

Химическое конструирование полиядерных высокоспиновых карбоксилатов марганца(II) и железа(II)

М.А.Кискин, И.Л.Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 952–0787

Рассмотрены способы формирования и строение полиядерных высокоспиновых карбоксилатных комплексов двухвалентных марганца и железа.
Библиография — 153 ссылки.

Оглавление

I. Введение	627
II. Биядерные карбоксилатные комплексы	628
III. Карбоксилатные комплексы Mn(II) и Fe(II) с тремя и более металлоцентрами	631
IV. Карбоксилатные комплексы полимерного строения	634
V. Смешанно-валентные комплексы с атомами марганца(II) и железа(II)	638
VI. Заключение	642

I. Введение

Полиядерные координационные соединения, содержащие высокоспиновые атомы переходных элементов, в последние годы являются объектами пристального внимания специалистов разного профиля. Благодаря наличию металлоцентров с открытыми электронными оболочками такие соединения проявляют, как правило, исключительно высокую активность по отношению к разным донорным неорганическим и органическим молекулам, инициируя их весьма необычные химические превращения в координационной сфере металлоостова.¹ Кроме того, присутствие неспаренных электронов у атомов металлов полиядерных координационных соединений определяет появление у них уникальных магнитных и электрофизических свойств. Именно эти характеристики дают основание полагать, что подобные соединения могут использоваться в качестве блоков для создания электронных молекулярных устройств будущего.^{2–5}

Среди довольно большого разнообразия полиядерных молекулярных систем карбоксилатные комплексы с высокоспиновыми атомами 3d-металлов занимают особое место. Их отличает высокая растворимость в органических растворителях (особенно если речь идет о производных с алкилкарбоксилатными анионами). Это весьма важно, так как проведение реакций в органических растворителях позволяет

исключить процессы гидролиза, которые, как правило, разрушают структуру полиядерных молекул, а кроме того появляется возможность осуществления химической сборки молекул в относительно инертных (в том числе в неполярных) средах, что существенно упрощает способы направленного формирования магнитно-активных полиядерных молекул.

Карбоксилатные комплексы представляют интерес не только как объекты фундаментального исследования, но и как соединения, перспективные для практического использования. Например, недавно было показано, что пивалатные комплексы с тремя и шестью атомами Fe(III) перспективны в качестве компонентов гомогенной каталитической Gif-системы, применяемой для окисления углеводов.⁶ Высокая растворимость полиядерных комплексов в углеводородных растворителях позволяет легко переводить ионы металла в неводные среды, что весьма важно для получения различного рода металлсодержащих пленок на поверхностях разных материалов. Известно, что пивалатные комплексы способны в процессе термоллиза отщеплять карбоксилатные лиганды, наращивая металлоостов и превращаясь в итоге в оксидные материалы.⁷ В последние годы интенсивно разрабатываются методы синтеза молекулярных ферромагнетиков на основе карбоксилатных полиядерных систем, которые могут найти применение в качестве материалов для молекулярной электроники.^{8–15}

Данный обзор посвящен методам синтеза полиядерных высокоспиновых карбоксилатов двухвалентных марганца и железа, поскольку несмотря на очевидный интерес к таким соединениям, в синтетической химии этот раздел представлен не слишком широко из-за экспериментальных проблем получения и, особенно, выделения комплексов ввиду их крайне высокой чувствительности к кислороду воздуха. По сравнению с аналогичными соединениями кобальта(II), никеля(II) и меди(II) карбоксилатные производные Mn(II) и Fe(II) легче окисляются с образованием различных устойчивых оксокарбоксилатных полиядерных систем с атомами

М.А.Кискин. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН. Телефон: (495)955–4835, e-mail: mkiskin@igic.ras.ru
И.Л.Еременко. Академик, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)955–4835, e-mail: ilerem@igic.ras.ru
Область научных интересов авторов: металлоорганическая химия, химия кластеров, координационная химия, структурная химия, магнетохимия.

Mn(III) и Fe(III).^{16, 17} Эта особенность в значительной мере определяет экспериментальную специфику не только синтетических, но и физико-химических исследований подобных объектов, что является серьезным сдерживающим фактором в развитии этого перспективного направления неорганической химии.

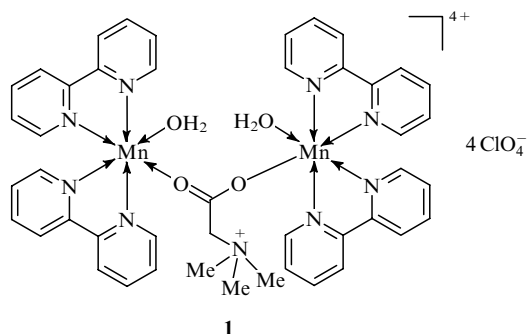
II. Биядерные карбоксилатные комплексы

Биядерные карбоксилатные комплексы — наиболее многочисленный класс полиядерных структур Mn(II) и Fe(II). Одной из причин повышенного внимания к этому классу соединений является перспектива их использования в качестве моделей активной части ферментов, содержащих мостиковые карбоксилатные группы.^{18–27} Поскольку такие комплексы, как правило, содержат высокоспиновые металлоцентры, то для них можно с успехом использовать магнитные методы определения корреляций структура–свойство. Это весьма важно для создания более совершенных методов расчета магнитных свойств и сужения областей поиска «магнитных» молекул.^{28–30} Такие исследования, несомненно, полезны, так как вносят существенный вклад в разработку способов управления магнитными свойствами комплексов с помощью химических методов.

Для получения биядерных комплексов необходимо создать условия, при которых карбоксилатная группа будет связывать только два металлоцентра. Для этого нужно иметь возможность оперировать геометрическими и электронными характеристиками как самого карбоксилатного лиганда (точнее, заместителя R в RC(O)O), так и других донорных лигандов, входящих в состав комплекса. При этом донорных «некарбоксилатных» лигандов должно быть не слишком много, чтобы исключить возможность формирования моноядерных комплексов. Поэтому при проведении синтеза необходимо дозировать количество донорных лигандов в расчете на один атом металла.

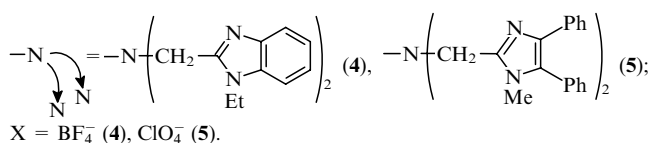
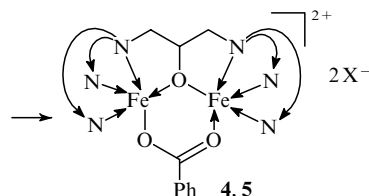
Среди биядерных карбоксилатов Mn(II) и Fe(II) можно выделить комплексы с одним, двумя, тремя и четырьмя карбоксилатными мостиками. При этом в молекулах первых двух групп комплексов, как правило, присутствует мостиковый лиганд другого типа (например, молекула воды, гидроксильная группа и т.п.).

Формирование «мономостиковых» биядерных карбоксилатов марганца происходит в результате взаимодействия неорганических солей марганца(II) с соответствующими солями карбоновых кислот в присутствии сильно хелатирующих лигандов, таких как 2,2'-бипиридил (2,2'-bipy), 1,10-фенантролин (1,10-phen), *N,N,N',N'*-тетракис(2-пиридилметил)-1,2-этилендиамин (tpen) и др. К этому классу соединений относятся комплексы [Mn₂(μ-OOCCH₂NMe₃)(2,2'-bipy)₄·(H₂O)₂](ClO₄)₄ (**1**), [Mn₂{(OOC)₂CH₂}(1,10-phen)₃(H₂O)₂·(Cl)]Cl (**2**) и [Mn₂(μ-OAc)(tpen)₂](ClO₄)₃ (**3**).^{31–33}

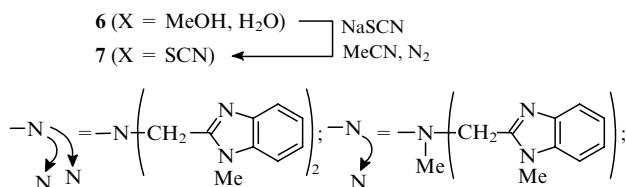
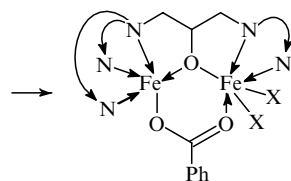


Известны биядерные комплексы железа [Fe₂(μ-OOCPh)₂·(μ-L)]X₂ (HL — *N,N,N',N'*-тетракис(1-этилбензимидазол-2-

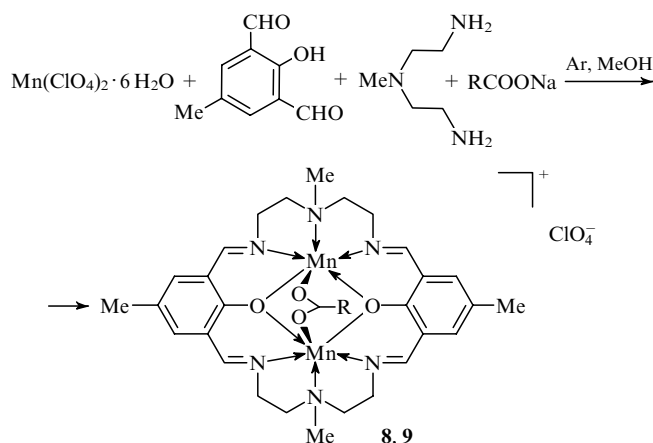
илметил)-2-гидрокси-1,3-диаминопропан, X = BF₄ (**4**); HL — *N,N,N',N'*-тетракис(1-метил-4,5-дифенилимидазол-2-илметил)-2-гидрокси-1,3-диаминопропан, X = ClO₄ (**5**)), в которых ионы железа связаны мостиковой карбоксилатной группой и мостиковым атомом кислорода полидентатного лиганда HL. Комплексы такого строения были получены при взаимодействии солей железа(II) с бензойной кислотой и соответствующим лигандом в присутствии триэтиламина.^{22, 23}



Введение в реакционную смесь менее стерически затрудненных полидентатных лигандов, например *N,N,N',N'*-трис(1-метилбензимидазол-2-илметил)-*N'*-метил-2-гидрокси-1,3-диаминопропана (HL), с недостаточным для заполнения координационной сферы металла числом донорных атомов азота приводит к образованию комплексов, содержащих координированные молекулы растворителя или анионы солей. Так, взаимодействием соли Fe(BF₄)₂·6 H₂O с бензойной кислотой и HL был получен биядерный ионный комплекс [Fe₂(μ-OOCPh)(μ-L)(MeOH)_{1.5}(H₂O)_{0.5}](BF₄)₂ (**6**), обработка которого NaSCN в растворе приводит к замещению координированных молекул спирта и воды на тиоцианат-анионы с образованием нейтрального комплекса [Fe₂(μ-OOCPh)(μ-L)(SCN)₂] (**7**).³⁴



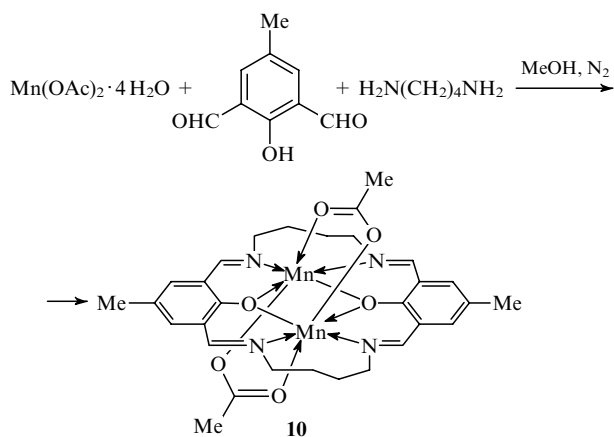
Хотя макроциклические лиганды вследствие их геометрических особенностей обычно способствуют формированию моноядерных комплексов, известны примеры образования комплексов, содержащих в полости макроцикла два атома металла, связанных карбоксилатными мостиками. Например, высокоспиновые биядерные комплексы марганца **8** и **9** с одной мостиковой карбоксилатной группой и [2+2]-макроциклическими лигандами были получены в результате конденсации 4-метил-2,6-диформилфенола с *N,N*-бис(2-аминоэтил)метиламином в присутствии ионов марганца(II).^{18, 19}



R = Me (8), 2-O₂NC₆H₄ (9).

В молекулах комплексов **8** и **9** два атома марганца, связанные одной мостиковой карбоксилатной группой, находятся внутри искаженного макроцикла и координируют донорные атомы макроциклического лиганда.

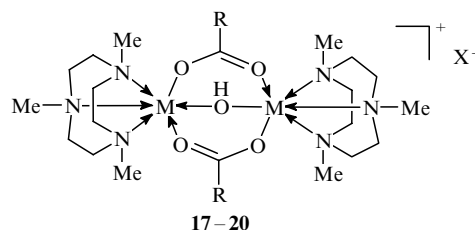
Использование более простых N-донорных лигандов (с меньшим количеством функциональных групп или менее стерически затрудненных) позволяет получать комплексы с двумя карбоксилатными мостиками. Так, в результате конденсации 4-метил-2,6-диформилфенола с 1,4-диаминобутаном в присутствии ацетата марганца образуется комплекс состава [Mn₂(μ-OAc)₂L] (**10**), в котором два атома металла находятся внутри образовавшегося макроцикла. Эти атомы дополнительно связаны между собой двумя мостиковыми ацетатными группами.²¹



Биядерные комплексы [Mn₂(μ-OAc)₂(L)](ClO₄) (**11**, **12**), [Mn₂(μ-OAc)₂(L)(SCN)] (**13**), [Mn₂(μ-OOCPh)₂(L)(SCN)] · (MeOH)] (**14**), [Mn₂(μ-OAc)₂(L)(MeOH)](ClO₄) (**15**), [Mn₂(μ-OPh)₂(L)](BPh₄) (**16**) (HL — 2,6-бис[бис(2-(2-пиридил)-этил)аминометил]фенол (**11**), 4-метил-2,6-бис[бис(2-пиридил-метил)аминометил]фенол (**12**), 2,6-бис[2-(диалкиламино)-этилиминометил]-4-метилфенол (Alk = Me, Et) (**13**), 2,6-бис{[N-(2-диметиламиноэтил)-N-метил]аминометил}-4-метилфенол (**14**), 4-метил-2-(бис(2-пиридилметил)аминометил)-6-((2-пиридилметил)бензиламинометил)фенол (**15**) и 4-метил-2,6-бис[бис(2-метоксиэтил)аминометил]фенол (**16**)) с двумя карбоксилатными мостиками^{35–40} были получены прямым взаимодействием карбоксилатов марганца (или раствора неорганической соли марганца и соли карбоновой кислоты) с лигандом HL в присутствии основания (например, триэтиламина). Для осаждения продуктов реакции можно использовать NaSCN, что и было сделано для выделения комплексов **13** и **14**.

Азакраун-эфиры (например, *N,N',N''*-триметил-1,4,7-триазаиклонон (Me₃tacn)), имеющие три третичных аминогруппы, при взаимодействии с солями марганца, железа, кобальта или никеля образуют биядерные комплексы, в которых атомы металла связаны мостиковым атомом кислорода гидроксоаниона и двумя мостиковыми карбоксилатными анионами.^{41–47} Комплексы, содержащие лабильный OH-мостиковый фрагмент, входят в состав активного центра многих ферментов, поэтому они представляют интерес с точки зрения бионеорганической химии как объекты, обладающие потенциальной каталитической активностью.

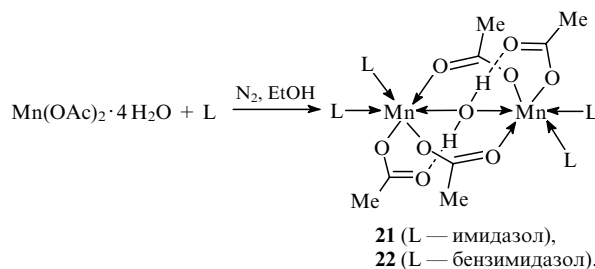
Биядерные комплексные катионы двухвалентных марганца и железа [M₂(μ-OOCR)₂(μ-OH)(Me₃tacn)₂]⁺ X[–] (**17–20**)



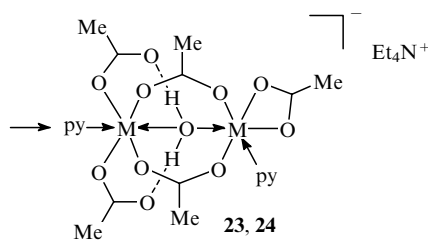
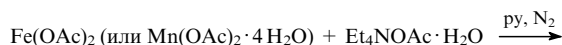
M = Fe (**17**, **20**), Mn (**18**, **19**); R = Me (**17**, **18**), Bu^t (**19**), CPh₃ (**20**); X = ClO₄ (**17**, **19**), PF₆ (**18**), BPh₄ (**20**)

можно получить как прямым взаимодействием неорганических солей металлов, RCOONa (или RCOOH) и Me₃tacn (синтез производных **17–19**), так и действием на моноядерный комплекс [Fe(Me₃tacn)(MeCN)₃](CF₃SO₃)₂ раствором трифенилуксусной кислоты и триэтиламина в ацетонитриле (синтез комплекса **20**). Поскольку три координационных места (из шести возможных) у каждого атома металла прочно заблокированы тридентатным азакрауном, все димеры этого типа являются катионами. В димерах **17–20** атом металла и три донорных атома азота *N,N',N''*-триметил-1,4,7-триазаиклонона образуют треугольную пирамиду с атомами азота в основании. Углы N–M–N в среднем составляют 76.8° (M = Mn) и 79.5° (M = Fe) (для неискаженного октаэдрического окружения эти углы равны 90°). Таким образом, тридентатный азакраун оказывается достаточно компактным, и остается возможность для димеризации металлофрагментов за счет образования различных мостиков.

Биядерные комплексы с мостиковой молекулой воды могут образоваться даже в присутствии ничтожного количества воды, содержащейся в растворителе или исходных реагентах. Так, комплексы [Mn₂(μ-OH₂)(μ-OAc)₂(L)₄(OAc)₂] (L — имидазол (**21**), бензимидазол (**22**)) получают действием на ацетат марганца имидазола или бензимидазола в абсолютном этаноле,²⁴ причем мостиковая молекула воды в комплексах **21** и **22** появляется благодаря ее присутствию в исходном ацетате,

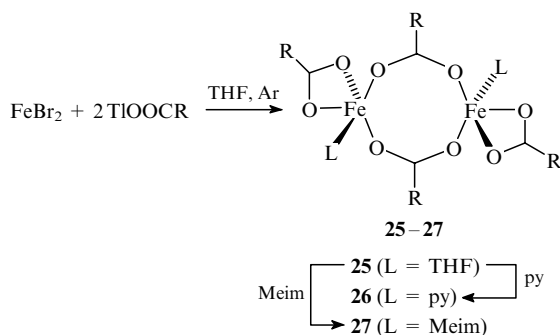


а комплексные анионы [M₂(μ-OH₂)(μ-OAc)₂(py)₄(OAc)₃][–] (**23**, **24**) образуются в реакции соответствующих ацетатов с Et₄NOAc · H₂O в пиридине.²⁵



M = Mn (23), Fe (24).

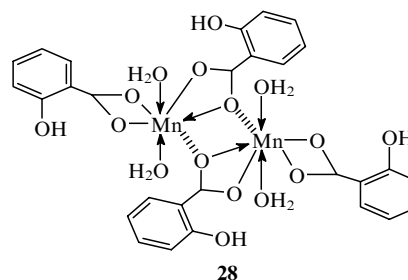
Функциональными предшественниками трехмостиковых гидроксокарбоксилатных (оксо- или аквакарбоксилатных) биядерных комплексов типа **17–24** являются комплексы, в которых два атома металла связаны двумя карбоксилатными группами. В этих соединениях, в отличие от описанных выше комплексов, карбоксилатные группы могут быть как мостиковыми, так и хелатными. Такие комплексы образуются обычно при проведении реакции в безводных растворителях. Например, взаимодействие бромида железа с таллиевой солью 2,6-ди(*n*-толил)бензойной кислоты в ТГФ приводит к образованию комплекса $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OOCR})_2 \cdot (\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{THF})_2]$ (**25**).



R = 2,6-(4-MeC₆H₄)₂C₆H₃.

Исследование показало, что взаимодействие комплекса **25** с N-донорными лигандами, такими как пиридин и 1-метилимидазол (Meim), приводит к замещению молекул ТГФ этими лигандами с образованием соответствующих комплексов **26** и **27** аналогичного строения.^{26, 27} Двухмостиковый комплекс марганца $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC})_2(\text{bipy})_4](\text{ClO}_4)_2$ был получен при взаимодействии $\text{Mn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с 2,2'-бипиридином в абсолютном этаноле в присутствии NaClO_4 .⁴⁸

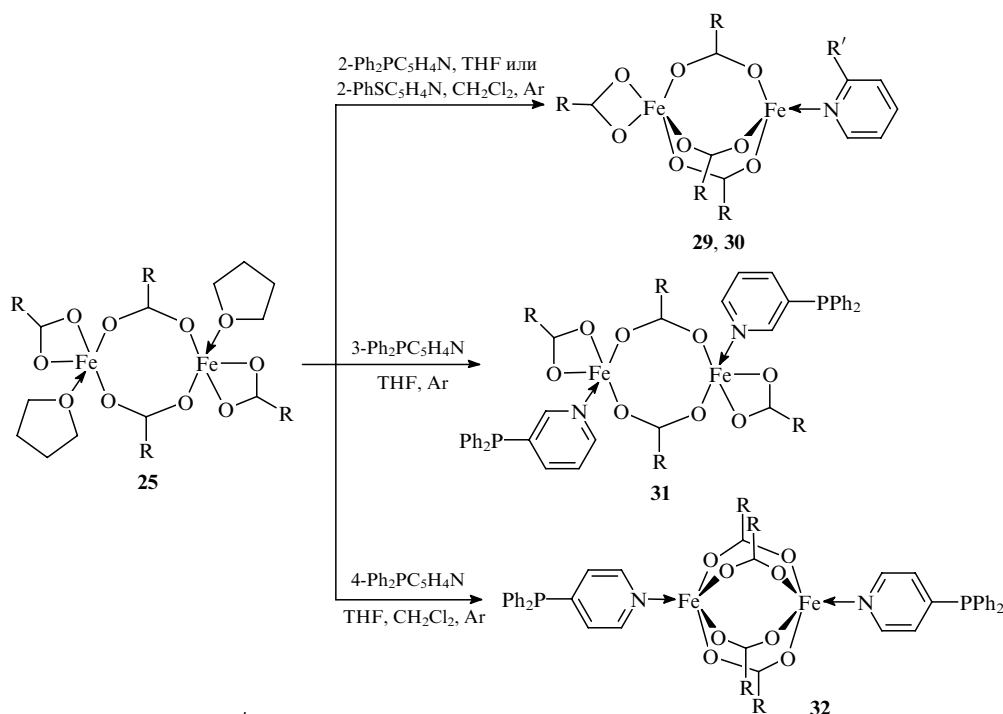
Известен пример использования воды в качестве растворителя при синтезе полиядерных карбоксилатных систем. Так, при взаимодействии водного раствора соли салициловой кислоты (NaHsal) с хлоридом марганца образуется биядерный комплекс $[\text{Mn}_2(\text{Hsal})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**28**), в котором карбоксилатные группы являются хелатно-мостиковыми.⁴⁹



Комплексы, содержащие два карбоксилатных мостика в сочетании с лабильными донорными лигандами, являются удобными исходными соединениями для синтеза трехмостиковых димеров. Например, взаимодействие комплекса **25** с 2-дифенилфосфинопиридином или 2-фенилтиопиридином приводит к замещению двух молекул ТГФ и перегруппировке одной хелатносвязанной карбоксилатной группы в мостиковую (схема 1).

Однако взаимодействие комплекса **25** с 3-дифенилфосфинопиридином сопровождается только замещением молекул ТГФ с сохранением исходного металлокарбоксилатного остова, а реакция с 4-дифенилфосфинопиридином приводит к

Схема 1



перегруппировке двух хелатных карбоксилатных групп в мостиковые с образованием четырехмостикового биядерного комплекса, в котором атомы металла находятся в псевдооктаэдрическом окружении из четырех атомов кислорода четырех симметричных мостиковых карбоксилатных групп и одного донорного атома аксиального лиганда $\text{NC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ -4. Шестую позицию в координационной сфере каждого атома Fe формально занимает второй атом металла. Такая перегруппировка сопровождается уменьшением расстояния $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ при переходе от двухмостиковых комплексов **25** и **31** (4.283 Å (в **25**) и 4.035 Å (в **31**)) к трехмостиковым комплексам **29**, **30** (3.310 Å (в **29**) и 3.272 Å (в **30**)) и четырехмостиковому комплексу **32** (2.813 Å).⁵⁰ Авторы полагают, что тип образующейся биядерной системы в значительной мере определяется геометрическими особенностями пиридинового лиганда, а именно положением объемного PPh_2 -заместителя в кольце.

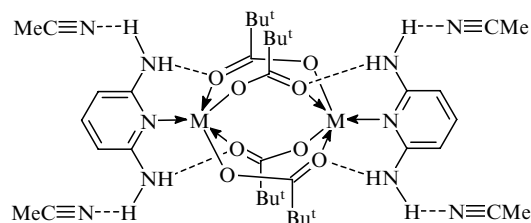
Биядерные тетракарбоксилаты $[\text{LM}(\mu\text{-OOCR})_4\text{ML}]$ с атомами марганца(II) и железа(II) известны не так широко, как аналогичные производные кобальта, никеля и меди. Несмотря на довольно короткое расстояние $\text{M}\cdots\text{M}$ (~ 3.1 Å ($\text{M} = \text{Mn}$) и ~ 2.8 Å ($\text{M} = \text{Fe}$)), такие димеры проявляют парамагнитные свойства, что указывает на присутствие в них высокоспиновых атомов металлов.

Биядерные антиферромагнитные тетракарбоксилаты марганца $[\text{M}_2(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}_2]$, содержащие в качестве лабильного N-донорного лиганда хинолин, образуются в реакции хинолина с продуктом взаимодействия дифенилуксусной кислоты с ацетатом марганца.⁵¹ При взаимодействии ацетата марганца с пивалиновой кислотой и триэтиламином в гексане при комнатной температуре образуется пивалатный биядерный комплекс $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{Bu}^t\text{COO}\cdot\text{HNEt}_3)_2]$ (**33**). Соединение **33** имеет строение, аналогичное комплексу **32**, но в аксиальном положении обоих атомов металла находится атом кислорода соли $\text{Bu}^t\text{COO}\cdot\text{HNEt}_3$.⁵²

Биядерные тетрамоностиковые карбоксилаты железа(II) **34–36** были получены действием на комплекс **25** 4-(*m*-терц-бутил)пиридина, бензиламина или 4-метоксибензиламина соответственно в условиях, аналогичных приведенным на схеме 1 для комплекса **32**.^{53, 54} Изменение природы аксиального лиганда приводит к искажению структуры димера. Если в комплексе **34** фрагмент $\text{N}-\text{Fe}\cdots\text{Fe}-\text{N}$ имеет практически линейное строение (углы $\text{Fe}-\text{Fe}-\text{N}$ равны 177.5 и 179.5°), то в комплексах **35** и **36** эти углы существенно меньше (157.1 и 160.7° (в **35**) и 161.1 и 176.2° (в **36**)). Расстояние $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ в комплексах **35** и **36** на ~ 0.03 – 0.06 Å меньше, чем в соединении **34**. Следует отметить, что структурные искажения в комплексах **35** и **36** приводят к появлению у них ферромагнитных внутримолекулярных обменных взаимодействий, в отличие от других парамагнитных тетрамоностиковых димеров 3d-элементов, в которых реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия. Возможно, это является следствием отличия электронных и геометрических характеристик апикальных лигандов.

В ранних работах по синтезу тетрамоностиковых пивалатных комплексов марганца, железа, кобальта и никеля было показано, что использование α -замещенных пиридинов в качестве апикальных лигандов способствует образованию этих комплексов,^{55–57} тогда как применение незамещенного пиридина или γ -пиколина приводит к комплексам состава $[\text{L}_2\text{M}(\text{OOCBu}^t)_2]$ мономерного или полимерного строения. Химические свойства α -заместителя в пиридиновом кольце, несомненно, играют важную роль в дальнейших превращениях комплекса, однако недавно было показано, что взаимодействие полимеров $[\text{Fe}(\mu\text{-OOCBu}^t)_2]_n$ и $[(\text{EtOH})\text{M}(\mu\text{-OOCBu}^t)_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) или тетраядерного комплекса $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\eta^2\text{-OOCBu}^t)_2(\text{EtOH})_6]$ с 2,3-лутидином или 2,6-диаминопиридином независимо от природы

α -заместителя в пиридиновом кольце приводит к образованию димеров $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4]$ (**37**) и $[(\eta^1\text{-(NH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**38**), Fe (**39**)) соответственно^{58–60} с практически одинаковой структурой тетракарбоксилатного остова. Отличие состоит лишь в том, что в комплексах **38** и **39** α -аминогруппы пиридиновых лигандов образуют прочные водородные связи с молекулами растворителя (MeCN), в результате чего возникают сольваты $[\{2 \text{ MeCN} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4]$ (соединения **40**, **41**).

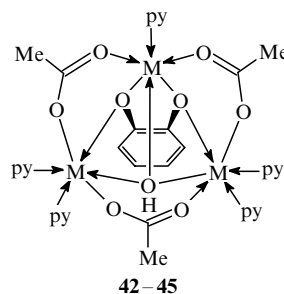


40, 41
 $\text{M} = \text{Mn}$ (**40**), Fe (**41**).

В биядерных соединениях **40** и **41** наблюдаются сильные антиферромагнитные[†] обменные взаимодействия. Обнаруженные для комплексов **40** и **41** структурные фазовые переходы при температурах 173 и 184 К соответственно^{59, 64} не влияют на характер этих спин-спиновых взаимодействий. Такая индифферентность магнитного поведения димеров по отношению к изменению упаковки молекул в результате фазовых переходов, вероятно, означает, что природа спинового обмена в них определяется внутримолекулярными взаимодействиями практически без участия межмолекулярных.

III. Карбоксилатные комплексы Mn(II) и Fe(II) с тремя и более металлоцентрами

Трехъядерные комплексы с высокоспиновыми атомами марганца(II) и железа(II) представлены небольшой группой соединений с треугольным и линейным расположением металлоцентров. К трехъядерным комплексам двухвалентных металлов с треугольным металлоостовом $\text{M}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})$ относится серия изоструктурных комплексов состава $[\text{M}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_3\text{L}(\text{py})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**42**), Fe (**43**), Co (**44**), Ni (**45**), $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-$).⁶⁵

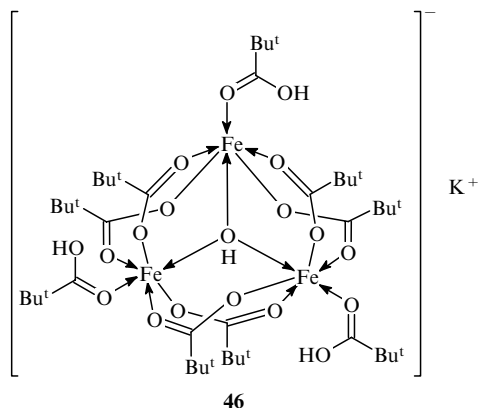


42–45
 $\text{M} = \text{Mn}$ (**42**), Fe (**43**), Co (**44**), Ni (**45**).

Это редкий пример серии однотипных структурно охарактеризованных полиядерных карбоксилатных комплексов двухвалентных металлов. Все комплексы получены взаимодействием стехиометрических количеств $\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ с пирокатехином в присутствии гидроксида тетраэтиламмония (в виде 0.2 М раствора в этаноле) в растворе пиридина.

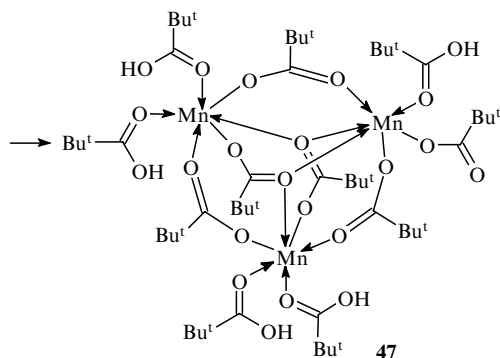
[†] Такие взаимодействия характерны также для биядерных карбоксилатов никеля и кобальта.^{57, 61–63}

Известен треугольный комплекс железа(II), содержащий в качестве органических лигандов только молекулы карбоновой кислоты и карбоксилат-анионы, — это гидроксопивалатный ионный антиферромагнитный комплекс $K[Fe_3(\mu_3-OH)(\mu-OOCBu^t)_6(HOOCBu^t)_3]$ (**46**).⁶⁶



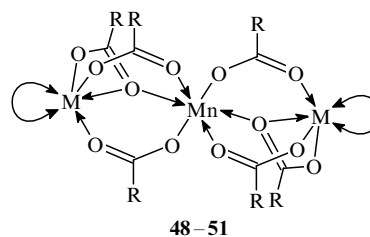
Комплекс **46** образуется при взаимодействии $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ с $KOOCBu^t$ и $HOOCBu^t$ в ацетонитриле в атмосфере аргона.

Другой антиферромагнитный комплекс марганца(II) треугольного строения $[Mn_3(OOCBu^t)_6(HOOCBu^t)_5] \cdot 2HOOCBu^t$ (**47**) был получен при взаимодействии карбоната марганца с пивалиновой кислотой.¹⁶



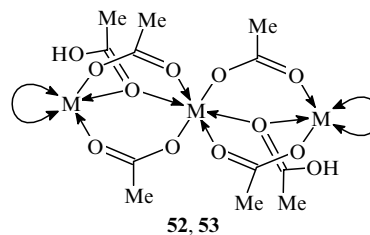
Уникальность этого соединения состоит в том, что треугольный фрагмент сформирован только из мостиковых карбоксилатных лигандов, в то время как в большинстве известных трехъядерных систем атомы металлов связаны μ_3 -мостиковым атомом кислорода оксо- или гидроксо-группы.

Трехъядерные комплексы марганца(II) и железа(II) с линейным расположением металлоцентров общей формулы $[M_3(OOCCR_3)_6L_2]$ образуются при взаимодействии соответствующих карбоксилатов металлов с N,O- и N,N-донорными хелатирующими лигандами. Так, при взаимодействии ацетата или хлорацетата марганца со стехиометрическим количеством 2,2'-бипиридила в этаноле были выделены комплексы $[Mn_3(\mu, \eta^2-OOCR)_2(\mu-OOCR)_4(2,2'-bipy)_2]$ ($R = Me$ (**48**), CH_2Cl (**49**)), в которых атомы Mn(II), образующие линейную структуру, связаны друг с другом мостиковыми и хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами; периферийные металлоцентры дополнительно хелатно связаны с молекулами 2,2'-бипиридила.^{67–69}



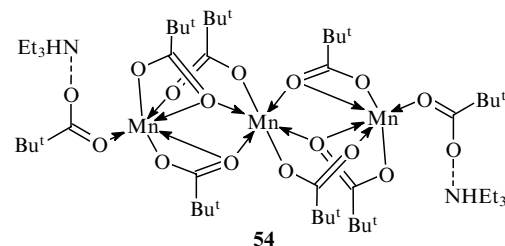
$\curvearrowright$ — L = 2,2'-bipy (**48**, **49**), 1,10-phen (**50**), 2-bepy (**51**);
R = Me (**48**, **50**), CH_2Cl (**49**), Ph (**51**).

Авторы работ^{70–73} показали, что хелатирующие свойства карбоксилатной группы зависят от стерических особенностей терминального лиганда, способного создавать затруднения для хелатирования. Например, введение в реакцию 2-бензоилпиридина (2-bepy) или 1,10-фенантролина вместо 2,2'-бипиридила приводит к комплексам **50** и **51** соответственно, строение которых аналогично строению комплексов **48** и **49**, в то время как введение бис(1-метилимидазол-2-ил)(метокси)фенилметана (biphme) блокирует процесс хелатирования карбоксилатной группы за счет увеличения угла $N-Mn-N(O)$ от $\sim 72.3^\circ$ в комплексах **48–51** (72.2° в **48**), 73.2° в **49**), 73.4° в **50**), 70.5° в **51**)) до 81.9° в комплексе **52**.



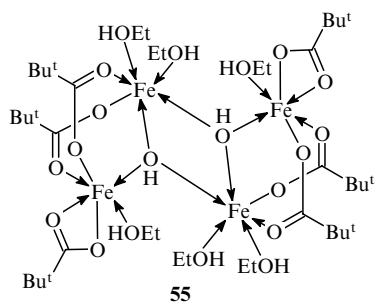
M = Mn (**52**), Fe (**53**); $\curvearrowright$ — L = biphme.

Изменение условий синтеза влияет на строение конечного продукта. Так, например, описанный выше биядерный комплекс **33** с четырьмя мостиковыми карбоксилатными группами был получен в гексане при комнатной температуре, однако, если нагревать исходную реакционную смесь в гептане до температуры кипения растворителя, то образуется трехъядерный комплекс $[Mn_3(\mu, \eta^2-OOCBu^t)_4(\mu-OOCBu^t)_2 \cdot (Bu^tCOO \cdot HNEt_3)_2]$ (**54**), в котором две карбоксилатные группы выполняют мостиковую функцию, а четыре — хелатно-мостиковую функцию.⁵²



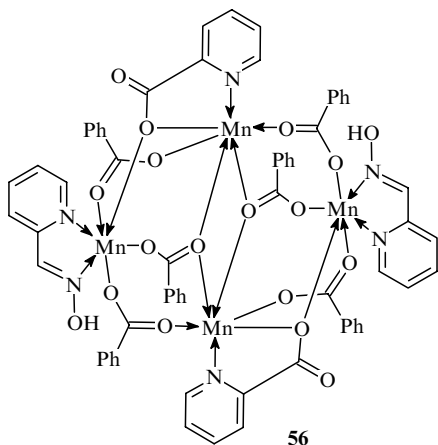
Изменение условий синтеза комплекса **46**, а именно, замена ацетонитрила на EtOH и удаление пивалиновой кислоты из реакционной смеси, приводит к четырехъядерному гидроксопивалатному комплексу $[Fe_4(\mu_3-OH)_2 \cdot (\mu-OOCBu^t)_4(\eta^2-OOCBu^t)_2(EtOH)_6]$ (**55**).⁶⁰

Металлоостов этого комплекса состоит из двух фрагментов $\{Fe_2(\mu-OOCBu^t)_2(\eta^2-OOCBu^t)(EtOH)_3\}$, связанных между собой двумя μ_3-OH -группами. Все атомы металла в комплексе **55** лежат в одной плоскости. Известны изоструктурные аналоги комплекса **55** с атомами кобальта и никеля.^{74, 75}



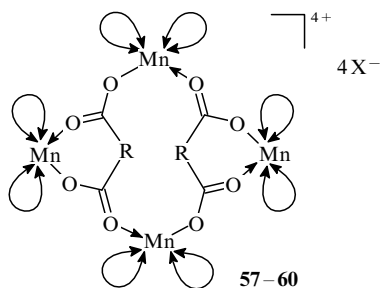
Магнитные свойства этих изоструктурных комплексов различны. Так, в комплексах железа и кобальта между парамагнитными центрами реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия, а в никелевом производном — ферромагнитные.

Четырехъядерный комплекс марганца $[\text{Mn}_4(\text{O}_2\text{CPh})_6 \cdot (2\text{-OOCCH}_2\text{N})_2 \cdot \{2\text{-(HON}=\text{C)}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}_2 \cdot 0.6\text{CHCl}_3]$ (**56**) был получен при взаимодействии бензоата марганца с 2-пиридинальдоксимом в MeCN.⁷⁶



Металлоостов комплекса **56** имеет плоскую геометрию; атомы металла образуют ромб. Атомы марганца соединены между собой шестью μ_3 -мостиковыми бензоатными группами и двумя хелатно-мостиковыми (2-пиридил)карбоксилатными группами, образовавшимися в результате гидролиза и окисления оксима.

Четырехъядерные карбоксилатные комплексы марганца с плоской геометрией металлоостова образуются также в реакциях солей марганца с дикарбоновыми кислотами (малеиновой (H_2male) или фталевой (H_2phth)) и N-донорными лигандами (2,2'-бипиридилом или 1,10-фенантролином). Таким путем были получены комплексы марганца $[\text{Mn}_4((\text{OOC})_2\text{R})_2\text{L}_8]\text{X}_4$ (**57–60**).^{77, 78}



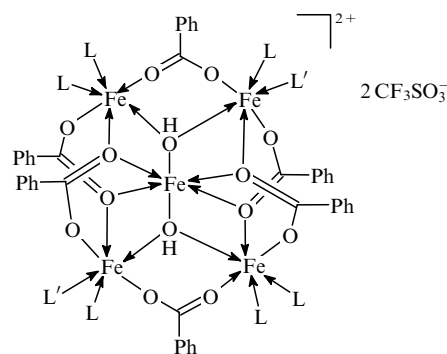
$\text{R} = \text{CH}=\text{CH}$ (**57, 58**), C_6H_4 -*o* (**59, 60**);

$\curvearrowright$ — $\text{L} = 2,2'$ -bipy (**57, 60**), 1,10-phen (**58, 59**);

$\text{X} = \text{ClO}_4$ (**57, 58, 60**), PF_6 (**59**).

Металлоостов этих комплексов представляет собой параллелограмм, в котором атомы марганца связаны четырьмя мостиковыми карбоксилатными группами двух молекул дважды депротонированных кислот.

Необычные антиферромагнитные пентаядерные системы $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{OOCPh})_6\text{L}_2\text{L}'_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**61–63**) были получены при взаимодействии $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{MeCN}$, N-доноров (пиридина, бутиронитрила или этилендиамина (en)), бензойной кислоты и триэтиламина в ацетонитриле в присутствии небольшого количества воды. Металлоостов этих комплексов состоит из двух треугольных металлофрагментов с общей вершиной.⁷⁹



61–63

$\text{L} = \text{L}' = \text{py}$ (**61**); $\text{L} = \text{py}$, $\text{L}' = \text{PrCN}$ (**62**); $\text{L} - \text{L}' = \text{en}$ (**63**).

К сожалению, химия карбоксилатов марганца(II) и железа(II) недостаточно изучена. Только гипотетически можно представить возможность существования шести-, семи- и восьмиядерных молекул, подобных известным производным кобальта и никеля. Ряд синтезированных полиядерных молекулярных структур для производных железа пока ограничивается девятиядерным комплексом железа(II)[‡] $[\text{Fe}_9(\mu_4\text{-N}_3)_2 \cdot (\mu\text{-OAc})_8(\mu_5\text{-L})_4]$ ($\text{H}_2\text{L} = (2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OH})_2$) (**64**) (рис. 1, а).⁸⁰

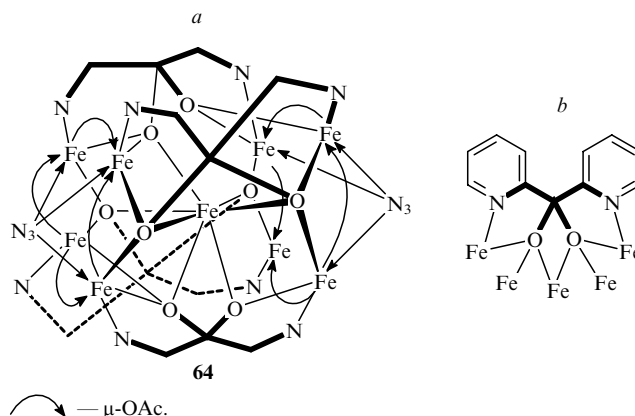


Рис. 1. Схематическое изображение структуры комплекса **64** (а) (некоординированные атомы фрагмента $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{COO}^{2-}$ не показаны) и схема координации *гем*-диольной формы бис(2-пиридил)-кетона в комплексе **64** (b).

В настоящее время это единственный представитель карбоксилатных полиядерных комплексов с атомами Fe(II), проявляющий свойства молекулярного магнетика (основное спиновое состояние $S = 14$ при 2 К). Он был получен обра-

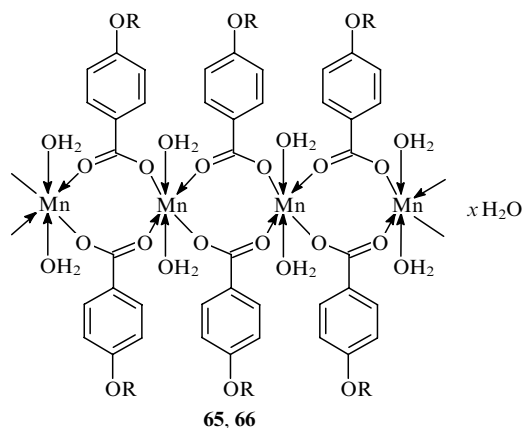
[‡] Аналогичные комплексы были получены с атомами кобальта и никеля.^{81, 82}

боткой продукта взаимодействия ацетата железа(II) и бис(2-пиридил)кетона в ацетонитриле азидом натрия. В результате этой реакции бис(2-пиридил)кетон превращается в *gem*-диол, который связывает одновременно пять атомов металла (рис. 1, *b*).

IV. Карбоксилатные комплексы полимерного строения

Большая часть так называемых «дикарбоксилатов» двухвалентных переходных металлов состава $M(OOCR)_2 \cdot xH_2O$ ($M = Mn(II), Fe(II)$ и др., $x = 3-8$) представляет собой мономерные аквакомплексы,⁸³⁻⁸⁸ однако некоторые из них имеют полимерное строение. Как правило, последние устойчивы лишь в твердом виде и легко превращаются в мономеры при растворении в воде. Примером полимеров такого типа могут служить комплексы $[M(dmba)_2(H_2O)_3]_n$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$), в состав которых входят анионы 2,6-диметоксibenзойной кислоты ($Hdmba$). Они образуются при действии горячего водного раствора 2,6-диметоксibenзойной кислоты на водные растворы ацетатов или сульфатов металлов (pH 4–5) с последующим отделением кристаллизующихся при охлаждении полимерных комплексов.⁸⁹ В этих комплексах полимерные цепочки сформированы за счет связывания плоскоквадратных фрагментов $trans\{-M(dmba)_2(H_2O)_2\}$ аксиальными мостиковыми молекулами воды.

Кроме металлополимеров, связанных в цепочки мостиковыми молекулами воды, известны металлополимеры, содержащие в качестве связующих мостиков карбоксилатные анионы. Так, взаимодействием *para*-замещенных производных бензоата натрия с раствором соли $Mn(II)$ получены полимерные продукты $[Mn(OOCC_6H_4OR-p)_2(H_2O)_2 \cdot xH_2O]_n$ (**65**, **66**), в которых атомы металла имеют октаэдрическое окружение из четырех атомов кислорода мостиковых карбоксилатных анионов и двух атомов кислорода концевых *trans*-расположенных молекул воды.^{90, 91}

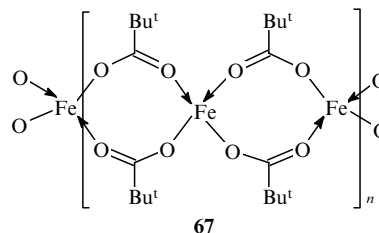


65: R = H, $x = 0$; **66:** R = Me, $x = 1$.

В водной среде можно получать и полиядерные структуры, не содержащие в координационной сфере металла молекул воды. Например, реакция хлорида марганца с бетаином Me_3NCH_2COO в воде приводит к ионному полимеру $[Mn(\mu-OOCC_2H_4NMe_3)]_n \cdot nMnCl_4$,⁹² в котором атомы металла связаны тремя карбоксилатными группами. При взаимодействии перхлората марганца с β -аланином образуется комплекс $\{[Mn_3(\mu-OOC(CH_2)_2NH_3)_8] \cdot 6ClO_4 \cdot 2H_2O\}_n$, который кристаллизуется в виде линейного полимера с элементарным звеном, состоящим из трех атомов марганца, связанных между собой двумя мостиковыми и одной хелатно-мостиковой карбоксилатными группами.⁹³

Наиболее легко кристаллизуются в виде линейных полимеров комплексы с пивалатными лигандами, так как *трет*-

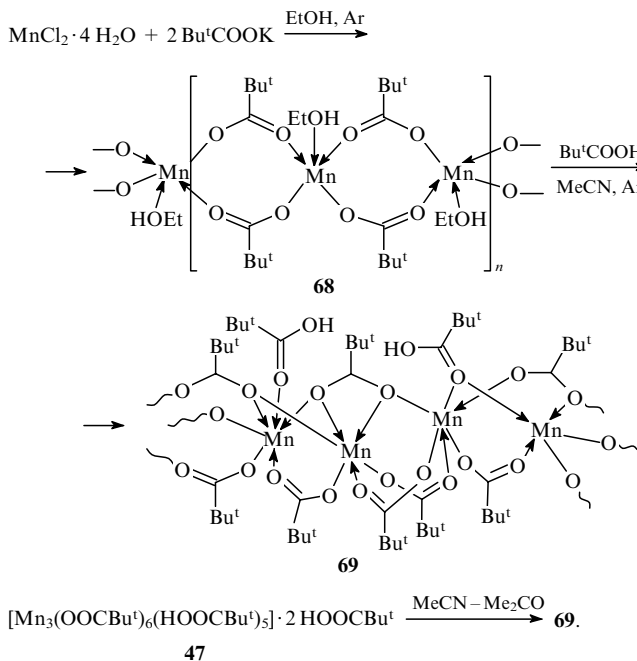
бутильные группы придают хорошую растворимость этим соединениям. Так, полимер $[Fe(\mu-OOCBu^t)_2]_n$ (**67**), не содержащий нейтральных лигандов, был получен при кипячении четырехъядерного комплекса $[Fe_4(\mu_3-OH)_2(\mu-OOCBu^t)_4 \cdot (\eta^2-OOCBu^t)_2(EtOH)_6]$ (**55**) в ацетонитриле.⁶⁰



В этом соединении имеют место ферромагнитные обменные взаимодействия. При $T_c = 3.8$ К полимер **67** претерпевает фазовый переход в магнитно-упорядоченное состояние и начинает проявлять свойства «мягкого магнетика». Следует отметить, что растворение полимера **67** в не содержащем кислорода (но не обезвоженном) этаноле приводит к образованию исходного четырехъядерного комплекса **55**.

Пивалатный антиферромагнитный полимер марганца(II) $[(\eta^1-HOEt)Mn(\mu-OOCBu^t)_2]_n$ (**68**) можно получить взаимодействием $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ с пивалатом калия в этаноле в атмосфере аргона (схема 2).

Схема 2

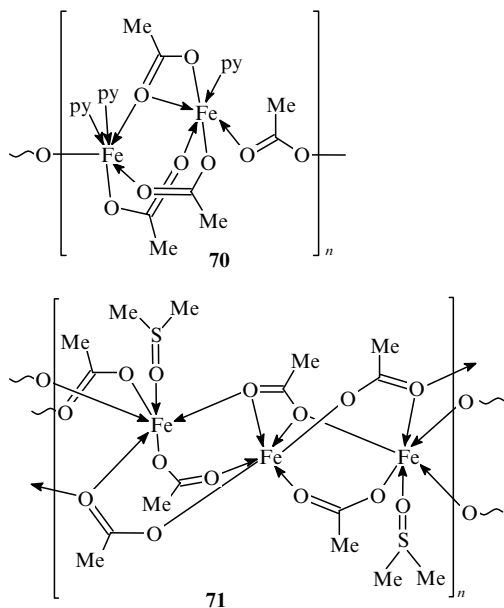


Полимер **68** построен из фрагментов $Mn(HOEt)$, связанных между собой двумя карбоксилатными группами.⁵⁹ Неожиданно оказалось, что полимер $[(HOEt)Fe(\mu-OOCBu^t)_2]_n$ — изоструктурный аналог соединения **68** — образуется из четырехъядерного комплекса **55** в присутствии *o*-фенилендиамина.⁶⁰

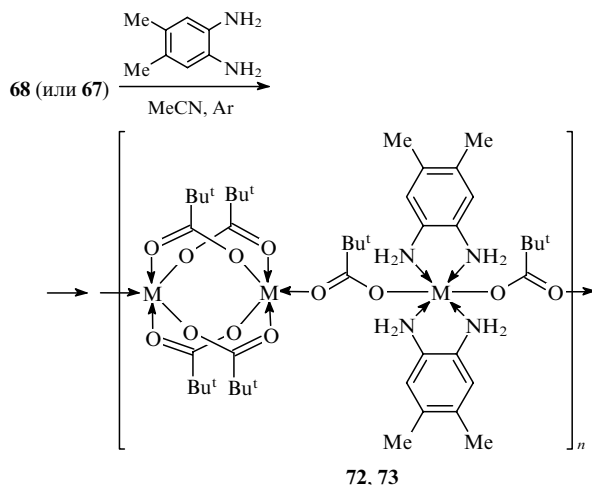
Структуру полимерной цепи можно усложнять, изменяя число атомов металла в звене. Так, например, взаимодействие комплекса **68** с избытком пивалиновой кислоты в ацетонитриле приводит к образованию полимерного продукта $[Mn_4(OOCBu^t)_8(HOOCBu^t)_2]_n$ (**69**).⁹⁴ Последний можно получить также перекристаллизацией трехъядерного комплекса $[Mn_3(OOCBu^t)_6(HOOCBu^t)_5] \cdot 2HOOCBu^t$ (**47**) из смеси ацетонитрил–ацетон.¹⁶ Таким образом, замена молекул спирта в полимерном комплексе **68** на карбоновую

кислоту приводит к изменению строения полимерной цепочки, что связано с возможностью пивалатных анионов по-разному координироваться атомами металлов, при этом пивалатные группы легко переходят из O,O-мостиковых в O-мостиковые (см. схему 2).

Известны примеры регулирования числа атомов металла в звене путем подбора условий синтеза. Так, например, полимерные структуры $[\text{Fe}_2(\text{OAc})_4(\text{py})_3]_n$ (**70**) и $[\text{Fe}_3(\text{OAc})_6(\text{DMSO})_2]_n$ (**71**), содержащие двух- и трехъядерные фрагменты соответственно, были получены из одного исходного моноядерного комплекса $[\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{py})_4]$ (**72**), но в различных условиях. Соединение **70** образуется при растворении комплекса **72** в этиловом эфире, а соединение **71** — при растворении в ДМСО.^{17,95}



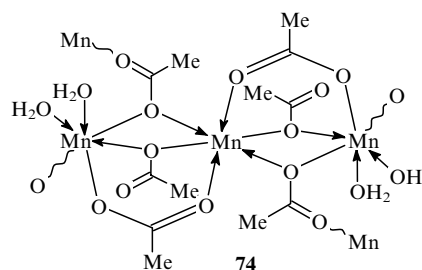
Возможно также усложнение звеньев полимерной цепи путем сочетания биядерных и моноядерных фрагментов, что было показано на примере пивалатных производных марганца и железа. В качестве блоков, управляющих формированием полимерной цепи, были взяты *o*-фенилендиаминовые лиганды. Изоструктурные полимерные соединения $\{[(\eta^2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2)_2\text{M}(\mu\text{-OOCBu}^t)_2][\text{M}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4]\}_n$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**72**), Fe (**73**)) были получены при взаимодействии полимеров **68** и **67** с 4,5-диметил-1,2-фенилендиамином в ацетонитриле.⁶⁰



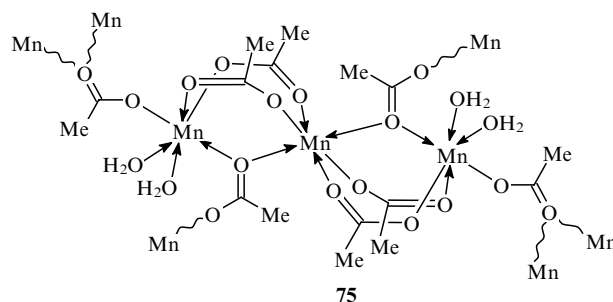
$\text{M} = \text{Mn}$ (**68**, **72**), Fe (**67**, **73**).

Для комплексов **72** и **73** наблюдается различие в магнитном поведении: так, в полимере **72** внутримолекулярные и межмолекулярные обменные взаимодействия являются антиферромагнитными, а в комплексе железа **73** при низких температурах наблюдаются ферромагнитные взаимодействия.

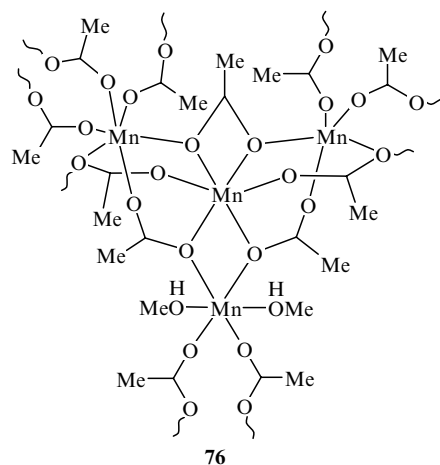
В связи с тем что карбоксилатная группа способна участвовать в связывании трех или даже четырех атомов металла, возможно существование полимеров с двух- и трехмерной структурой. Так, при высокотемпературной (230°C) обработке Mn_3O_4 уксусной кислотой формируется полимерный комплекс $\{[\text{Mn}_3(\mu\text{-OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**74**), имеющий слоистую структуру.⁹⁶ В этом соединении за счет присутствия кристаллизационных молекул воды формируются межслоевые водородные связи.



Широко используемый в синтезе карбоксилатов коммерческий $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на самом деле представляет собой слоистый полимер $\{[\text{Mn}_3(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**75**), в котором кристаллизационные молекулы воды участвуют в связывании слоев водородными связями.⁹⁷



Растворение $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в безводном метаноле приводит к образованию полимера $[\text{Mn}_4(\text{OAc})_8(\text{MeOH})_2]_n$ (**76**), мономерное звено которого состоит из четырех атомов Mn, связанных ацетатными мостиками.⁹⁸



Увеличение числа атомов металла в звене до четырех приводит к тому, что они располагаются в виде искаженной неплоской Y-образной структуры. Неплоское строение

металлоостова, а также уменьшение числа нейтральных молекул в полимерном звене приводят к образованию трехмерной структуры (в отличие от слоистой структуры комплексов **74** и **75**), в которой между высокоспиновыми атомами марганца(II) реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия.

Трехмерный ацетат марганца $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_n$ (**77**), не содержащий нейтральных молекул, был получен обезвоживанием $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле под давлением при температуре 150°C .⁹⁹ В полимере **77** формируется 3D-система из трехъядерных фрагментов, в которых координационное число одного из атомов марганца достигает значения 7 (рис. 2,а).

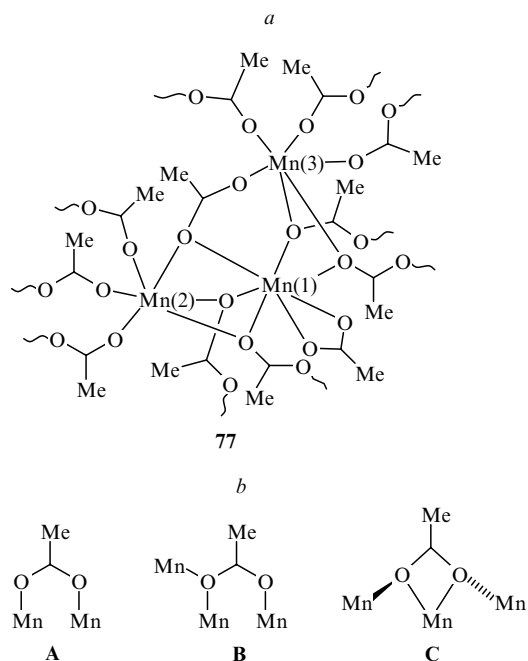
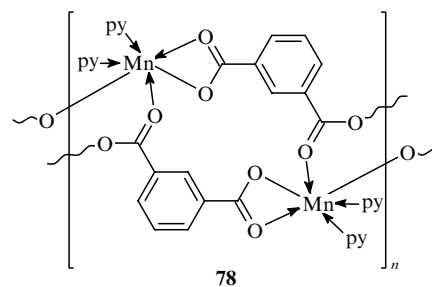


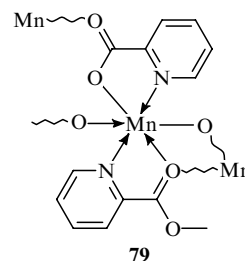
Рис. 2. Строение фрагмента полимера **77** (а) и типы координации мостиковых карбоксилатных групп в нем (b).

На примере комплекса **77** можно наблюдать разнообразие типов координации карбоксилатных групп (рис. 2, b). Кроме того, в структуре хорошо прослеживается зависимость межатомного расстояния $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ от типа мостиковых групп. Так, если расстояние между атомами $\text{Mn}(1)$ и $\text{Mn}(2)$, связанными тремя одноатомными карбоксилатными мостиками, составляет $3.202 \text{ \AA}$, то расстояние между атомами $\text{Mn}(1)$ и $\text{Mn}(3)$, связанными двумя одноатомными и одним трехатомным карбоксилатными мостиками, увеличивается до $3.373 \text{ \AA}$. Расстояния $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ между атомами металла, связанными двумя трехатомными и одним одноатомным карбоксилатными мостиками, увеличиваются до 3.816 и $3.887 \text{ \AA}$. При температуре ниже 15 K соединение **77** находится в антиферромагнитном упорядоченном состоянии.

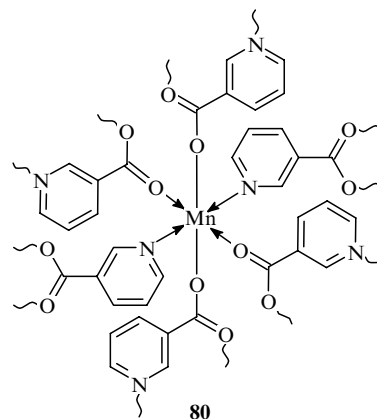
Использование поликарбоновых кислот способствует формированию полимерных карбоксилатных комплексов, при этом важную роль играет расположение карбоксильных групп в молекуле кислоты. Так, при взаимодействии хлорида марганца с изофталевой кислотой $m\text{-(HOOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ в присутствии пиридина в водно-метанольном растворе образуется линейный полимер $[\text{Mn}\{m\text{-(OOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{py})_2]_n$ (**78**), в котором мономерным звеном является биядерный фрагмент.¹⁰⁰



Наличие в молекуле карбоновой кислоты других функциональных групп также инициирует образование полимерных структур, причем строение полимера зависит от геометрических особенностей лиганда. Так, строение изомеров пиридинкарбоновой кислоты определяет тип образующегося карбоксилатного комплекса. Например, при взаимодействии $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с α -пиколиновой кислотой в водно-метанольном растворе при 145°C ⁸ образуется полимерный комплекс $[\text{Mn}(2\text{-OOCCH}_4\text{N})_2]_n$ (**79**), не содержащий молекул воды и имеющий слоистую полимерную структуру.¹⁰²

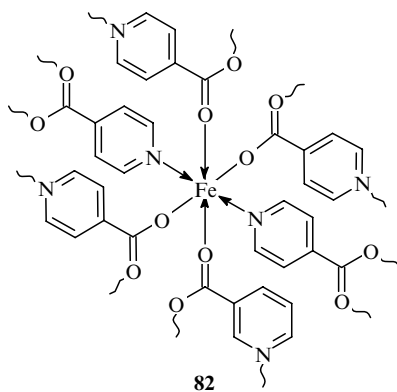
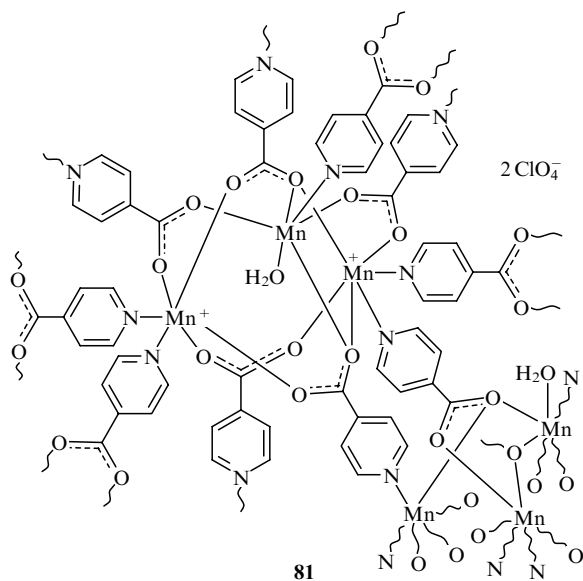


В случае β -пиколиновой кислоты образуется полимерный комплекс $[\text{Mn}(3\text{-OOCCH}_4\text{N})_2]_n$ (**80**) с 3D-структурой.^{100, 103}



Реакция перхлората марганца(II) с γ -пиколиновой кислотой в водно-этанольном растворе приводит к образованию трехмерного ионного полимера $[\text{Mn}_6(4\text{-OOCCH}_4\text{N})_{10} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**81**),¹⁰⁴ в то время как перхлорат железа взаимодействует с γ -пиколиновой кислотой с образованием 3D-полимера другого состава $[\text{Fe}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCOO}_2)_2]_n$ (**82**).¹⁰⁵

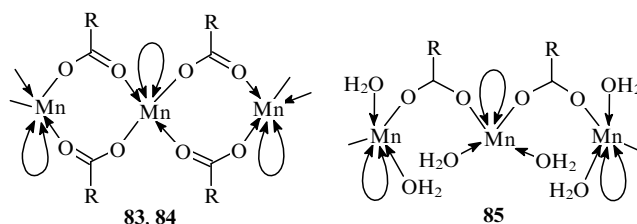
§ Проведение этой реакции при комнатной температуре приводит к образованию моноядерного комплекса $[\text{Mn}(\eta^2\text{-2-OOCCH}_4\text{N})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$.¹⁰¹



Для направленного синтеза полимерных карбоксилатных комплексов различной размерности применяют полифункциональные лиганды разной дентатности и различного геометрического строения (например, линейные или угловые бидентатные, плоские или пирамидальные тридентатные, плоские или тетраэдрические тетрадентатные лиганды).[¶] При этом важно соблюдать определенное соотношение между такими лигандами и металлоцентрами, поскольку введение избытка этих лигандов легко приводит к формированию моно- и биядерных соединений.

При взаимодействии $\text{Mn}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2$ и 1,10-фенантролина, взятых в соотношении 1:1, образуется комплекс $[\text{Mn}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2(1,10\text{-phen})]_n$ (**83**), представляющий собой бесконечную цепочку, в которой соседние атомы марганца связаны между собой двумя карбоксилатными группами.^{69, 107} Аналогичный линейный полимер $[\text{Mn}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2(2,2'\text{-bipy})]_n$ (**84**) был получен в результате взаимодействия *m*-хлорбензоата марганца с бипиридилом.⁴⁸

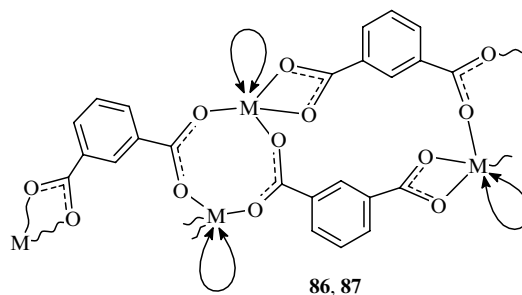
Использование в реакции с 1,10-фенантролином вместо соли монокарбоновой кислоты соли дикарбоновой кислоты, например фталата марганца, также приводит к формированию линейного полимера $[\text{Mn}(o\text{-(OOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4)(1,10\text{-phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**85**), но атомы марганца в нем связаны только одной мостиковой карбоксилатной группой.¹⁰⁸



— L = 1,10-phen (**83**, **85**), 2,2'-bipy (**84**);

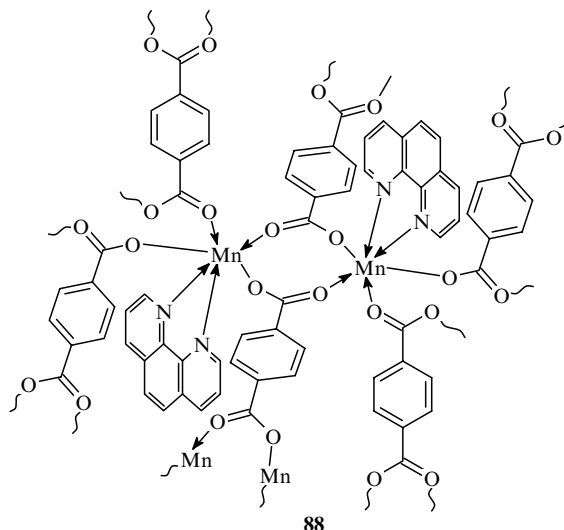
R = CH_2Cl (**83**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}m$ (**84**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO-}o$ (**85**).

При взаимодействии комплексов $\text{Mn}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Fe}(1,10\text{-phen})_2\text{Cl}_2$ с солями изофталевой кислоты образуются соответствующие спиралеобразные полимерные структуры $[\text{Mn}(m\text{-(OOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4)(2,2'\text{-bipy})]_n$ (**86**) и $[\text{Fe}(m\text{-(OOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4) \cdot (1,10\text{-phen})_2]_n$ (**87**) за счет координации второй карбоксилатной группы аниона кислоты и стэкинг-взаимодействия ароматических колец.^{109, 110}



M = Mn (**86**), Fe (**87**); — 2,2'-bipy (**86**), 1,10-phen (**87**).

Дианион терефталевой кислоты, образующийся при гидролизе 1,4-дицианобензола, при взаимодействии с хлоридом марганца и 1,10-фенантролином также дает полимер $[\text{Mn}(p\text{-(OOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4)(1,10\text{-phen})]_n$ (**88**), в котором этот дианион связывает сразу четыре атома марганца.¹¹¹



Таким образом, изменяя структуру карбоксилатного лиганда (его дентатность, функциональность и геометрию), можно получать различные *n*-мерные системы. Как правило, парамагнитные центры в таких полимерах находятся в высокоспиновом состоянии, а доминирующие обменные взаимодействия между ними являются антиферромагнитными.

[¶] Примеры карбоксилатных комплексов 3d-металлов рассмотрены в обзоре¹⁰⁶.

V. Смешанно-валентные комплексы с атомами марганца(II) и железа(II)

Карбоксилатные комплексы двухвалентных марганца и железа весьма склонны к окислению с образованием соединений трехвалентных Mn и Fe. В случае полиядерных соединений такие процессы, как правило, протекают через стадию образования смешанно-валентных систем, которые зачастую оказываются весьма устойчивыми. Такие соединения, содержащие высокоспиновые металлоцентры, представляют несомненный интерес, поскольку даже при наличии в комплексе атомов металла одного сорта молекулы оказываются гетероспиновыми.

Образование смешанно-валентных биядерных систем обычно является результатом окисления комплексов M(II). Дозированное окисление биядерных комплексов железа и марганца, например комплексов **14** и **16**, приводит к окислению одного из двух атомов металла с образованием комплексов $[M_2(\mu-O)(\mu-OOCR)_2(Me_3tacn)_2]ClO_4$ (M = Fe, R = Me (**89**); M = Mn, R = Bu^t (**90**)).^{41, 43} При окислении кислородом воздуха биядерного комплекса железа **17** также образуется смешанно-валентный комплекс $[Fe_2(\mu-O)(\mu-OCCPh)_2.(Me_3tacn)_2]BPh_4$ зеленого цвета, дальнейшее окисление которого H₂O₂ приводит к устойчивому оранжевому комплексу трехвалентного железа $[Fe_2(\mu-O)(\mu-OCCPh)_2(Me_3tacn)_2].(BPh_4)_2$.⁴⁴

Смешанно-валентные системы можно получать также исходя из простых солей марганца(II) и железа(II). Например, взаимодействие 2,6-бис{бис[(1-метилимидазол-2-ил)метил]аминометил}-4-метилфенола (Hbimp) с ацетатом натрия и перхлоратом марганца(II) или железа(II) в метаноле приводит к образованию димеров $[M^{II}M^{III}(bimp)(OOCR)].(ClO_4)_2$ (M = Mn, Fe).^{112, 113}

При одноэлектронном окислении биядерных комплексов железа(II) **26** и **34** солями $[FeCp_2]PF_6$ и $AgCF_3SO_3$, соответственно были получены смешанно-валентные катионные комплексы $[Fe_2(\mu-OOCR)_4(py)_2]PF_6$ (**93**) и $[Fe_2(\mu-OOCR)_4.(4-Bu^tC_5H_4N)_2]CF_3SO_3$ (**94**) со структурой «фонарика» (схема 3).^{114, 115} Окисление соединений **26** и **34** кислородом воздуха приводит к образованию комплексов $[Fe_2(\mu-OH)_2.(\mu-OOCR)_2(OOCR)_2L_2]$ (L = py (**95**), 4-Bu^tC₅H₄N (**96**), схема 3), в которых наблюдаются перестройка лигандного

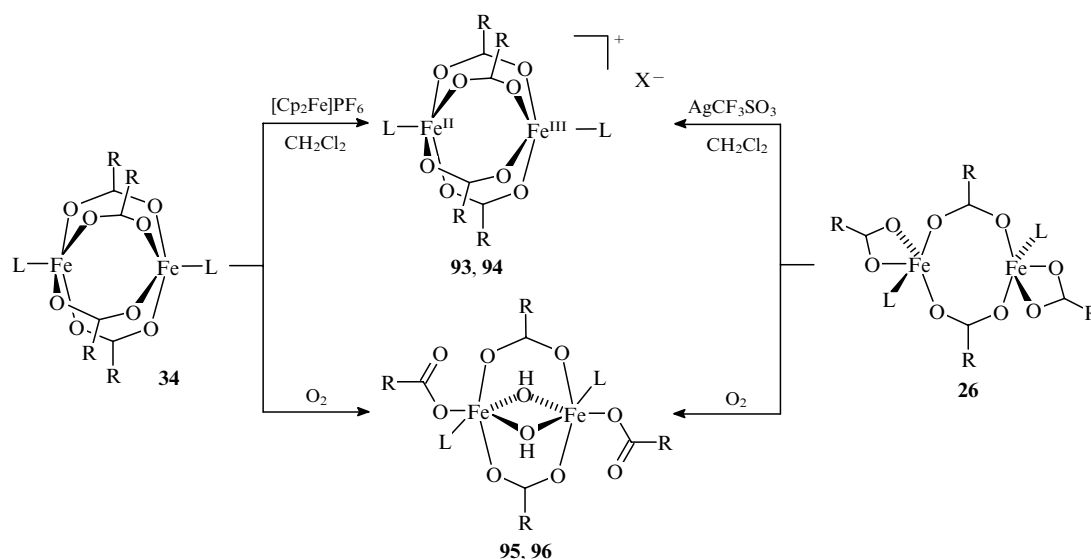
окружения атомов железа(III) и увеличение их координационного числа до 6.

Оксокарбоксилатные треугольные комплексы $[M_3(\mu_3-O).(\mu-OOCR)_6L_3]^{n+}$ с атомами марганца и железа хорошо изучены методом магнетохимии.^{116–119} Эти соединения играют важную роль в бионеорганических системах, поскольку их можно рассматривать как модели активных частей металлопротеинов и как структурные модели центров, содержащих кислород в фотосистеме II.^{120–122} Нейтральные (*n* = 0) смешанно-валентные оксокарбоксилатные трехъядерные комплексы железа и марганца M(II) и M(III) немногочисленны. Они привлекают внимание исследователей как гетероспиновые объекты с широкими возможностями выщелачивания металлоцентра.^{7, 123}

Железосодержащие смешанно-валентные трехъядерные комплексы получают либо прямым взаимодействием железного порошка с кислотой (синтез $[Fe_3O(OOCBu^t)_6.(HOOCBu^t)_3]$),¹²⁴ либо реакцией неорганических солей с кислотами (синтез $[Fe_3O(OOCCl)_6(H_2O)_3]$).¹²⁵ Терминальные лиганды в таких системах способны замещаться на различные N-донорные молекулы, например на пиридин. Таким путем из $[Fe_3O(OOCBu^t)_6(HOOCBu^t)_3]$ был получен оксокомплекс $[Fe_3O(OOCBu^t)_6(py)_3]$.¹²⁴

При получении нейтральных смешанно-валентных трехъядерных оксокарбоксилатов марганца в качестве исходного реагента обычно используют ацетат марганца. Окисление раствора $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ перманганатом тетрабутиламмония в смеси ледяной уксусной кислоты и пиридина дает комплекс $[Mn_3O(OAc)_6(py)_3]$,¹¹⁹ а окисление в присутствии бензойной кислоты в смеси этанола и пиридина приводит к замещению ацетатных групп с образованием смешанно-валентного комплекса $[Mn_3O(OOCPh)_6(py)_2.(H_2O)]$.¹¹⁹ Обработка последнего ацетонитрильным раствором 2,2'-бипиридил-3,3'-дикарбоновой кислоты и триэтиламиноом позволяет получить трехъядерный комплекс $[Mn_3O(OOCPh)_6(py)_3]$ аналогичного строения, но уже с тремя терминальными молекулами пиридина.¹²⁶

Для синтеза трехъядерных комплексов можно использовать и более сложные исходные реагенты. Так, деструкция двенадцатиядерного комплекса $[Mn_8^{III}Mn_4^{IV}O_{12}(OAc)_{16}.(H_2O)_4] \cdot 2HOAc \cdot 4H_2O$ в трихлор- или трифторуксусной кислоте сопровождается частичным восстановлением ато-



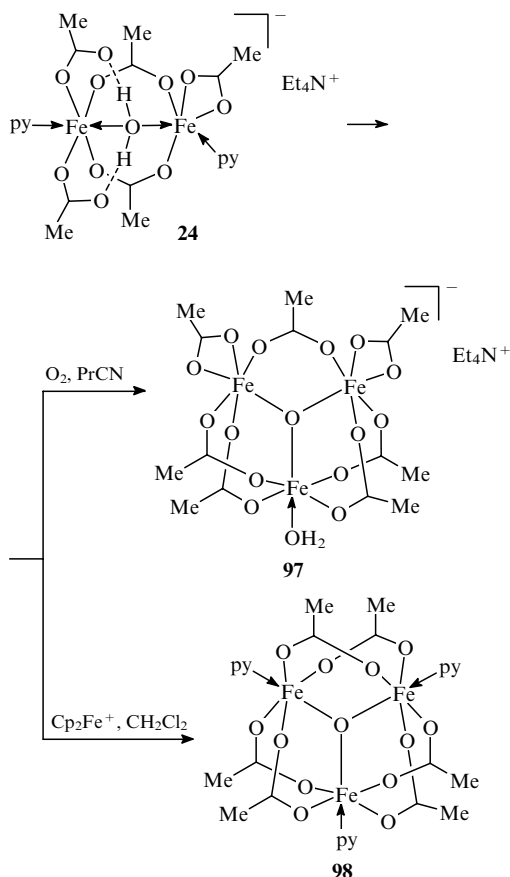
R = 2,6-(4-MeC₆H₄)₂C₆H₃;

L = py (**26**, **93**, **95**), 4-Bu^tC₅H₄N (**34**, **94**, **96**).

Схема 3

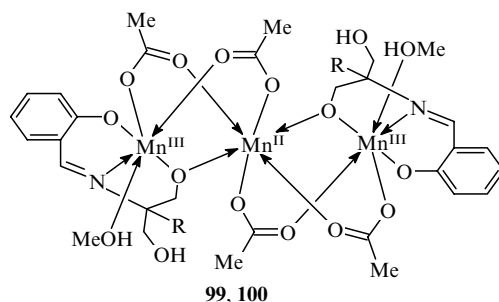
мов марганца и образованием смешанно-валентного комплекса $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCR})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{R} = \text{CCl}_3$ или CF_3).^{127, 128}

Другой тип трехъядерных систем — несимметричный треугольный оксокарбоксилат $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{OH})_2]$ (**97**) — был получен при действии кислорода воздуха на комплекс $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{py})_4(\text{OAc})_3]$ (**24**).¹²⁹ При этом отмечается, что окисление соединения **24** ферроценил-катионом ведет к образованию симметричного смешанно-валентного $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$ (**98**).



Трехъядерные линейные комплексы общей формулы $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{L}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{Solv})_2]$ (**99**: H_2L — 1,3-дигидрокси-2-метил-2-(салицилиденамино)пропан, **100**: H_2L — трис(гидроксиметил)(салицилиденамино)метан; $\text{Solv} = \text{MeOH}$, H_2O) были получены взаимодействием метанольного раствора салицилальдегида и 2-амино-2-метилпропан-1,3-диола (или трис(гидроксиметил)аминометана) с ацетатом марганца.¹³⁰ В полученных комплексах атом марганца(II) занимает центральное положение, при этом угол $\text{Mn}(\text{III}) - \text{Mn}(\text{II}) - \text{Mn}(\text{III})$ строго равен 180° . Координированные молекулы метанола в комплексах **99** и **100** являются лабильными и могут быть замещены на другие донорные лиганды, например на H_2O или 2-пиридон.

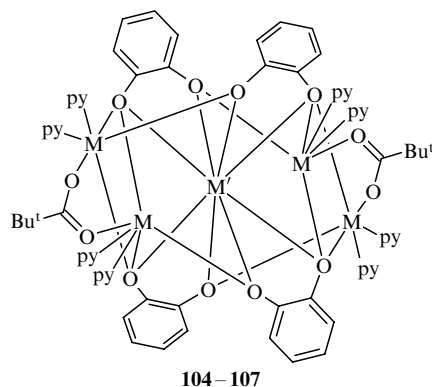
Смешанно-валентные четырехъядерные комплексы с металлоостовом в виде «бабочки» на сегодняшний день известны только для марганца. Соотношение двух- и трехвалентных атомов металла в таких комплексах может быть



$\text{R} = \text{Me}$ (**99**), CH_2OH (**100**).

равно 1:1, как в комплексе $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_6 \cdot (2,2'\text{-bipy})_2]$ (**101**), или 1:3, как в соединениях $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{III}} \cdot (\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{X-2})_7(2,2'\text{-bipy})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**102**), Br (**103**)).^{131, 132} Комплекс **101** образуется при взаимодействии трехъядерного комплекса $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$ с 2,2'-бипиридилем в ацетонитриле, а соединения **102**, **103** получаются в результате реакции комплексов $[\text{Mn}_3^{\text{II,III}}\text{O}(\mu\text{-OOCCH}_2\text{X-2})_6(\text{py})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) с 2,2'-бипиридилем в CH_2Cl_2 . Атомы металла в комплексах **101–103** расположены в виде «бабочки», при этом в соединении **101** в «крыльях» находятся двухвалентные атомы марганца, тогда как в комплексах **102** и **103** в «крыльях» располагаются один атом $\text{Mn}(\text{II})$ и один атом $\text{Mn}(\text{III})$.

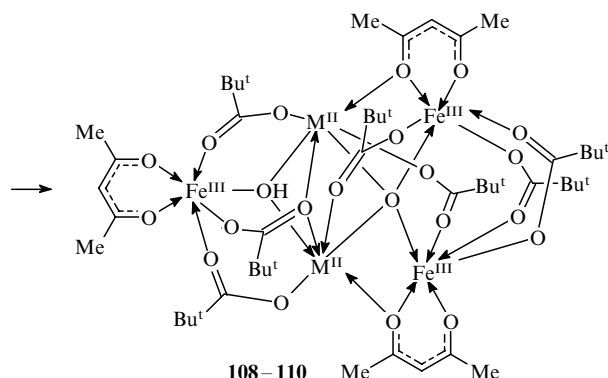
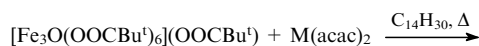
Пентаядерные смешанно-валентные комплексы $[\text{M}_5(\text{OOCBu}^t)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-o})_4(\text{py})_8]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**104**), Fe (**105**)) образуются в реакциях пивалатов и хлоридов металлов с тетрабутиламмонийной солью пирокатехина, $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-o})$, в пиридине.¹³³ Они были выделены в виде солей с внешнесферными анионами Cl^- , Br^- , PF_6^- . Единственный трехвалентный атом металла находится в центральном положении и может быть заменен на другой металл. Так, частичная замена MnCl_2 на FeCl_3 в исходных реагентах ($\text{Mn}:\text{Fe} = 4:1$) приводит к гетерометаллическому комплексу $[\text{Mn}_4\text{Fe}(\text{OOCBu}^t)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-o})_4(\text{py})_8]\text{Cl}$ (**106**). Аналогичным образом был получен гетерометаллический комплекс $[\text{Mn}_4\text{Tb}(\text{OOCBu}^t)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-o})_4(\text{py})_8]\text{NO}_3$ (**107**).¹³⁴



104: $\text{M} = \text{M}' = \text{Mn}$; **105**: $\text{M} = \text{M}' = \text{Fe}$;

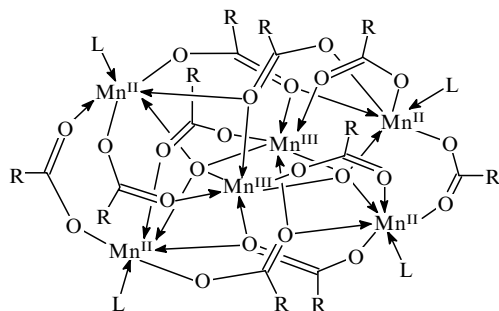
106: $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{M}' = \text{Fe}$; **107**: $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{M}' = \text{Tb}$.

Пентаядерные комплексы состава $[\text{Fe}_3\text{M}_2(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH}) \cdot (\mu_3\text{-OOCBu}^t)(\mu_2\text{-OOCBu}^t)_6(\mu, \eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-acac})]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**108**), Co (**109**), Ni (**110**)) образуются при кипячении соединений $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCBu}^t)_6](\text{OOCBu}^t)$ и $\text{M}(\text{acac})_2$ в тетрадекане.¹³⁵



M = Mn (108), Co (109), Ni (110).

В отличие от карбоксилатов железа(II), легко окисляющихся на воздухе с образованием трехвалентных производных, карбоксилаты марганца(II) при окислении дают устойчивые смешанно-валентные шестиядерные комплексы $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCR})_{10}\text{L}_4]$ (111–117) с металлоостовом $\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_2$, окруженным шестью μ_2 -мостиковыми, четырьмя μ_3 -мостиковыми карбоксилатными группами и четырьмя N- или O-донорными терминальными монодентатными лигандами.^{16, 136–141} В этих комплексах четыре атома марганца(II) занимают периферийные позиции.



111–117

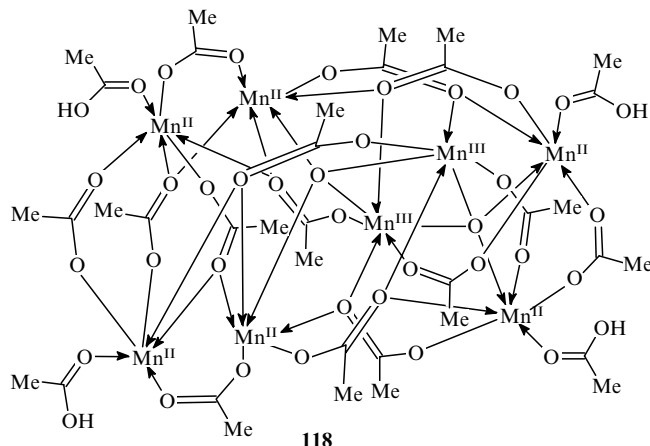
111: R = Me, L = py; 112: R = Ph, L = py; 113: R = Ph; L = 1/2 py, 1/2 MeCN; 114: R = Bu^t, L = HO₂CBu^t; 115: R = Bu^t,

L = py; 116: R = Bu^t, L = THF; 117: R = Bu^t, L =

Методы синтеза таких комплексов весьма разнообразны. Например, комплекс 114 получается при кипячении $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4-6$) с избытком пивалиновой кислоты в диоксане, а соединение 115 — при взаимодействии комплекса 114 и пиридина в хлороформе, в результате которого происходит замещение терминальных молекул пивалиновой кислоты на молекулы пиридина. Комплекс 116 образуется при перекристаллизации из раствора в ТГФ продукта окисления реакционной смеси $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaOOCBu^t в метаноле или при окислении комплекса $[\text{Mn}_3(\text{OOCBu}^t)_6(\text{HOOCBu}^t)_3]$ (47) в ТГФ.

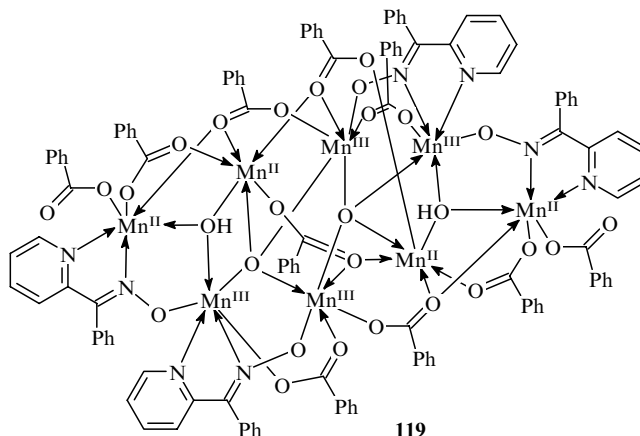
Из числа восьмиядерных комплексов следует отметить соединения $[\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t)_{14} \cdot (\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_4]$ (118) и $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OOCPh})_{10}(\text{L})_4]$ (119, L — 2-пиридил(фенил)кетоксим).^{142, 143} В комплексе 118, полученном при восстановлении двенадцатиядерного кластера $[\text{Mn}_8^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (120) 2,6-ди(гидроксиметил)пиридином, можно выделить металлофрагмент $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})_2]^{10+}$, аналогичный металлофрагменту, присутствующему в соединениях 111–117.

«Наращивание» металлоостова $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})_2$ проходит посредством взаимодействия двух соседних мостиковых карбоксилатных лигандов с двумя атомами Mn(II).



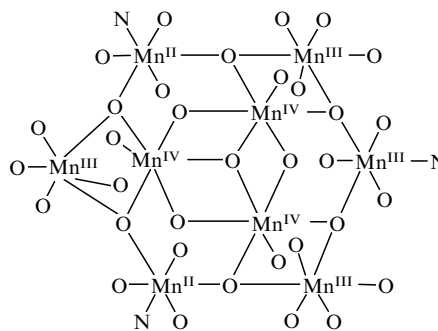
118

В комплексе 119, который был выделен при окислении $\text{Mn}(\text{OOCPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перманганатом тетрабутиламмония в присутствии 2-пиридил(фенил)кетоксима, также имеется металлофрагмент $[\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})_2]^{12+}$, но с четырьмя атомами Mn(III) и двумя Mn(II). Здесь наращивание металлоостова двумя атомами Mn(II) происходит с противоположных сторон металлофрагмента.



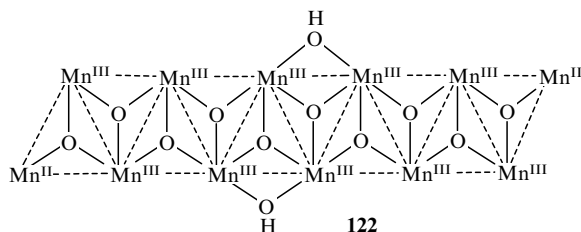
119

В отличие от производных железа, для марганца известны смешанно-валентные структуры, содержащие одновременно ионы двух-, трех- и четырехвалентного марганца. Например, обработка смешанно-валентного ацетатного комплекса $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$ 1,1,1-трис(гидроксиметил)этаном (H_3L) приводит к образованию девятиядерного комплекса $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_7(\text{OAc})_{11}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (121).¹⁴⁴

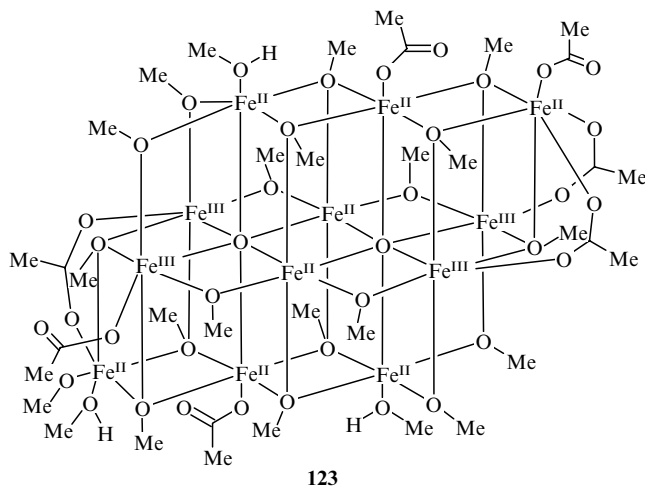


121

При взаимодействии аналогичного трифенилацетатного комплекса $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\text{OOCPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ с 1,1,1-трис(гидроксиметил)этаном образуется уже двенадцати-ядерный комплекс $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_{10}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OOCPh})_{12}(\text{L})_4(\text{py})_2]$ (**122**), металлоостов которого состоит из десяти треугольных фрагментов $\{\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})\}$, имеющих девять общих сторон.¹⁴⁵ В этой системе атомы Mn(II) занимают периферийные позиции.



Двенадцати-ядерный комплекс $[\text{Fe}_8^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{OMe})_{18}.\text{(OAc)}_6(\text{MeOH})_{4.67}]$ (**123**) образуется при контролируемом окислении метанольного раствора ацетата железа и метоксида лития.¹⁴⁶ В этом соединении шесть двух- и четыре трехвалентных атома железа связаны двумя μ_6 -оксо-мостиками.



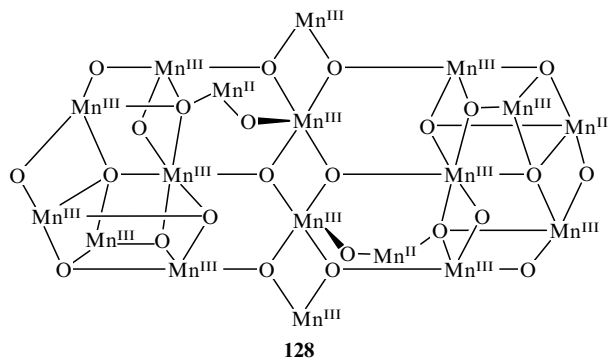
Если вместо ацетата железа взять смесь $\text{FeCl}_2 - \text{ClCH}_2\text{COOH}$, то при ее взаимодействии с LiOMe и кислородом воздуха образуется аналогичный двенадцати-ядерный комплекс, но с частично замещенной на атом хлора карбоксилатной группой: $[\text{Fe}_8^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{OMe})_{18}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_{5.3}.\text{Cl}_{0.7}(\text{MeOH})_4]$ (**124**).¹⁴⁷ При более глубоком окислении реак-

ционной смеси образуется комплекс железа(III) циклического строения $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{OOCCH}_2\text{Cl})]_{10}$, известный как молекулярное «железное кольцо».¹⁴⁷

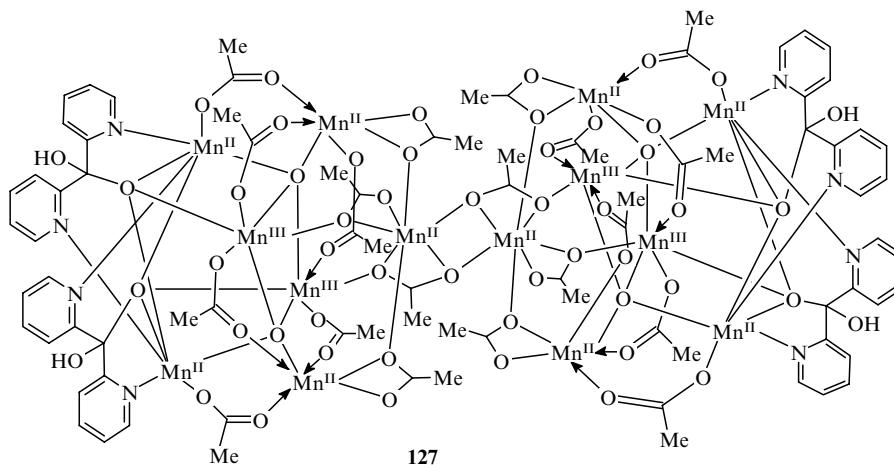
Взаимодействие двенадцати-ядерных комплексов марганца с восстановителями не всегда ведет к их деструкции. Например, одноэлектронное восстановление комплекса $[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{OOCR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$) иодидом тетрафенилфосфония приводит к образованию соответствующих ионных молекулярных магнетиков $[\text{PPh}_4][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{OOCR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ($\text{R} = \text{Et}$, $x = 4$ (**125**), $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, $x = 2$ (**126**)), в которых лишь один атом марганца находится в степени окисления 2+ (см.^{9, 148}).

Как было уже отмечено, использование полифункциональных лигандов в реакциях с карбоксилатами металлов увеличивает вероятность образования полиядерных комплексов. Так, продуктом реакции ацетата марганца с ди(2-пиридил)кетонем, способным при координации с ионами металла существовать в виде *gem*-диола, в ацетонитриле на воздухе является четырнадцати-ядерный карбоксилатный комплекс $[\text{Mn}_{10}^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OAc})_{20}(\text{HL})_4]$ (**127**, $\text{H}_2\text{L} = (2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OH})_2$).¹⁴³

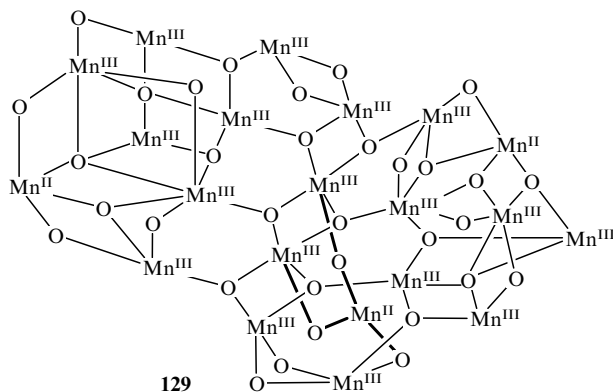
Реакция двух комплексов треугольного строения $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ и $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$ с 2-(гидроксипиридин)ом (HL) в ацетонитриле ведет к образованию полиядерного ионного комплекса $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_{16}^{\text{III}}\text{O}_{14}(\text{OAc})_{18}\text{L}_4.\text{(HL)}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**128**), в котором линейный фрагмент $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6]$ связан с двумя семиядерными фрагментами $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_9]$.¹⁴⁹



При взаимодействии $[\text{Mn}_{10}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_8\text{L}_8](\text{ClO}_4)_4$ (HL — 2-(гидроксиметил)пиридин) и $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3] \cdot \text{ClO}_4$ в MeCN образуется комплекс $[\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{Mn}_{18}^{\text{III}}\text{O}_{14}(\text{OH})_2.\text{(OAc)}_{16}\text{L}_8(\text{pic})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ (**129**, Нрис — α -пиколиновая кислота).¹⁵⁰ Следует отметить, что частичное восстановление атомов марганца происходит за счет окисления анионов 2-(гидроксиметил)пиридина с образованием аниона α -пико-



линовой кислоты. Таким образом, используя в качестве исходных соединений комплексы марганца(III), можно получить смешанно-валентный комплекс с металлоостовом $[\text{Mn}_{21}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu\text{-O})_{16}]$, в котором линейный фрагмент $[\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_6]$ окружен двумя восьмиядерными фрагментами $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_{12}]$ и одним моноядерным $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_3]$ (обозначен жирными линиями).



При перекристаллизации комплекса $[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_{12} \cdot (\text{OOCCH}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**120**), который может быть получен окислением ацетата марганца(II) перманганатом калия при добавлении $\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{COOH}$, из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeNO}_2$ формируется комплекс $[\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{Mn}_{26}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{OOCCH}_2\text{Bu}^t)_{32} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeNO}_2)_4]$.^{151, 152} Это соединение имеет практически линейный остов $[\text{Mn}_4\text{O}_6]$, который закреплен между двумя фрагментами $[\text{Mn}_{13}\text{O}_9(\text{OH})_4]$. Для него, так же как и для немногочисленных полиядерных комплексов **64**, **121**, **122**, **125**, **126**, **128** и **129**, наблюдаются квантовое туннелирование намагниченности (QTM, Quantum Tunneling of Magnetisation), существование которого возможно для полиядерных систем с множественными состояниями различной мультиплетности, и петли гистерезиса при низких температурах, что позволяет отнести эти соединения к уникальному классу молекулярных магнетиков (SMMs, Single Molecular Magnets).^{8, 9, 153} Следует отметить, что комплексы, содержащие от восьми и более атомов металла, являются единичными представителями такого рода карбоксилатных систем, они по-своему уникальны и не имеют аналогов среди карбоксилатных комплексов других переходных металлов.

VI. Заключение

В заключение следует отметить широчайшее многообразие структур рассмотренных карбоксилатов Mn(II) и Fe(II): от довольно простых биядерных комплексов до сложнейшего 30-ядерного гетероспинового соединения. Несомненно, эти соединения, обладающие уникальными магнитными свойствами, о которых нужно говорить отдельно, являются ценнейшими блоками для создания в недалеком будущем молекулярных электронных устройств. Уже сейчас намечены первые синтетические стратегии направленного получения высокоспиновых двух- и трехядерных систем с определенной структурой и магнитными свойствами. Однако очевидно, что подходы к направленному синтезу более сложных и, вероятно, более интересных в плане молекулярного магнетизма структур еще предстоит разработать.

Авторы благодарны за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты №№ 04-03-32880, 04-03-32883, 05-03-32767), Отделению химии и наук о материалах Российской академии наук (целевая программа фундаментальных исследований «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»), Президиуму Российской академии наук (проект

«Молекулярный дизайн магнитноактивных веществ и материалов (молекулярных магнетиков)», INTAS (грант 03-51-4532).

Литература

1. B.C.G.Soderberg. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1085 (2004)
2. O.Kahn. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 647 (2000)
3. В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **68**, 3812 (1999)
4. M.Verdaguer. *Polyhedron*, **20**, 1115 (2001)
5. J.S.Miller, A.J.Epstein. *MRS Bull.*, 21 (2000)
6. R.Celenligil-Cetin, R.J.Staples, P.Stavropoulos. *Inorg. Chem.*, **39**, 5838 (2000)
7. S.P.Palii, D.E.Richardson, M.L.Hansen, B.B.Iversen, F.K.Larsen, L.Singerean, G.A.Timko, N.V.Gerbeleu, K.R.Jennings, J.R.Eyler. *Inorg. Chim. Acta*, **319**, 23 (2001)
8. G.-Q.Bian, T.Kuroda-Sowa, H.Konaka, M.Hatano, M.Maekawa, M.Munakata, H.Miyasaka, M.Yamashita. *Inorg. Chem.*, **43**, 4790 (2004)
9. T.Kuroda-Sowa, T.Nogami, H.Konaka, M.Maekawa, M.Munakata, H.Miyasaka, M.Yamashita. *Polyhedron*, **22**, 1795 (2003)
10. J.-Y.Li, H.Xu, J.-Z.Zou, Z.Xu, X.-Z.You, K.-P.Yu. *Polyhedron*, **15**, 3325 (1996)
11. S.Kanegawa, S.Karasawa, M.Nakano, N.Koga. *Chem. Commun.*, 1750 (2004)
12. R.Tiron, W.Wernsdorfer, D.Foguet-Albiol, N.Aliaga-Alcalde, G.Cristou. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 227203 (2003)
13. А.Е.Малков, И.Г.Фомина, А.А.Сидоров, Г.Г.Александров, В.Н.Икорский, В.М.Новоторцев, И.Л.Еременко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 489 (2003)
14. Т.Б.Михайлова, Е.В.Пахмутова, А.Е.Малков, И.Ф.Голованева, А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Г.Г.Александров, В.Н.Икорский, В.М.Новоторцев, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1994 (2003)
15. И.Г.Фомина, А.А.Сидоров, Г.Г.Александров, Т.Б.Михайлова, Е.В.Пахмутова, В.М.Новоторцев, В.Н.Икорский, И.Л.Еременко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1422 (2004)
16. P.Christian, G.Rajaraman, A.Harrison, M.Helliwell, J.J.W.McDouall, J.Rafty, R.E.P.Winpenny. *Dalton Trans.*, 2550 (2004)
17. B.Singh, J.R.Long, G.C.Papaefthymiou, P.Stavropoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5824 (1996)
18. T.Nagata, J.Mizukami. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2825 (1995)
19. Y.Ikawa, T.Nagata, K.Maruyama. *Chem. Lett.*, 1049 (1993)
20. N.N.Gerasimchuk, A.Gerges, T.Clifford, A.Danby, K.Bowman-James. *Inorg. Chem.*, **38**, 5633 (1999)
21. T.Aono, H.Wada, M.Yonemura, M.Ohba, H.Okawa, D.E.Fenton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1527 (1997)
22. Y.Dong, S.Ménage, B.A.Brennan, T.E.Elgreg, H.G.Jang, L.L.Pearce, L.Que Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1851 (1993)
23. H.Sugimoto, T.Nagayama, S.Maruyama, S.Fujinami, Y.Yasuda, M.Suzuki, A.Uehara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2267 (1998)
24. B.-H.Ye, T.Mak, I.D.Williams, X.-Y.Li. *Chem. Commun.*, 1813 (1997)
25. D.Coucouvani, R.A.Reynolds III, W.R.Dunham. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7570 (1995)
26. D.Lee, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12153 (1998)
27. E.I.Solomon. *Inorg. Chem.*, **40**, 3656 (2001)
28. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев. *Успехи химии*, **72**, 1123 (2003)
29. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1996
30. *Magnetism: A Supramolecular Function*. (Ed. O.Kahn). Kluwer Academic, Dordrecht, 1996
31. X.-M.Chen, Y.-X.Tong, Z.-T.Xu, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4001 (1995)
32. S.Sain, T.K.Maji, G.Mostafa, T.-H.Lu, N.R.Chaudhuri. *Inorg. Chim. Acta*, **351**, 12 (2003)

33. C.Hureau, S.Blanchard, M.Nierlich, G.Blain, E.Riviere, J.-J.Girerd, E.Anxolabehere-Mallart, G.Blondin. *Inorg. Chem.*, **43**, 4415 (2004)
34. J.H.Satcher Jr., A.L.Balch, M.M.Olmstead, M.W.Droege. *Inorg. Chem.*, **35**, 1749 (1996)
35. Y.Gultneh, A.Farooq, S.Liu, K.D.Karlin, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **31**, 3607 (1992)
36. H.Sakiyama, H.Tamaki, M.Kodera, N.Matsumoto, H.Okawa. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 591 (1993)
37. C.Higuchi, H.Sakiyama, H.Okawa, D.E.Fenton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4015 (1995)
38. H.Sakiyama, A.Sugawara, M.Sakamoto, K.Unoura, K.Inoue, M.Yamasaki. *Inorg. Chim. Acta*, **310**, 163 (2000)
39. L.Dubois, D.-F.Xiang, X.-S.Tan, J.Pecaut, P.Jones, S.Baudron, L.L.Pape, J.-M.Latour, C.Baffert, S.Chardon-Noblat, M.-N.Collomb, A.Deronzier. *Inorg. Chem.*, **42**, 750 (2003)
40. S.Blanchard, G.Blondin, E.Riviere, M.Nierlich, J.-J.Girerd. *Inorg. Chem.*, **42**, 4568 (2003)
41. P.Chaudhuri, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 778 (1985)
42. U.Bossek, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss. *Inorg. Chim. Acta*, **165**, 123 (1989)
43. U.Bossek, H.Hummel, T.Weyhermüller, K.Wieghardt, S.Russel, L.van der Wolf, U.Kolb. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 1552 (1996)
44. J.D.Cohen, S.Payne, K.S.Hagen, J.Sanders-Loehr. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2960 (1997)
45. P.Chaudhuri, J.Querbach, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 271 (1990)
46. P.Chaudhuri, H.Kuppers, K.Wieghardt, S.Gehring, W.Haas, B.Nuber, J.Weiss. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1367 (1988)
47. P.Chaudhuri, M.Winter, H.-I.Küppers, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss. *Inorg. Chem.*, **26**, 3302 (1987)
48. B.Albela, M.Corbella, J.Ribas, I.Castro, J.Sletten, H.Stoeckli-Evans. *Inorg. Chem.*, **37**, 788 (1998)
49. M.Devereux, M.McCann, M.T.Casey, M.Curran, G.Ferguson, C.Cardin, M.Convery, V.Quillet. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 771 (1995)
50. E.C.Carson, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3412 (2004)
51. M.Nakashima, H.Maruo, T.Hata, T.Tokii. *Chem. Lett.*, 1277 (1999)
52. E.V.Amel'chenkova, T.O.Denisova, S.E.Nefedov. *Mendeleev Commun.*, 103 (2004)
53. D.Lee, S.J.Lippard. *Inorg. Chem.*, **41**, 2704 (2002)
54. S.Yoon, S.J.Lippard. *Inorg. Chem.*, **42**, 8606 (2003)
55. А.А.Пасынский, Т.Ч.Идрисов, К.М.Суворова, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **2** (8), 1060 (1976)
56. В.М.Новоторцев, Ю.В.Ракитин, А.А.Пасынский, В.Т.Калинников. *Докл. АН СССР*, **240** (2), 355 (1978)
57. N.I.Kirillova, Yu.T.Struchkov, M.A.Porai-Koshits, A.A.Pasynskii, A.S.Antsyshkina, L.K.Minacheva, G.G.Sadikov, T.C.Idrisov, V.T.Kalinnikov. *Inorg. Chim. Acta*, **42**, 115 (1980)
58. А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Г.Г.Александров, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, В.Н.Икорский, М.А.Кискин, И.Л.Еременко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 460 (2004)
59. М.А.Кискин, И.Г.Фомина, Г.Г.Александров, А.А.Сидоров, V.N.Novotortsev, Y.V.Rakitin, Z.V.Dobrohotova, V.N.Ikorskii, Y.G.Shvedenkov, I.L.Eremenko, I.I.Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 89 (2005)
60. I.L.Eremenko, M.A.Kiskin, I.G.Fomina, A.A.Sidorov, G.G.Aleksandrov, V.N.Ikorskii, Yu.G.Shvedenkov, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev. *J. Cluster Sci.*, **16**, 331 (2005)
61. М.А.Голубничая, А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, Л.Т.Еременко, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1479 (1999)
62. I.L.Eremenko, S.E.Nefedov, A.A.Sidorov, M.A.Golubnichaya, P.V.Danilov, V.N.Ikorskii, Yu.G.Shvedenkov, V.M.Novotortsev, I.I.Moiseev. *Inorg. Chem.*, **38**, 3764 (1999)
63. И.Л.Еременко, С.Е.Нефедов, А.А.Сидоров, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 409 (1999)
64. М.А.Кискин. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 2005
65. R.A.Reynolds III, W.O.Yu, W.R.Dunham, D.Coucovanis. *Inorg. Chem.*, **35**, 2721 (1996)
66. M.A.Kiskin, I.G.Fomina, G.G.Aleksandrov, A.A.Sidorov, V.N.Novotortsev, Y.G.Shvedenkov, I.L.Eremenko, I.I.Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 734 (2004)
67. S.Menage, S.E.Vitols, P.Bergerat, E.Codjovi, O.Kahn, J.-J.Girerd, M.Guillot, X.Solans, T.Calvet. *Inorg. Chem.*, **30**, 2666 (1991)
68. B.-H.Ye, X.-M.Chen, F.Xue, L.-N.Ji, T.C.W.Mak. *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 1 (2000)
69. G.Fernandez, M.Corbella, J.Mahia, M.A.Maestro. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2502 (2002)
70. K.Tsuneyoshi, H.Kobayashi, H.Miyamae. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **49**, 233 (1993)
71. R.L.Rardin, P.Poganiuch, A.Bino, D.P.Goldberg, W.B.Tolman, S.Liu, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5240 (1992)
72. R.L.Rardin, A.Bino, P.Poganiuch, W.B.Tolman, S.Liu, S.J.Lippard. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **29**, 812 (1990)
73. C.J.Milios, T.C.Stamatatos, P.Kyritsis, A.Terzis, C.P.Raptopoulou, R.Vicente, A.Escuer, S.P.Perlepes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2885 (2004)
74. А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, С.С.Талисманов, Г.Г.Александров, В.М.Новоторцев, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко. *Коорд. химия*, **27**, 584 (2001)
75. М.А.Голубничая, А.А.Сидоров, И.Г.Фомина, М.О.Понина, С.М.Деомидов, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1751 (1999)
76. C.J.Milios, E.Kefalloniti, C.P.Raptopoulou, A.Terzis, A.Escuer, R.Vicente, S.P.Perlepes. *Polyhedron*, **23**, 83 (2004)
77. M.-X.Li, G.-Y.Xie, S.-L.Jin, Y.-D.Gu, M.-Q.Chen, J.Liu, Z.Xu, X.-Z.You. *Polyhedron*, **15**, 535 (1996)
78. C.Ma, W.Wang, X.Zhang, C.Chen, Q.Liu, H.Zhu, D.Liao, L.Li. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3522 (2004)
79. R.J.Lachicotte, K.S.Hagen. *Inorg. Chim. Acta*, **263**, 407 (1997)
80. A.K.Boudalis, B.Donnadieu, V.Nastopoulos, J.M.Clemente-Juan, A.Mari, Y.Sanakis, J.-P.Touchague, S.P.Perlepes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2266 (2004)
81. G.S.Papaefstathiou, S.P.Perlepes, A.Escuer, R.Vicente, M.Font-Bardia, X.Solans. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 884 (2001)
82. G.S.Papaefstathiou, A.Escuer, R.Vicente, M.Font-Bardia, X.Solans, S.P.Perlepes. *Chem. Commun.*, 2414 (2001)
83. J.-W.Liu, S.Gao, L.-H.Huo, H.Zhao, S.W.Ng. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **60**, m517 (2004)
84. P.-A.Marioni, W.Marty, H.Stoeckli-Evans, C.Whitaker. *Inorg. Chim. Acta*, **219**, 161 (1994)
85. F.R.Rochon, G.Massarweh. *Inorg. Chim. Acta*, **304**, 190 (2000)
86. Z.Olejnik, T.Lis. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **56**, 1310 (2000)
87. R.K.Barman, R.Chakrabarty, B.K.Das. *Polyhedron*, **21**, 1189 (2002)
88. M.Riou-Cavellec, C.Albinet, J.-M.Greneche, G.Ferey. *J. Mater. Chem.*, **11**, 3166 (2001)
89. L.S.Erre, G.Micera, F.Cariati, G.Ciani, A.Sironi, H.Kozlowski, J.Baranowski. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 363 (1988)
90. Ф.М.Чырагов, Ф.Н.Мусаев, Д.Г.Гамбаров, Р.М.Аббасов, Х.С.Мамедов. *Коорд. химия*, **13**, 1412 (1987)
91. А.Н.Шнулин, Г.Н.Наджафов, Х.С.Мамедов. *Журн. структ. химии*, **25**, 91 (1984)
92. X.-M.Chen, T.C.W.Mak. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 3 (1991)
93. Z.Ciunik, T.Glowiak. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2029 (1980)
94. М.А.Кискин, Г.Г.Александров, Ж.В.Доброхотова, В.М.Новоторцев, Ю.Г.Шведенков, И.Л.Еременко. *Изв. АН. Сер. хим.*, (в печати) (2006)
95. B.Singh, J.R.Long, F.F.de Biani, D.Gatteschi, P.Stavropoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7030 (1997)
96. C.-Yi.Cheng, S.-L.Wang. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 1734 (1991)
97. E.F.Bertaut, T.Q.Duc, P.Burlet, M.Thomas, J.M.Moreau. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 2234 (1974)
98. A.J.Tasiopoulos, N.C.Harden, K.A.Abboud, G.Christou. *Polyhedron*, **22**, 133 (2003)
99. J.D.Martin, R.F.Hess. *Chem. Commun.*, 2419 (1996)
100. W.Wang, C.Ma, X.Zhang, C.Chen, Q.Liu, F.Chen, D.Liao, L.Li. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2609 (2002)

101. M.G.Barandika, Z.E.Serna, M.K.Urtiaga, J.I.R.de Larramendi, M.I.Arriortua, R.Cortes. *Polyhedron*, **18**, 1311 (1999)
102. D.Huang, W.Wang, X.Zhang, C.Chen, F.Chen, Q.Lui, D.Liao, L.Li, L.Sun. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1454 (2004)
103. W.Lin, M.E.Chapman, Z.Wang, G.T.Lee. *Inorg. Chem.*, **39**, 4169 (2000)
104. W.Lin, O.R.Evans, G.T.Yee. *J. Solid State Chem.*, **152**, 152 (2000)
105. R.-G.Xiong, S.R.Wilson, W.Lin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4089 (1988)
106. B.-H.Ye, M.-L.Tong, X.-M.Chen. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 545 (2005)
107. C.-G.Zhang, J.Sun, X.-Fu.Kong, C.-X.Zhao. *J. Chem. Cryst.*, **29**, 199 (1999)
108. Y.Zhang, L.Jianmin, Z.Min, Q.Wang, X.Wu. *Chem. Lett.*, 1051 (1998)
109. M.Hu, D.Xu, D.Cheng. *J. Coord. Chem.*, **55**, 11 (2001)
110. Y.Hou, E.Shen, S.Wang, E.Wang, D.Xiao, Y.Li, L.Xu, C.Hu. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1347 (2003)
111. D.F.Sun, R.Cao, Y.C.Liang, Q.Shi, W.P.Su, M.C.Hong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 235 (2001)
112. R.M.Buchanan, K.J.Oberhausen, J.F.Richardson. *Inorg. Chem.*, **27**, 971 (1988)
113. M.S.Mashuta, R.J.Webb, J.K.McCusker, E.A.Schmitt, K.J.Oberhausen, J.F.Richardson, R.M.Buchanan, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3815 (1992)
114. D.Lee, J.L.DuBois, B.Pierce, B.Hedman, K.O.Hodgson, M.P.Hendrich, S.J.Lippard. *Inorg. Chem.*, **41**, 3172 (2002)
115. D.Lee, C.Krebs, B.H.Huynh, M.P.Hendrich, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5000 (2000)
116. M.I.Belinskii. *Mol. Phys.*, **60**, 793 (1987)
117. V.Papaefthymiou, J.J.Girzerd, I.Moura, J.-J.G.Moura, E.Münck. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4703 (1987)
118. C.J.Gomez-Garcia, E.Coronado, G.Pourroy. *J. Appl. Phys.*, **67**, 5992 (1990)
119. J.B.Vincent, H.-R.Chang, K.Folting, J.C.Huffman, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5703 (1987)
120. G.W.Brudvig, W.F.Beck, J.C.de Paula. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, **18**, 25 (1989)
121. J.E.Sarneski, H.H.Thorp, G.W.Brudvig, R.H.Crabtree, G.K.Schulte. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7255 (1990)
122. V.K.Yachandra, K.Sauer, M.P.Klein. *Chem. Rev.*, **96**, 2927 (1996)
123. R.D.Cannon, R.P.White. *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 195 (1988)
124. C.Wilson, B.B.Iversen, J.Overgaard, F.K.Larsen, G.Wu, S.P.Palii, G.A.Timco, N.V.Gerbeleu. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11370 (2000)
125. J.Overgaard, F.K.Larsen, B.Schiott, B.B.Iversen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11088 (2003)
126. Z.J.Zhong, J.-Q.Tao, H.Li, X.-Z.You, T.C.W.Mak. *Polyhedron*, **16**, 1719 (1997)
127. H.-L.Tsai, T.-Y.Jwo, C.-I.Yang, C.-S.Wur, G.-H.Lee, Y.Wang. *J. Chin. Chem. Soc.*, **50**, 1139 (2003)
128. H.Zhao, C.P.Berlinguette, J.Basca, S.E.Tichy, K.R.Dunbar. *J. Cluster Sci.*, **14**, 235 (2003)
129. R.A.Reynolds III, W.R.Dunham, D.C.Coucounanis. *Inorg. Chem.*, **37**, 1232 (1998)
130. D.P.Kessissoglou, M.L.Kirk, M.S.Lah, X.Li, C.Raptopoulou, W.E.Hatfield, V.L.Pecoraro. *Inorg. Chem.*, **31**, 5424 (1992)
131. J.B.Vincent, C.Christmas, H.R.Chang, Q.Li, P.D.W.Boyd, J.C.Huffman, D.N.Hendrickson, G.Christou. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2086 (1989)
132. B.Albela, M.S.El Fallah, J.Ribas, K.Folting, G.Christou, D.N.Hendrickson. *Inorg. Chem.*, **40**, 1037 (2001)
133. R.A.Reynolds, D.Coucounanis. *Inorg. Chem.*, **37**, 170 (1998)
134. R.A.Reynolds, D.Coucounanis. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 209 (1998)
135. О.С.Маноле, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков, Г.А.Тимко, Л.Д.Сынжерян, Н.В.Гэрбэлэу. *Коорд. химия*, **20**, 231 (1994)
136. P.Karsten, J.Strahle. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **54**, 1403 (1998)
137. A.R.Schake, J.B.Vincent, Q.Li, P.D.W.Boyd, K.Folting, J.C.Huffman, D.N.Hendrickson, G.Christou. *Inorg. Chem.*, **28**, 1915 (1989)
138. А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков, Г.А.Тимко, Н.В.Гэрбэлэу, О.С.Маноле, С.В.Гребёко. *Координац. химия*, **20**, 604 (1994)
139. M.Murrie, S.Parsons, R.E.P.Winpenny. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1423 (1998)
140. Н.В.Гэрбэлэу, А.С.Бацанов, Г.А.Тимко, Ю.Т.Стручков, К.М.Идричан, Г.А.Попович. *Докл. АН СССР*, **294**, 878 (1987)
141. P.Gerbier, D.Ruiz-Molina, J.Gomez, K.Wurst, J.Veciana. *Polyhedron*, **22**, 1951 (2003)
142. C.Boskovic, J.C.Huffman, G.Christou. *Chem. Commun.*, 2502 (2002)
143. C.J.Milio, E.Kefalloniti, C.P.Raptopoulou, A.Terzis, R.Vicente, N.Lalioti, A.Escuer, S.P.Perlepes. *Chem. Commun.*, 819 (2003)
144. E.K.Brechin, M.Soler, G.Christou, J.Davidson, D.N.Hendrickson, S.Parsons, W.Wernsdorfer. *Polyhedron*, **22**, 1771 (2003)
145. E.K.Brechin, M.Soler, G.Christou, M.Helliwell, S.J.Teate, W.Wernsdorfer. *Chem. Commun.*, 1276 (2003)
146. K.L.Taft, G.C.Papaefthymiou, S.J.Lippard. *Inorg. Chem.*, **33**, 1510 (1994)
147. A.Caneschi, A.Cornia, S.J.Lippard, G.C.Papaefthymiou, R.Sessoli. *Inorg. Chim. Acta*, **243**, 295 (1996)
148. H.J.Eppley, H.-L.Tsai, N.de Vries, K.Folting, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 301 (1995)
149. E.K.Brechin, C.Boskovic, W.Wernsdorfer, J.Yoo, A.Yamaguchi, E.C.Sanudo, T.R.Concolino, A.L.Rheingold, H.Ishimoto, D.N.Hendrickson, G.Christou. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9710 (2002)
150. E.C.Sanudo, W.Wernsdorfer, K.A.Abboud, G.Christou. *Inorg. Chem.*, **43**, 4137 (2004)
151. M.Soler, E.Rumberger, K.Folting, D.N.Hendrickson, G.Christou. *Polyhedron*, **20**, 1365 (2001)
152. M.Soler, W.Wernsdorfer, K.Folting, M.Pink, G.Christou. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2156 (2004)
153. R.Sessoli, H.Tsai, A.R.Schake, S.Wang, J.B.Vincent, D.Gatteschi, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1804 (1993)

CHEMICAL DESIGN OF HIGH SPIN POLYNUCLEAR CARBOXYLATES OF MANGANESE(II) AND IRON(II)

M.A.Kiskin, I.L.Eremenko

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954-1279

Methods for synthesis and the structures of high spin polynuclear carboxylate complexes of divalent manganese and iron are considered.

Bibliography — 153 references.

Received 17th March 2006