

УДК: 547.022.544.173.3.546.72/.74

СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗО(III)СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЫ АЗОМЕТИНА — 4,4'-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОИЛОКСИБЕНЗОИЛ-4-САЛИЦИЛИДЕН-N'-ЭТИЛ-N-ЭТИЛЕНДИАМИНА© 2011 М.С. Груздев^{1*}, У.В. Червонова¹, А.М. Колкер¹, Н.Е. Домрачева²¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново²Учреждение Российской академии наук Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Казань

Статья поступила 18 марта 2010 г.

Синтезированы железо(III)содержащие комплексы с асимметричным тридентантным азометиновым лигандом, 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина, с противоионами NO_3^- , PF_6^- , Cl^- , BF_4^- . Наличие иона-комплексобразователя подтверждено Фурье—ИК спектрами в дальней области. Структура соединений установлена методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным анализатором (MALDI-ToF). Результаты масс-спектрометрических исследований согласуются с данными элементного анализа. Найдено, что реакция комплексообразования солей железа с асимметричным тридентантным лигандом приводит к получению соединений состава 1:1 с октаэдрической упаковкой железа в комплексе.

Ключевые слова: основание Шиффа, строение, масс-спектрометрия, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Тетрадентантные и тридентантные лиганды интенсивно используются в современной биоорганической химии как модельные системы металлопротеинов и металлоэнзимов [1, 2]. Получение железосодержащих комплексов с основаниями Шиффа в качестве лигандов — успешное направление изучения железосодержащих энзимов [3—5]. Одной из наиболее важных характеристик лигандов, производных азометинов, является то, что даже небольшие модификации структуры могут существенно изменить ключевые свойства комплексов [3, 6]. В работе [6] замена положения метокси- и этоксигрупп в гексадентантном N_2O_2 азометине привела к сильным изменениям как пространственной упаковки молекулы комплекса, так и его магнитных свойств. Также сообщалось [7, 8], что введение нитро-групп в состав лиганда привело к повышению каталитических свойств комплексов в процессах окисления углеводов кислородом. Поэтому установление пространственного окружения железа и структуры комплекса является весьма актуальной проблемой. В данной работе приведены результаты исследования структуры четырех железо(III)содержащих комплексов, представляющих интерес в качестве модельных систем для изучения магнитных свойств металлоорганических веществ. Известно, что для определения масс тяжелых ионов наиболее эффективен метод MALDI в сочетании с времяпролетными масс-анализаторами [9, 10]. Поэтому представляется интересным использование метода MALDI в комбинации с результатами других физико-химических методов для определения координационной сферы металлов.

* E-mail: gms@isc-ras.ru

Цель данной работы — установить структуру комплексов, полученных в результате реакции основания Шиффа с солями железа при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы и растворители имели квалификацию ХЧ и не подвергались дополнительной очистке. Синтез 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида проводили в соответствии с методикой, приведенной в [11]. Синтезы целевых соединений проводили по схеме 1 непосредственно через образование основания Шиффа, без выделения лиганда из раствора, с последующим комплексообразованием с солью железа(III). Замену противоиона осуществляли метатезисом избытка соответствующих солей калия в спиртовой среде. С целью проверки чистоты и индивидуальности полученного соединения были выполнены элементный анализ, ИК и ЯМР спектроскопические исследования.

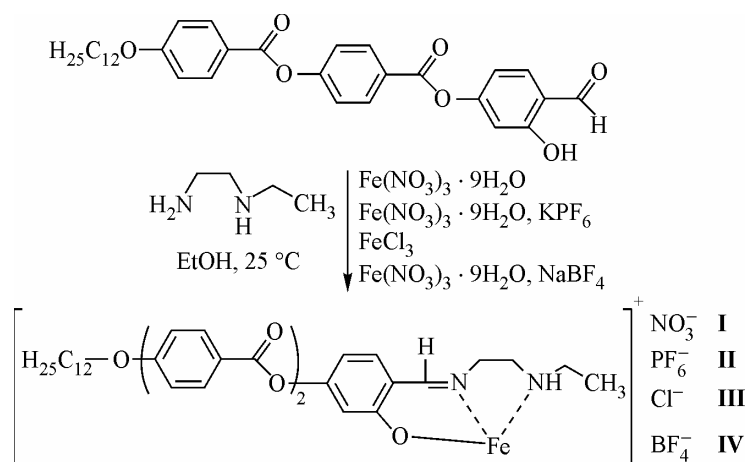


Схема 1. Получение комплексов железа на основе азометина, производного 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида, с противоионами NO_3^- , PF_6^- , Cl^- , BF_4^-

Спектральные характеристики полученных соединений приведены ниже.

Fe(III)-содержащий комплекс с противоионом NO_3^- (I). Продукт — твердый мелкодисперсный порошок коричневого цвета. Выход: 0,46 г. Данные элементного анализа приведены в табл. 1. ИК спектр (I), ν , см^{-1} : 3412,82 (с., валентные колебания OH), 3075 (с., ароматические колебания C—H), 2921,97, 2852,52 (с., колебания $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$), 1738,71 (с., колебания C=O), 1639,46 (с., C=N), 1602,75, 1514,47, 1507,67 (с., колебания ароматические C—H), 1472,81 (с., колебания $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$), 1383,83 (с., колебания NO_3^-), 1312,11 (с., колебания $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$); 1250,75, 1203,27, 1162,03 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 1058,72 (ср., колебания NH); 845,73, 824,91 (с., симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца), 721,33, 762,79 (с., колебания $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , TMC): δ , м.д. 0,91 м (6H, $-\text{CH}_3$); 1,29 м (16H, $-\text{CH}_2-\text{Alk}$); 1,48 т (2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Alk}$); 1,85 с (2H, $-\text{CH}_2-$); 2,09 д (2H, $-\text{CH}_2-\text{Alk}$); 3,01 т (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-$); 3,83 т (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$); 4,07 с (2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Alk}$); 5,16 с (1H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 5,89 кв (1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 7,02 м (4H, H—Ph); 7,48 м (2H, H—Ph); 7,78 д (2H, H—Ph); 8,18 д (1H, H—Ph); 8,26 д (2H, H—Ph); 9,90 с (1H, —OH).

Fe(III)-содержащий комплекс с противоионом PF_6^- (II). Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 1,91 г. Данные элементного анализа приведены в табл. 1. ИК спектр (II), ν , см^{-1} : 3438,86 (с., валентные колебания OH), 3182,34, 3068,53 (с., ароматические колебания C—H), 2922,93, 2857,06 (с., колебания $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$), 1735,70 (с., колебания C=O), 1626,41 (с., C=N), 1602,42, 1542,0, 1505,57 (с., ароматические колебания

Элементный анализ комплексов I—IV

№	Брутто-формула	M	Данные элементного анализа					
			Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
I	C ₃₇ H ₄₇ N ₅ O ₁₅ Fe·5H ₂ O	948,89	46,79	6,12	7,24	46,84	6,16	7,38
II	C ₃₇ H ₄₇ N ₂ O ₆ FeP ₂ F ₁₂ ·2H ₂ O	1016,66	43,44	5,17	3,01	43,77	5,35	2,76
III	C ₃₇ H ₄₇ N ₂ O ₆ FeCl ₂ ·2H ₂ O	779,72	56,79	6,52	3,08	56,99	6,72	3,59
IV	C ₃₇ H ₄₇ N ₂ O ₆ FeB ₂ F ₈ ·9H ₂ O	1008,47	43,98	6,43	3,06	44,07	6,59	2,78

C—H), 1469,14 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$), 1377,62, 1305,64 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$); 1255,58, 1202,57, 1162,03 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 1056,85 (ср., колебания NH); 845,73 (ср., симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца); 844,48, 556,61 (с., колебания PF₆⁻), 763,97 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, TMC): δ, м.д. 0,91 м (6H, —CH₃); 1,29 м (16H, —CH₂—Alk); 1,48 т (2H, —O—CH₂—CH₂—Alk); 1,85 с (2H, —CH₂—); 2,09 д (2H, —CH₂—Alk); 3,07 т (2H, N—CH₂—); 3,73 т (2H, N—CH₂—CH₂—NH); 4,07 с (2H, —O—CH₂—Alk); 5,16 с (1H, —NH—CH₂—); 5,89 кв (1H, —CH=N—); 7,02 м (4H, H—Ph); 7,48 м (2H, H—Ph); 7,78 д (2H, H—Ph); 8,18 д (1H, H—Ph); 8,26 д (2H, H—Ph); 9,90 с (1H, —OH).

Fe(III)-содержащий комплекс с противоионом СГ (III). Продукт — игольчатые кристаллы светло-коричневого цвета. Выход: 0,17 г. Данные элементного анализа приведены в табл. 1. ИК спектр (III), ν, см⁻¹: 3420,53 (с., валентные колебания OH), 3076,26 (с., ароматические колебания C—H), 2923,90, 2857,06 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$), 1735,70 (с., колебания C=O), 1625,91 (с., C=N), 1603,70, 1535,78, 1510,90 (с., ароматические колебания C—H), 1473,6, 1426,68 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$), 1255,58, 1208,13, 1156,32 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 1056,35 (ср., колебания NH); 845,16 (с., симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца); 763,48 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$); 543,82, 215,02 (ср., колебания СГ).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, TMC): δ, м.д. 0,91 м (6H, —CH₃); 1,29 м (16H, —CH₂—Alk); 1,48 т (2H, —O—CH₂—CH₂—Alk); 1,85 с (2H, —CH₂—); 2,09 д (2H, —CH₂—Alk); 3,04 т (2H, N—CH₂—); 3,86 т (2H, N—CH₂—CH₂—NH); 4,07 с (2H, —O—CH₂—Alk); 5,16 с (1H, —NH—CH₂—); 5,89 кв (1H, —CH=N—); 7,02 м (4H, H—Ph); 7,48 м (2H, H—Ph); 7,78 д (2H, H—Ph); 8,18 д (1H, H—Ph); 8,26 д (2H, H—Ph); 9,90 с (1H, —OH).

Fe(III)-содержащий комплекс с противоионом BF₄⁻ (IV). Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 0,85 г. Данные элементного анализа приведены в табл. 1. ИК спектр (IV), ν, см⁻¹: 3430,18 (с., валентные колебания OH), 3183,99, 3072,47 (с., ароматические колебания C—H), 2922,93, 2854,92 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$), 1734,19 (с., колебания C=O), 1628,16 (с., C=N), 1601,46, 1542,56, 1511,14 (с., ароматические колебания C—H), 1468,73 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$), 1303,81 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$); 1255,70, 1207,99, 1161,61 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 1058,85 (ср., колебания NH); 1032,51, 534, 522,21 (с., колебания BF₄⁻); 846,68 (с., симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца), 764,41 (с., колебания $-(CH_2)_n-CH_3$).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, TMC): δ, м.д. 0,91 м (6H, —CH₃); 1,29 м (16H, —CH₂—Alk); 1,48 т (2H, —O—CH₂—CH₂—Alk); 1,85 с (2H, —CH₂—); 2,09 д (2H, —CH₂—Alk); 3,04 т (2H, N—CH₂—); 3,81 т (2H, N—CH₂—CH₂—NH); 4,07 с (2H, —O—CH₂—Alk); 5,16 с (1H, —NH—CH₂—); 5,89 кв (1H, —CH=N—); 7,02 м (4H, H—Ph); 7,48 м (2H, H—Ph); 7,78 д (2H, H—Ph); 8,18 д (1H, H—Ph); 8,26 д (2H, H—Ph); 9,90 с (1H, —OH).

ИК спектры соединений были записаны на приборе Bruker Vertex 80V в областях 7500—370 см⁻¹ и 670—190 см⁻¹ в таблетках KBr и CsBr. ЯМР спектры на ядрах ¹H (500,17 МГц) и ¹³C (125,76 МГц) регистрировали на приборе Bruker Avance-500. Элементный анализ для кристал-

лических соединений выполнен на анализаторе FlashEA 1112. Масс-спектры фиксировались с помощью метода MALDI-ToF на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex в режиме положительных ионов с использованием рефлектомода, напряжение мишени 20 мВ. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Образцы готовили растворением исследуемого комплекса в хлороформе ($c = 10^{-4}$ — 10^{-6} моль/л) и смешивали в соотношении 1:1 с раствором матрицы (20 мг/мл) в 30%-м водном ацетонитриле. Число циклов сканирования от 300 до 1200. Мощность лазера от 30 до 75 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение целевых соединений **I**—**IV** исследовали методами инфракрасной спектроскопии, элементным анализом и масс-спектрометрией.

Исследование комплексов **I**—**IV** методом колебательной инфракрасной спектроскопии преследовало две цели: подтверждение образования основания Шиффа и установление наличия координированного иона железа в структуре комплекса. Сильная полоса поглощения около 1639 см^{-1} , характерная для связи (HC=N) [12, 13] рядом с полосой колебаний карбоксильной группы C=O (1738 — 1734 см^{-1}) в составе сложнэфирного фрагмента молекулы [13, 14], указывает на образование азометина непосредственно в растворе между альдегидной и аминогруппой. Координированный ион Fe(III) хорошо регистрируется в дальнем диапазоне ИК спектра (рис. 1). Наличие координационных связей металл—противоион ранее опубликовано в ряде работ для комплексов ацетилацетонатов металлов [15, 16]. В комплексах наблюдаются характеристические полосы связей M—X ($X = \text{NO}_3^-$, PF_6^- , BF_4^- , Cl^-), что свидетельствует о наличии железа как иона-комплексобразователя в составе комплекса. На рис. 1 приведены инфракрасные спектры соединений **III** и **IV** в области 680 — 170 см^{-1} .

Каждый комплекс имеет характерные полосы поглощения при 511 (валентные колебания связи Fe—N), 420 (валентные колебания связи Fe—O), 323 и 279 см^{-1} (колебания связи M—анион). На основании этого можно предположить, что комплексы имеют одинаковую структуру. Полосы поглощения противоионов в комплексах специфичны, в случае нитрата это $\sim 1383\text{ см}^{-1}$ (**I**), для гексафторфосфата ~ 844 , 556 см^{-1} (**II**), для хлорида ~ 543 , 215 см^{-1} (**III**) и тетрафторбората — ряд интенсивных полос ~ 1032 , 534 , 522 см^{-1} (**IV**) [14, 17]. Из сравнительного анализа ИК спектров можно сделать вывод, что во всех четырех случаях структура органической молекулы лиганда, задействованной в координации железа, остается неизменной. Координационная плоскость вокруг иона железа у всех четырех комплексов одна и та же, изменяется лишь противоион.

Результаты элементного анализа комплексов приведены в табл. 1. На основании данных по содержанию азота можно сделать вывод о том, что два атома азота в структуре комплекса принадлежат остатку *N*-этилендиамина, вступившего в реакцию образования основания Шиффа.

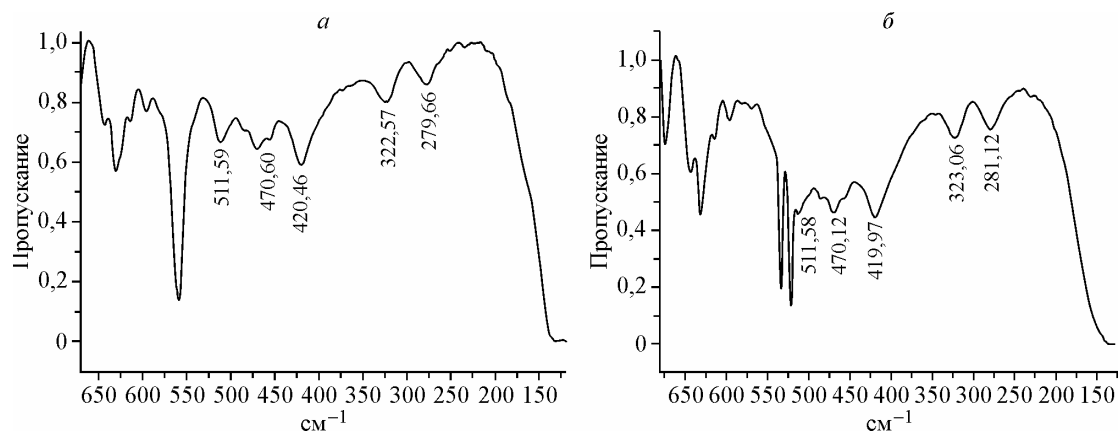


Рис. 1. ИК спектры соединений **III** (а) и **IV** (б) в дальней области

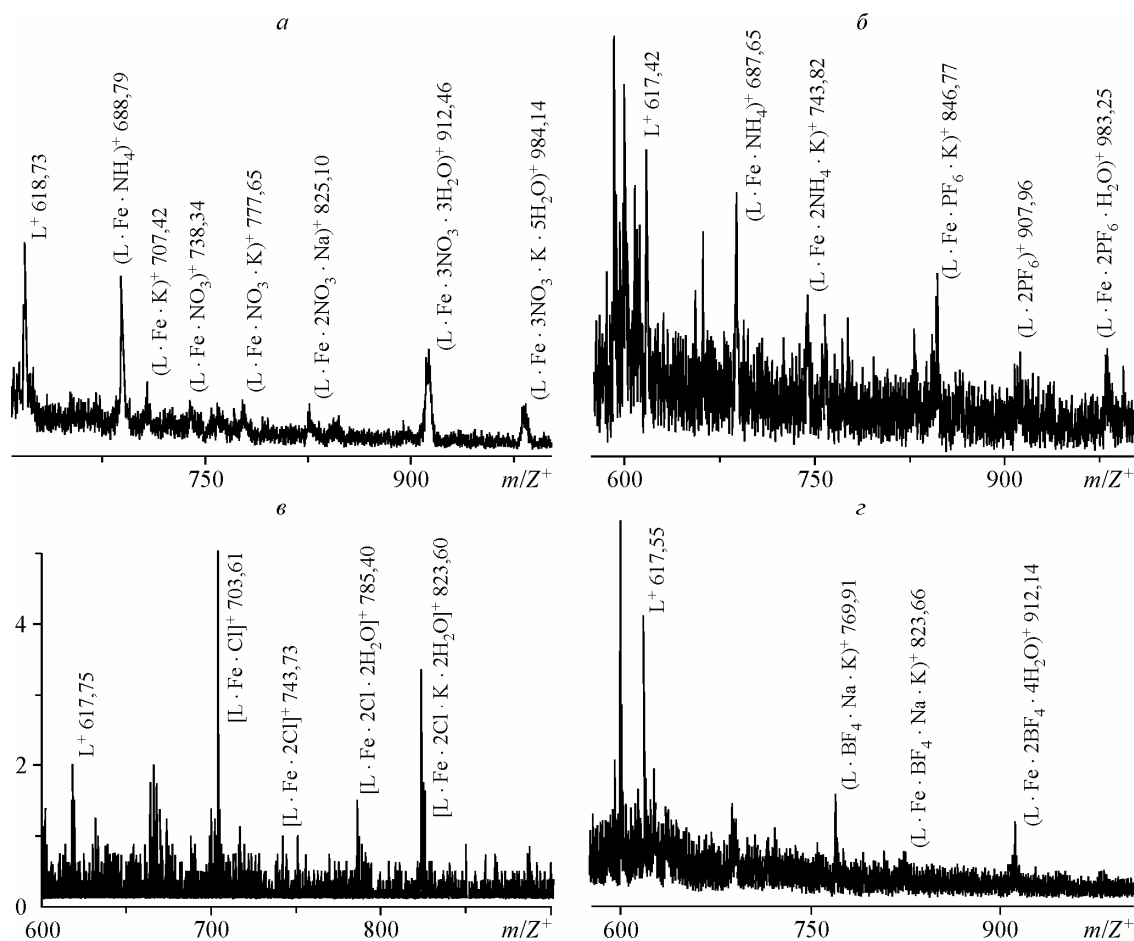


Рис. 2. MALDI-TOF спектры комплексов I—IV: $C_{37}H_{47}N_5O_{15}Fe$ (а), $C_{37}H_{47}N_2O_6FeP_2F_{12}$ (б), $C_{37}H_{47}N_2O_6FeCl_2$ (в), $C_{37}H_{47}N_2O_6FeB_2F_8$ (г)

Они участвуют в координации иона железа, образуя координационную плоскость, в которую также входит и гидроксильная группа, остаток 2,4-дигидроксибензальдегида [18, 19]. Во всех четырех случаях структура органической молекулы лиганда остается неизменной и можно предположить, что для соединения I три остальных атома азота принадлежат нитрат-ионам, включенным в структуру комплекса. Причем, вероятнее всего, один нитрат-ион находится в той же плоскости, что и органическая молекула, а второй и третий — над и под ионом железа. Это можно объяснить тем, что образуется октаэдрическая структура комплекса — [18, 20] или наличием кластерных структур, образованных взаимодействием нитрат-ионов с двумя различными молекулами комплекса [21] через молекулы воды, выступающие в роли спейсеров при образовании межмолекулярных ансамблей. Отрицательный заряд во внутренней сфере комплекса, вероятнее всего, компенсируется внешнесферным ионом калия, делая молекулу в целом нейтральной. В случае соединений II—IV в координационную плоскость вокруг железа от органической части молекулы включены два атома азота фрагмента *N*-этилендиамина и гидроксильная группа, фрагмент салицилового альдегида. Вакантное место в плоскости занято одним из анионов: Cl^- III, BF_4^- IV. Второй анион располагается в аксиальном положении относительно координационной плоскости. Завершает образование октаэдрической упаковки [18, 19] молекула воды, располагающаяся в аксиальном положении относительно иона железа и противоположно второму аниону. Для соединения с противоионом PF_6^- II несколько иная картина. Один анион PF_6^- входит во внутреннюю координационную сферу, а другой находится во внешней координационной сфере комплекса. Завершают октаэдрическую упаковку железа в комплексе II две молекулы воды, координированные к атому железа.

Т а б л и ц а 2

Значения m/z комплексов I—IV

Ион	$I_{\text{отн}}, \%$	m/z		Ион	$I_{\text{отн}}, \%$	m/z	
		эксп.**	теор.*			эксп.**	теор.*
$C_{37}H_{47}N_5O_{15}Fe$				$C_{37}H_{47}N_2O_6FeCl_2$			
$[L^+]$	7,67	618,73	616,78	$[L^+]$	2,01	617,75	616,78
$[L \cdot Fe \cdot NH_4]^+$	6,51	688,79	690,63	$[L \cdot Fe \cdot Cl]^+$	5,13	703,61	708,08
$[L \cdot Fe \cdot K]^+$	2,55	707,42	711,71	$[L \cdot Fe \cdot 2Cl]^+$	0,75	743,73	743,53
$[L \cdot Fe \cdot NO_3]^+$	1,85	738,34	734,62	$[L \cdot Fe \cdot 2Cl \cdot 2H_2O]^+$	1,50	785,4	779,53
$[L \cdot Fe \cdot NO_3 \cdot K]^+$	1,88	777,65	773,62	$[L \cdot Fe \cdot 2Cl \cdot K \cdot 2H_2O]^+$	3,38	823,6	818,63
$[L \cdot Fe \cdot 2NO_3 \cdot Na]^+$	1,70	825,10	819,63				
$[L \cdot Fe \cdot 3NO_3 \cdot 3H_2O]^+$	3,75	912,46	912,62				
$[L \cdot Fe \cdot 3NO_3 \cdot K \cdot 5H_2O]^+$	1,70	984,14	988,62				
$C_{37}H_{47}N_2O_6FeP_2F_{12}$				$C_{37}H_{47}N_2O_6FeB_2F_8$			
$[L^+]$	1,55	617,42	616,78	$[L^+]$	3,76	617,55	616,78
$[L \cdot Fe \cdot NH_4]^+$	1,34	687,65	690,66	$[L \cdot BF_4 \cdot Na \cdot K]^+$	1,39	769,91	765,63
$[L \cdot Fe \cdot 2NH_4 \cdot K]^+$	8,06	743,82	747,69	$[L \cdot Fe \cdot BF_4 \cdot Na \cdot K]^+$	0,61	823,66	821,43
$[L \cdot Fe \cdot PF_6 \cdot K]^+$	9,12	846,77	856,59	$[L \cdot Fe \cdot 2BF_4 \cdot 4H_2O]^+$	1,01	912,14	918,17
$[L \cdot 2PF_6]^+$	4,56	907,96	906,69				
$[L \cdot Fe \cdot 2PF_6 \cdot H_2O]^+$	5,27	983,25	980,43				

* Значение гипотетического состава молекулярного иона лиганда $[L^+]$ с включением ионов металла.

** Состав экспериментального молекулярного иона.

Устойчивость и наличие железа в структуре комплексов нашли свое подтверждение в данных масс-спектрометрии по методу MALDI-TOF-MS. На рис. 2 приведены фрагменты масс-спектров I—IV, свидетельствующие о существовании ряда устойчивых ионов, характеризующих ионы трехвалентного железа в его ближайшем окружении. Выступающий в качестве лиганда азометин с молекулярной массой ~618 присутствует в масс-спектрах всех комплексных соединений (рис. 2). Ввиду того, что присутствие иона железа в координационной сфере комплекса было установлено, проводили расчет увеличения молекулярной массы за счет присоединения железа и противоионов, руководствуясь вышеизложенными результатами ИК и ЭА измерений.

В масс-спектрах соединения I регистрируется наличие трех нитрат-ионов и их взаимодействие с ионом железа. Причем интенсивность молекулярного иона состава $[L \cdot Fe \cdot 3xNO_3 \cdot 3H_2O]^+$ высока и вполне сопоставима с интенсивностью молекулярного иона самого азометина $[L^+]$. Но в масс-спектре соединения I не наблюдается молекулярных ионов состава – органическое окружение к иону Fe^{3+} как 2:1 [22]. Отсюда можно сделать вывод, что комплекс имеет октаэдрическую структуру, являясь монохелатным соединением. В случае соединений II—IV удается зарегистрировать молекулярные ионы, в состав которых наряду с ионом железа входят два аниона (табл. 2), т.е. подтверждается образование октаэдрической упаковки иона железа в комплексе [19, 20].

На основе данных элементного анализа (см. табл. 1) и масс-спектрометрии (см. табл. 2) можно построить схематическую модель комплексов, представленную на рис. 3. Сочетание результатов трех изложенных выше методов позволило сделать вывод о структуре комплексов I—IV и упаковке иона железа в них.

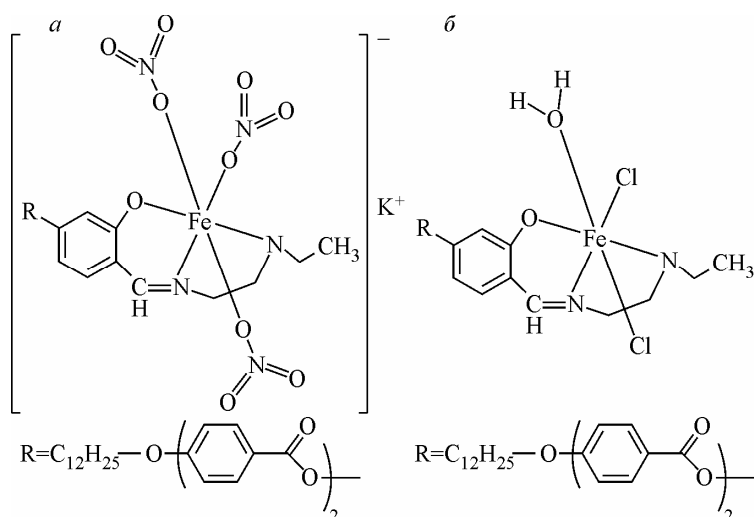


Рис. 3. Структура комплексов I (а) и III (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была установлена упаковка ионов железа в структуре комплексов на основе молекулы азометина 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-*N'*-этил-*N*-этилендиамин с противоионами NO_3^- , PF_6^- , Cl^- , BF_4^- методами инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Найдено, что реакция комплексообразования солей железа с линейным азометином, выступающим в роли асимметричного тридентантного лиганда, приводит к получению соединений состава 1:1. Во всех четырех комплексах в структуру органической части молекулы, которая участвует в комплексообразовании, включены два атома азота, фрагмент молекулы *N*-этилендиамина и гидроксильная группа во втором положении, остаток от 2,4-дигидроксибензальдегида. Для соединения I один нитрат-ион находится в той же плоскости, что и органическая молекула, второй и третий — в аксиальном положении к иону железа — октаэдрическая структура комплекса [19]. У соединений II—IV в координацию железа вовлечены два атома азота фрагмента *N*-этилендиамина и гидроксильная группа, а на один ион железа приходится два противоиона Cl^- III, BF_4^- IV, причем один из них лежит в той же плоскости, что и органическая молекула, а другой — над ионом железа. В противоположном к нему положении к атому железа координирована молекула воды, завершая октаэдрическую упаковку железа в комплексах. Для комплекса II анион PF_6^- располагается во внутренней координационной сфере, а второй PF_6^- — на внешней координационной сфере. Завершают октаэдрическую упаковку железа в соединении II координированные к атому железа две молекулы воды, делая молекулу в целом нейтральной. Данные масс-спектрометрии согласуются с параллельно выполненными исследованиями комплексов методами ИК, ЯМР спектроскопии и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1625.2009.3.

Авторы благодарны д.х.н., внс ИОНХ РАН Ю.Г. Горбуновой за проведение MALDI-ToF-MS эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heistand R.H., Lauffer R.B., Fikrig E., Que L.Jr. // J. Amer. Chem. Soc. – 1982. – **104**, N 10. – P. 2789 – 2796.
2. Mukherjee R.N., Abrahamson A.J., Patterson G.S. et al. // Inorg. Chem. – 1988. – **27**, N 12. – P. 2137 – 2144.
3. Kannappan R., Tanasae S., Mutikainen I. et al. // Polyhedron. – 2006. – **25**. – P. 1646 – 1654.
4. Sivasubramanian V.K., Ganesan M., Rajagopal S., Ramaraj R. // J. Org. Chem. – 2002. – **67**, N 5. – P. 1506 – 1514.
5. Fujii H., Kurahashi T., Ogura T. // J. Inorg. Biochem. – 2003. – **96**. – P. 133.

6. *Salmon L., Bousseksou A., Donnadiou B., Tuchagues J.P.* // *Inorg. Chem.* – 2005. – **44**, N 6. – P. 1763 – 1773.
7. *Bottcher A., Grinstaff M.W., Labinger J.A., Gray H.B.* // *J. Mol. Catal. A. Chem.* – 1996. – **113**. – P. 191 – 200.
8. *Bottcher A., Birnbaum E.R., Day M.W. et al.* // *J. Mol. Catal. A. Chem.* – 1997. – **117**. – P. 229.
9. *Cotter R.J.* *Time-of-flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research.* – Washington: ACS Professional Reference Books, 1997.
10. *Заикин В.Г.* Масс-спектрометрия синтетических полимеров. – М.: ВМСО, 2009.
11. *Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М. и др.* // *Журн. общей химии.* – 2010. – **80**, № 10. – С. 1643 – 1651.
12. *Претч Э.* Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006.
13. *Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В. и др.* *Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. – 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т. I. С. 504.*
14. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971.
15. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
16. *Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др.* Применение длинноволновой ИК спектроскопии в химии. – М.: Мир, 1973.
17. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
18. *Saghatforoush L.A., Aminkhani A., Chalabian F.* // *Transition Met. Chem.* – 2009. – **34**. – P. 899 – 904.
19. *Haddad M.S., Lynch M.W., Federer W.D., Hendrickson D.N.* // *Inorg. Chem.* – 1981. – **20**, N 1. – P. 123 – 131.
20. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. I.* by / vol. ed.: P. Gutlich, A. Harold, H.A. Goodwin // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **233**. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, p. 341.
21. *Наметкин Н.С., Тюрин В.Д., Кукина М.А.* // *Успехи химии.* – 1986. – **LV**, Вып. 5. – С. 815 – 842.
22. *MALDI MS. A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications.* / Ed. F. Hillenkamp, J. Peter-Katalinic – Weinhei: WILEY—VCH Verlag, 2007.