. *Borel M.M., Leclaire A.* // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 1275.
32. *Larionov S.V., Glinskaya L.A., Klevtsova R.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 2514.