

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 9

Сентябрь 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 9, 2023

Название выпуска: Современные тенденции в координационной химии

Редакторы: А.В. Пискунов, И.Л. Федюшкин

Координационные соединения

Синтез комплексов никеля(II) на основе диалкилфосфорилпиридинов и их цитотоксическая активность

К. Р. Еникеева, А. И. Касимов, И. А. Литвинов, А. П. Любина, А. Д. Волошина, Э. И. Мусина, А. А. Карасик 1137

Синтез и функционализация несимметричных бис-фталотиоцианинатов тербия(III) — перспективных компонентов гибридных магнитных материалов

А. В. Ягодин, И. Д. Кормициков, А. Г. Мартынов, Ю. Г. Горбунова, А. Ю. Цивадзе 1146

Катехолатные комплексы меди(II) с полипиридилными лигандами

О. Ю. Трофимова, К. И. Пашанова, И. В. Ершова, М. В. Арсеньев, И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, Р. Р. Айсин, А. В. Пискунов 1154

Влияние F-заместителей в тиофенолиле на строение и свойства μ_2 -S-(дифтортиолат)тетранитрозильных биядерных комплексов железа

Н. А. Санина, А. С. Конюхова, Д. В. Корчагин, Н. С. Ованесян, А. В. Куликов, В. А. Мумятова, А. А. Терентьев, С. М. Алдошин 1165

Синтез и строение хелатных комплексов Zn(II) с редокс-активными o-индофенолами

Е. П. Ивахненко, Ю. Г. Витковская, К. А. Лысенко, С. Е. Кислицин, А. Г. Стариков, П. А. Князев, А. А. Терещенко, В. И. Минкин 1181

Супрамолекулярные гибридные комплексы на основе октаэдрического йодидного кластера молибдена(II) и порфирина цинка(II)

М. В. Волостных, П. А. Лобода, А. А. Синельщикова, П. В. Дороватовский, Г. А. Киракосян, М. А. Михайлов, М. Н. Соколов, Ю. Г. Горбунова 1192

Синтез, строение, оптические и электрохимические свойства бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с N-бензилбензимидазолами

Д. Е. Смирнов, С. В. Татарин, М. А. Киселева, И. В. Тайдаков, М. Т. Метлин, С. И. Беззубов 1202

Синтез, строение и фотолюминесцентные свойства $[Tb(Me_2Si(NMes)_2)(thf)_2](\mu-BH_4)_2]$

Д. А. Баширов, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко 1211

Строение и термические свойства бензоилтрифторацетоната скандия(III)

А. В. Сартакова, А. М. Макаренко, Н. В. Куратьева, Д. П. Пищур, С. В. Сысоев, Е. С. Викулова, К. В. Жерикова 1217

Основность и гидридодонорная способность гидридного комплекса палладия(II) с диарилами-бис-фосфиновым пинцетным лигандом

В. А. Куликова, В. А. Киркина, Е. И. Гуцул, З. Н. Гафуров, А. А. Кагилев, И. Ф. Сахапов, Д. Г. Яхваров, О. А. Филиппов, Е. С. Шубина, Н. В. Белкова 1226

Синтез и строение координационных соединений кобальта(II) с изомерными формами октадекагидроэйкозаборатного аниона

В. В. Авдеева, А. С. Кубасов, А. В. Голубев, С. Е. Никифорова, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов 1235

Синтез и структура циклометаллированных биядерных комплексов палладия с мостиковыми карбоксилатными лигандами

Ю. Е. Макаревич, Н. К. Огаркова, Е. А. Сосунов, О. В. Сулимова, И. В. Скабицкий, А. С. Попова, М. В. Панина, М. Ю. Нестеренко, М. Н. Варгафтик, И. А. Якушев 1244

Разнолигандный анионный комплекс пивалата кобальта(II) с мостиковым триметилсилоксололигандом: синтез, строение и механизм формирования <i>П. А. Петров, С. А. Николаевский, Д. С. Ямбулатов, А. А. Старикова, Т. С. Сухих, М. А. Кискин, М. Н. Соколов, И. Л. Еременко</i>	1255
Замещенные фталимиды, связанные с цимантренильным фрагментом: молекулы с настраиваемыми оптическими и электрохимическими свойствами <i>Е. С. Келбышева, Т. В. Стрелкова, М. Г. Езерницкая, В. Г. Алексеев, Л. Н. Телегина</i>	1265
Комплексы рутения на основе C_2B_9 -нидо-карборана и тридентатных фосфор- и азотсодержащих лигандов <i>А. А. Кальтенберг, А. Д. Башилова, Н. В. Сомов, Ю. Б. Малышева, И. Д. Гришин</i>	1277
Синтез, структура и электрохимические свойства комплекса кобальта на основе <i>N</i> -(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината <i>И. Ф. Сахапов, А. А. Кагилев, А. О. Кантюков, И. К. Михайлов, О. С. Софьичева, Д. Р. Исламов, З. Н. Гафуров, Д. Г. Яхваров</i>	1287
Моногидрат пропионата лантана и разнолигандный комплекс с диэтилентриамином: синтез, кристаллическая структура, применение в химическом осаждении тонких пленок никелата лантана <i>М. П. Кендин, Р. А. Гашигуллин, И. А. Мартынова, А. А. Аносов, Д. М. Цымбаренко</i>	1293
Управление степенью замещения лантанидов в анионной позиции в комплексах $[CeNi_6(Ala)_{12}][(Ln_xCe_{1-x})(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ <i>Д. Д. Семешкина, Ю. А. Белоусов, А. Р. Саварец, М. В. Берекциян, В. Д. Долженко</i>	1303
Новое семейство трехъядерных комплексов $(CH_3)_4N[M_3(\mu_3-F)(TFA)_6(py)_3]$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$): синтез, кристаллическое строение и термическая устойчивость <i>Д. С. Терещенко, М. Е. Бузоверов, Т. Ю. Глазунова, Э. Х. Лермонтова, В. Е. Гончаренко, Т. Б. Шаталова, Е. В. Хлопкина, И. В. Морозов</i>	1312
Изучение свойств новых пятиядерных карбоксилатных комплексов меди(II) и РЗЭ(III) <i>О. С. Пушихина, Е. В. Карпова, Д. А. Царёв, В. А. Тафеенко, Т. Б. Шаталова</i>	1324

УДК 546.742+546.185

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИЛПИРИДИНОВ И ИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2023 г. К. Р. Еникеева^а, *, А. И. Касимов^а, И. А. Литвинов^а, А. П. Любина^а, А. Д. Волошина^а,
Э. И. Мусина^а, А. А. Карасик^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

*e-mail: kamtri95@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 05.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

На основе 1,4-N,O-лигандов **L2–L4** с фосфорильными группами ациклического и циклического строения получен бис-хелатный комплекс никеля(II) состава $[L_2Ni(H_2O)_2](BF_4)_2$ (**4**), где L = 1,3-дибензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-5-оксо-1,3,5-диазафосфоринан, и трис-хелатные комплексы **5** и **6** состава $[L_3Ni](BF_4)_2$, где L = 2-диэтилфосфорилпиридин и 2-диизопропилфосфорилпиридин. Структура и состав комплексов **4–6** подтверждены методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализа. Структура комплексов **4-EtOH** и **5** в кристаллах установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Для полученных ранее комплексов никеля(II) **1–3** на основе 2-(оксофосфолан)пиридинов и синтезированных в данной работе комплексов никеля(II) изучены цитотоксические свойства по отношению к раковым клеткам M-HeLa, HuTu80 и нормальным клеточным линиям Chang Liver. Установлено, что комплексы с лигандами, содержащими циклические фосфорильные группы, обладают большей цитотоксичностью по отношению к раковым клеткам по сравнению с комплексами с их ациклическими аналогами.

Ключевые слова: третичные фосфиноксиды, циклические фосфиноксиды, N,O-лиганды, пиридин, Ni^{II}, цитотоксичность, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X23600822, EDN: YDQBSA

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений применения комплексов переходных металлов с органическими лигандами является их использование в качестве биологически активных соединений. Никель является необходимым и важным для организма элементом, поскольку присутствует в ряде ферментов [1]. Однако его неорганические соли имеют чрезвычайно высокую токсичность и сами по себе не могут быть использованы в сельском хозяйстве и медицине. В то же время свободные фосфиноксидные лиганды, не содержащие активные фармакофорные группы и не связанные с металлом, преимущественно обладают слабой цитотоксической активностью или вовсе ее не проявляют [2–4]. Хелатирование N,O-лигандов с ионом металла, как правило, усиливает цитотоксические свойства лигандов, при этом снижает токсичность самих неорганических солей [5]. Комплексы никеля(II) с органическими лигандами считаются одной из наиболее многообещающих альтернатив традиционному цисплатину в качестве противоопухо-

левых препаратов. Эта идея была подтверждена значительным количеством научных статей, описывающих синтез, ДНК-связывание и цитотоксическую активность многочисленных комплексов никеля(II) [6–8]. Так, N,O-хелатные комплексы никеля(II) общей формулы $[Ni(L)(PPh_3)]$ и $[Ni(L)(Py)]$, где L = салицилальдегидтиосемикарбазон, 2-гидроксиацетофенонтиосемикарбазон и 2-гидроксиафталидегидтиосемикарбазон, продемонстрировали цитотоксическую активность в отношении клеточной линии карциномы молочной железы человека (MCF-7) с $LD_{50} = 7.6–22.4$ мкМ [9]. Комплексы никеля(II) с основаниями Шиффа состава $[Ni(L)_2]$, где L = флуорен-2-карбоксальдегид-4-амилтиосемикарбазон, проявляют умеренную противомаларийную активность *in vitro* с $IC_{50} = 2.29–23.79$ мкМ и высокую цитотоксическую активность в отношении клеточной линии карциномы толстой кишки человека HCT-116 с $IC_{50} = 3.36$ мкМ, превышающую активность цисплатина [10]. Салицилиденовые комплексы никеля(II) с основаниями Шиффа

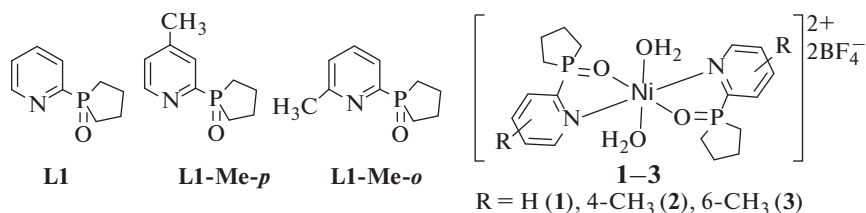


Рис. 1. Синтезированные ранее комплексы никеля(II).

$[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COOH})_2]_2$, $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ и $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{L}^1 = \text{N,N}'\text{-бис(салицилиден)-3,6-диокса-1,8-диаминооктан}$, $\text{HL}^2 = 2\text{-этил-2-(2-гидроксибензилиденамино)пропан-1,3-диол}$) проявляли значительную цитотоксичность по отношению к раковой клеточной линии карциномы легких человека (A549), карциномы толстой кишки человека (HCT-116), к клеткам промиелоцитарного лейкоза человека (HL-60) с $\text{IC}_{50} = 12.469\text{--}65.38$ мкМ [11]. Комплексы никеля(II) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{bta})(\text{phen})]$ и $[\text{Ni}(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{btc})(\text{phen})]$ ($\text{bta} = \text{анион 4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандиона}$, $\text{btc} = \text{анион 1-(4-хлорфенил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандиона}$, $\text{phen} = 1,10\text{-фенантролин}$) были более активны, чем цисплатин, в отношении двух линий опухолевых клеток MCF-7 и MDA-MB-231 (раковая клетка молочной железы) с $\text{IC}_{50} = 22.33\text{--}50.86$ мкМ [12].

Ранее нами разработаны методы синтеза новых хелатирующих N,O-лигандов **L1**, **L1-Me-p**, **L1-Me-o** с циклическим фосфоановым фрагментом и *бис*-N,O-хелатных комплексов никеля(II) **1–3** на их основе [13] (рис. 1).

В рамках данного исследования расширен ряд комплексов никеля(II) с фосфиноксидными N,O-лигандами за счет представителей с ациклическими диалкилфосфорильными группами и содержащих стерически загруженный циклический Р-оксо-1,3,5-диазафосфоринановый фрагмент. Для новых и ранее полученных комплексов никеля(II) с фосфиноксидными N,O-лигандами была изучена их цитотоксичность по отношению к раковым клеткам М-HeLa и HuTu80 и нормальным клеточным линиям Chang Liver с целью выявления влияния циклической/ациклической структуры и стерической загруженности лиганда на цитотоксические свойства образующихся соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы никеля(II) **1–3** были синтезированы по методике [13], исходные лиганды 1,3-дибензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-5-оксо-1,3,5-диазафосфоринан (**L2**), 2-диэтилфосфорилпиридин (**L3**) и 2-диизопропилфосфорилпиридин (**L4**) —

по методикам [14, 15]. Все растворители были очищены и высушены перед использованием.

Масс-спектры МАЛДИ (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация) были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенном лазером Nd:YAG ($\lambda = 355$ нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр был получен с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Итоговый масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером кристалла (50 лазерных импульсов). Использовали металлическую мишень MTP AnchorChip™. На мишень последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы в ацетонитриле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в метаноле. Данные были получены с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обработаны с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

ИК-спектры записывали на спектрометре Tensor 27 Bruker (Германия) в суспензиях с вазелиновым маслом в диапазоне длин волн $4000\text{--}400$ см^{−1}. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовали программное обеспечение OPUS 7/2012.

Синхронный термический анализ методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии выполняли на приборе Netzsch STA 449-F3 (Германия). Исследуемые образцы (~15 мг) нагревали в алюминиевых тиглях с перфорированными крышками от комнатной температуры до 400°C вместе с пустым тиглем, который использовали в качестве образца сравнения, со скоростью 10 град/мин в потоке аргона (скорость потока 50 мл/мин).

Оценка цитотоксического действия. Для проведения экспериментов использовали опухолевые культуры клеток М-HeLa клон 11 (эпителиоидная карцинома шейки матки, сублиния HeLa, клон М-HeLa), HuTu80 — аденокарцинома двенадцатиперстной кишки человека из коллекции Института цитологии РАН (Санкт-Петербург) и клетки печени человека (Chang liver) из коллекции НИИ вирусологии РАМН (Москва). В качестве препара-

ратов сравнения применяли субстанции тамоксифена, олигомицина, сорафениба, доксорубицина и 5-фторурацила (Sigma-Aldrich). Клетки культивировали на стандартной питательной среде Игла МЕМ с солями Эрла, глутамином (компания ПанЭко) с добавлением 10%-ной эмбриональной телячьей сыворотки (Biosera) и 1%-ных незаменимых аминокислот (ПанЭко).

Цитотоксическое действие на клетки определяли с помощью колориметрического метода клеточной пролиферации – МТТ-теста. НАДФ-Н-зависимые клеточные оксидоредуктазные ферменты при определенных условиях могут отражать количество жизнеспособных клеток. Эти ферменты способны восстанавливать тетразолиевый краситель (МТТ) – 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиум бромид в нерастворимый синне-фиолетовый формазан, который кристаллизуется внутри клетки. Количество образовавшегося формазана пропорционально числу клеток с активным метаболизмом.

Клетки высевали на 96-луночный планшет фирмы Nunc в концентрации 5×10^3 клеток на лунку в объеме 100 мкл среды и культивировали в CO_2 -инкубаторе при 37°C до образования монослоя. Затем питательную среду удаляли и в лунки добавляли по 100 мкл растворов тестируемых соединений. Исследования проводили в диапазоне концентраций 1–100 мкМ. Разведения готовили непосредственно в питательной среде с добавлением 5% ДМСО (диметилсульфоксид) для улучшения растворимости. После 24 ч инкубации клеток с тестируемыми соединениями питательную среду удаляли из планшетов и добавляли 100 мкл питательной среды без сыворотки с МТТ в концентрации 0.5 мг/мл, затем инкубировали в течение 4 ч при 37°C . По окончании инкубации среду с МТТ удаляли и для растворения образовавшихся кристаллов формазана вносили по 100 мкл ДМСО в каждую лунку. Оптическую плотность регистрировали при 540 нм на микропланшетном ридере Invitrologic (Россия). Эксперименты для всех соединений повторяли трижды.

Расчет концентрации тестируемого соединения, вызывающей подавление роста клеток на 50% (IC_{50}), осуществляли с помощью программы MLA – Quest Graph TM IC_{50} Calculator. AAT Bioquest, Inc, 26 января, 2022, <https://www.aat-bio.com/tools/ic50-calculator>. Индексы селективности SI рассчитывали как отношение значения IC_{50} (концентрация, вызывающая ингибирование роста 50% клеток в экспериментальной популяции) для нормальных клеток к значению IC_{50} для раковых клеток.

Элементный анализ осуществляли на CHNS-анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства Eurovector SpA (Италия). Образцы взвешивали на микровесах Sartorius CP2P (Germany) в оловянных капсулах.

Для проведения количественных измерений и оценки полученных данных использовали программное обеспечение Callidus 4.1. Содержание фосфора и металла определяли путем сжигания в токе кислорода.

Рентгеноструктурное исследование соединений **4-EtOH** и **5** проводили на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование с шагом 0.5° , температура 105(2) К для кристалла **4-EtOH** и 100(2) К для кристалла **5**). Кристаллы, пригодные для PCA, получали медленным упариванием растворов соединения **4** в этаноле и соединения **5** в ацетонитриле. Монокристаллы подходящего размера наклеивали на стеклянный волосок в случайной ориентации. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ APEX2 [16]. Эмпирическая коррекция поглощения на основе формы кристалла, дополнительная сферическая коррекция и учет систематических ошибок были проведены по программе SADABS [17]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [18] и уточнены полноматричным МНК по F^2 с помощью программы SHELXL-2018/3 [19] в пакете программ WinGX-2020.1 [20]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Положения атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”, положение атома водорода при атоме кислорода молекулы этанола выявлено из разностных рядов электронной плотности. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [21] и Mercury 2020.3 [22]. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2257142 (соединение **4-EtOH**) и 2257144 (соединение **5**)).

Кристаллы соединения **4-EtOH** ($\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{NiO}_4\text{P}_2$, 2BF_4 , $M = 1383.64$) голубые, призматической формы, моноклинные, при 105(2) К $a = 16.5644(16)$, $b = 10.8103(9)$, $c = 20.1369(19) \text{ \AA}$, $\beta = 96.922(4)^\circ$, $V = 3579.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, пр. гр. $P2_1/n$ (комплекс в частном положении в центре симметрии), $d_{\text{calc}} = 1.284 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.388 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1444$, $2\theta_{\text{max}} < 49.2^\circ$. Измерено 123262 отражения ($R_{\text{int}} = 0.053$), из них 5999 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 5378. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0.0809$, $wR_2 = 0.2080$ по всем отражениям, $R = 0.0751$, $wR_2 = 0.2030$ по наблюдаемым отражениям, $\text{GOOF} = 1.045$, число уточняемых параметров 434.

Кристаллы соединения **5** ($\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{NiO}_3\text{P}_3$, 2BF_4 , $M = 781.19$) голубые, пластинчатой формы, моноклинные, при 100(2) К $a = 40.0315(9)$, $b =$

$= 11.1776(2)$, $c = 16.1519(3)$ Å, $\beta = 98.585(1)^\circ$, $V = 7146.3(2)$ Å³, $Z = 8$, пр. гр. $C2/c$, $d_{\text{calc}} = 1.453$ г/см³, $\mu = 0.752$ мм⁻¹, $F(000) = 3232$, $2\theta_{\text{max}} < 64.0^\circ$. Было измерено 193115 отражений ($R_{\text{int}} = 0.124$), из них 12399 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 9492. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0.0662$, $wR_2 = 0.1204$ по всем отражениям, $R = 0.0443$, $wR_2 = 0.1129$ по наблюдаемым отражениям, $\text{GOOF} = 1.009$, число уточняемых параметров 430.

Общая методика синтеза комплексов 4–6. К раствору соответствующего лиганда (1.45 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавляли раствор $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (0.725 ммоль) в ацетонитриле (9 мл), в результате чего образовывалась реакционная смесь зеленого или бирюзового цвета. Через 12 ч перемешивания растворитель удаляли при пониженном давлении, а полученный твердый остаток промывали смесью ацетон–диэтиловый эфир (1 : 3), отфильтровывали, высушивали при пониженном давлении и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Бис-тетрафтороборат диаква-бис[κ^2 -(N,O)-1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-5-оксо-1,3,5-дизазафосфоринан]никеля(II) (4). Выход 0.65 г (90%), $t_{\text{пл}} = 326^\circ\text{C}$. Масс-спектр МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 1117 $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{F}_8]^{2+}$ (60), 1136 $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{F}_7]^+$ (100). ИК-спектр (ν , см⁻¹, минеральное масло): 2954 с, 2924 с, 2853 с, 1746 сл, 1621 сл, 1462 сл, 1377 ср, 1261 сл, 1151 сл, 1120 сл, 1052 сл, 916 сл, 850 сл, 764 сл, 707 сл, 621 сл, 546 сл. Голубой монокристалл **4-EtOH**, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **4** в этаноле.

	C	H	N	Ni	P
Найдено, %:	61.52;	5.16;	6.33;	4.42;	4.67.
Для $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{NiO}_4\text{P}_2$					
вычислено, %:	61.50;	5.20;	6.36;	4.38;	4.62.

Бис-тетрафтороборат *трис*[κ^2 -(N,O)(2-диэтилфосфорилпиридин)]никеля(II) (5). Выход 0.49 г

(88%), $t_{\text{пл}} = 150^\circ\text{C}$. Масс-спектр МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 424 $[\text{M}-\text{L}-\text{B}_2\text{F}_8]^{2+}$ (40), 443 $[\text{M}-\text{L}-\text{B}_2\text{F}_7]^+$ (100). ИК-спектр (ν , см⁻¹, минеральное масло): 3409 с, 2924 с, 2854 с, 2729 сл, 1591 сл, 1567 сл, 1463 с, 1415 сл, 1377 с, 1278 сл, 1261 сл, 1221 сл, 1153 ср, 1118 с, 1054 с, 835 сл, 774 ср, 738 ср, 724 ср, 686 сл, 666 сл, 639 сл, 557 сл, 514 сл, 497 сл, 463 сл, 425 сл. Голубой монокристалл, пригодный для РСА, был получен медленным упариванием раствора комплекса **5** в ацетонитриле.

	C	H	N	Ni	P
Найдено, %:	41.48;	5.41;	5.37;	7.51;	11.88.
Для $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_3\text{NiO}_3\text{P}_3$					
вычислено, %:	41.44;	5.46;	5.32;	7.55;	11.90.

Бис-тетрафтороборат *трис*[κ^2 -(N,O)-2-диизо-пропилфосфорилпиридин]никеля(II) (6). Выход 0.16 г (53%), $t_{\text{пл}} = 159^\circ\text{C}$. Масс-спектр МАЛДИ, m/z ($I_{\text{отн}}$, %, ион): 480 $[\text{M}-\text{L}-\text{B}_2\text{F}_8]^{2+}$ (65), 499 $[\text{M}-\text{L}-\text{B}_2\text{F}_7]^+$ (100). ИК-спектр (ν , см⁻¹, минеральное масло): 3433 ср, 2924 с, 2854 с, 2726 сл, 1641 сл, 1592 сл, 1567 сл, 1462 с, 1377 с, 1298 сл, 1172 сл, 1150 сл, 1114 ср, 1055 ср, 1036 ср, 935 сл, 884 сл, 772 сл, 753 сл, 739 сл, 723 сл, 651 сл, 640 сл, 552 сл.

	C	H	N	Ni	P
Найдено, %:	45.77;	6.29;	4.85;	6.78;	10.73.
Для $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_3\text{NiO}_3\text{P}_3$					
вычислено, %:	45.80;	6.24;	4.91;	6.82;	10.69.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и структура комплексов

При взаимодействии стерически загруженного 1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-5-оксо-1,3,5-дизазафосфоринана **L2** с $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле в соотношении лиганд : металл = 2 : 1 образуется мооядерный бис-хелатный катионный комплекс **4** состава $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, аналогичный по строению полученным ранее комплексам **1–3** [13] (схема 1):

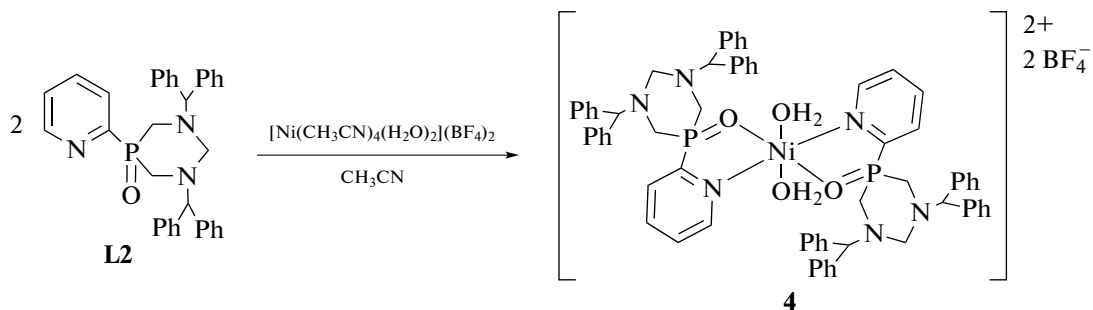


Схема 1. Синтез комплекса **4**.

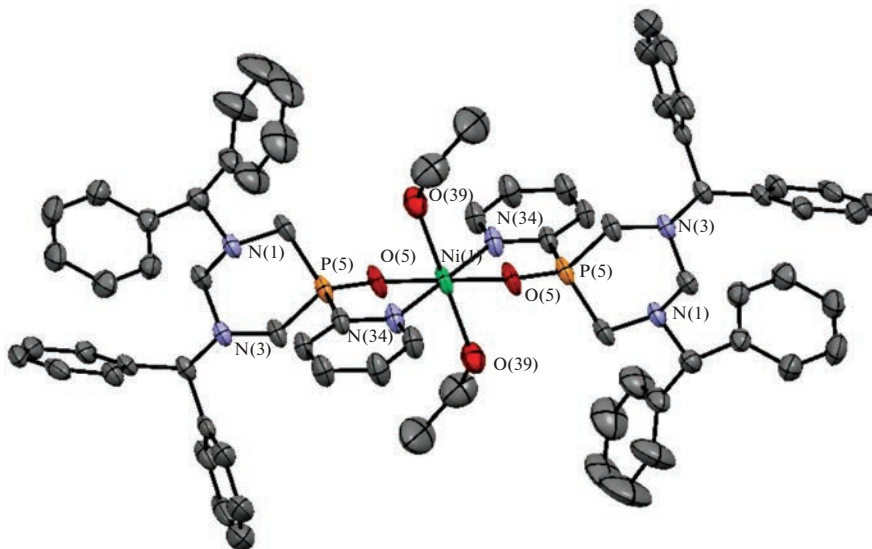


Рис. 2. Структура катиона комплекса **4-EtOH**. Атомы водорода и BF_4^- -анионы не показаны для упрощения рисунка. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

В реакции 1,4-N,O-лигандов с ациклической диалкилфосфорильной группой **L3** и **L4** с $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле неза-

висимо от стехиометрического соотношения образуются катионные моноядерные *трис*-хелатные комплексы **5** и **6** (схема 2):

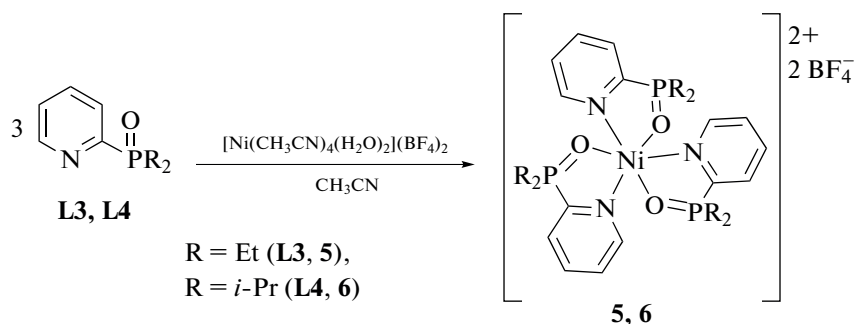


Схема 2. Синтез комплексов **5** и **6**.

Комплексы **4–6** представляют собой кристаллические порошки зеленого цвета, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей и в воде. Состав и структура полученных комплексов **4–6** установлены с помощью ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, элементного и термogravиметрического анализа, а также методом РСА. В масс-спектрах МАЛДИ комплексов **4–6** присутствуют пики с $m/z = 1117$ и 1136 (**4**), 424 и 443 (**5**), 480 и 499 (**6**), соответствующие составам $[\text{NiL}_2]^{2+}$ и $[\text{NiL}_2\text{F}]^+$. В ИК-спектрах комплексов **4–6** наблюдается смещение характеристической полосы $\text{P}=\text{O}$ -группы в дальнюю область до 1151 , 1153 и 1150 см^{-1} соответственно по сравнению со спектрами исходных лигандов **L2–L4** ($\Delta\nu = 15\text{--}23\text{ см}^{-1}$). Интенсивные полосы при $1020\text{--}1084\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям тет-

рафтороборат-аниона. Присутствие в ИК-спектре комплекса **4** интенсивной широкой полосы при 3434 см^{-1} свидетельствует о наличии молекул координированной воды. Кривая термogravиметрического анализа комплекса **4** демонстрирует потерю двух молекул воды ($\sim 3\text{ мас. \%}$) при температуре 97°C .

Структура комплексов **4** и **5** была установлена методом РСА. Перекристаллизация диаквакомплекса **4** из этанола приводит к образованию монокристаллов комплекса **4-EtOH**, в котором в качестве солигандов выступают две молекулы этанола (рис. 2).

В комплексе **4-EtOH** ион никеля(II) имеет октаэдрическую геометрию лигандного окружения, где экваториальные позиции занимают атомы азота и кислорода молекул соответствующих хе-

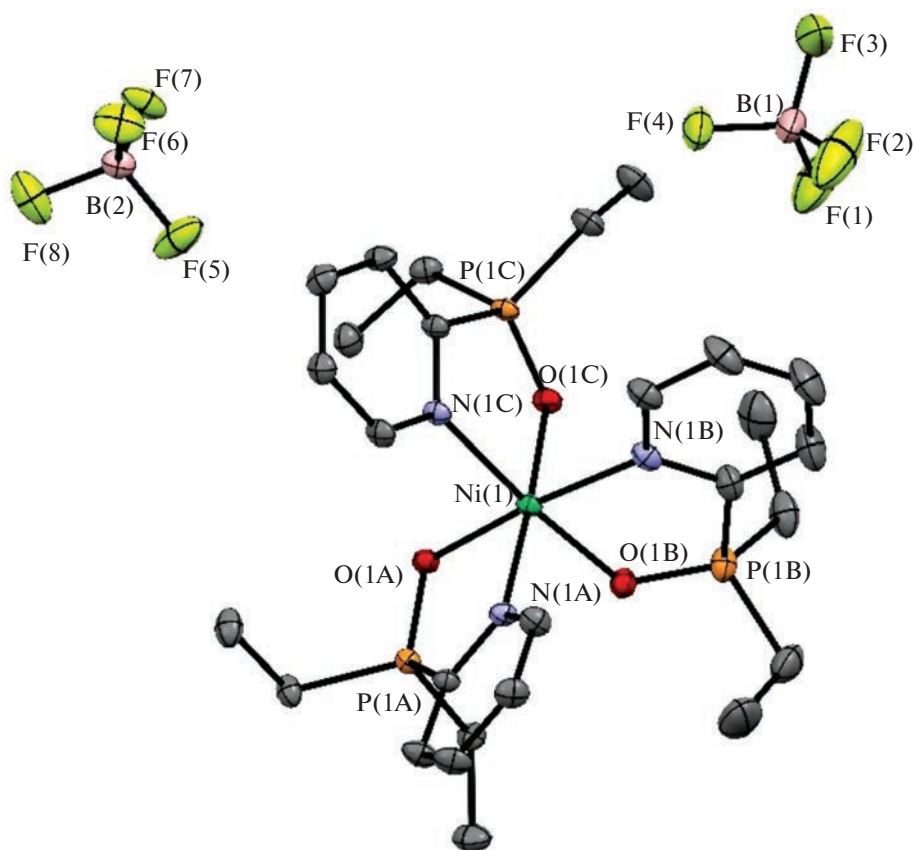


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **5**. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

латирующих N,O-лигандов с *транс*-положением донорных атомов одной природы, а в апикальной позиции находятся молекулы этанола, из которого проводили выращивание кристаллов, дополняя координационную сферу иона никеля. Длина связи P=O составляет 1.505(3) Å, что превышает длины связей P=O в схожих *бис*-хелатных комплексах [NiCl₂L₂], где в качестве лигандов выступали {(оксазолин-2-ил)метил}дифенилфосфиноксид [23] и дифенил(хинолин-8-ил)фосфиноксид [24], в которых длина связи P=O составляет 1.495(2) и 1.4973(16) Å соответственно, вероятно, ввиду большей стерической загруженности лигандов в комплексе **4-EtOH**. Длины связей Ni–N и Ni–O в комплексе **4-EtOH** аналогичны таковым в схожих комплексах и составляют 2.061(3) и 2.039(3) Å соответственно. Пятичленные хелатные циклы в комплексе **4-EtOH** имеют конформацию “конверта” с отклонением атомов кислорода в разные стороны от плоскости NCPNiNCP, которое составляет 0.360 Å. Хелатный угол ONiN равен 85.34(1)°. В комплексе **4-EtOH** происходит изменение конформации диазфосфоринанового цикла по сравнению с молекулой свободного лиганда **L2**. Так, в лиганде **L2** пиридинильный заместитель при атоме фосфора занимает экватори-

альное положение, а бензгидрильный заместитель при одном из атомов азота находится в экваториальном положении, а при другом атоме азота – в аксиальном [14]. В комплексе **4-EtOH** при сохранении конформации гетероцикла “кресло” пиридинильный заместитель при атомах фосфора находится в аксиальном положении, а оба бензгидрильных заместителя имеют экваториальную ориентацию. Стоит отметить множественные короткие контакты OH...F в комплексе **4-EtOH** с расстоянием 2.024 Å и CH...F с расстояниями 2.412–2.661 Å.

Монокристаллы соединения **5** были получены медленным упариванием насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре (рис. 3).

В комплексе **5** октаэдрическая геометрия катиона металла реализуется за счет хелатной координации трех молекул лиганда **L3**, при этом комплекс является *фак*-изомером (граневым). Структура комплекса в целом аналогична структуре *трис*-хелатного комплекса никеля(II) на основе (диметилфосфорил)метиламина [25]. Хелатные углы в комплексе **5** несколько меньше, чем в комплексе на основе (диметилфосфорил)метилами-

на $(85.8(1)–93.4(1)^\circ)$ и варьируются от $84.29(6)^\circ$ до $85.06(5)^\circ$. Длины связей $P=O$ ($1.5077(14)–1.5091(13)$ Å) и $Ni–N$ ($2.1051(15)–2.1230(16)$ Å) в комплексе **5** имеют близкие к вышеупомянутому комплексу значения, тогда как связи $Ni–O$ несколько короче ($2.0542(12)–2.0676(13)$ Å по сравнению с $2.100(2)$ Å [25]). Лиганды в комплексе **5** располагаются практически ортогонально, углы $O(1)Ni(1)O(2)$, $O(2)Ni(1)O(3)$ и $O(3)Ni(1)O(1)$ составляют 89.13° , 88.75° и 91.10° соответственно. Как и в комплексе **4-EtOH**, в комплексе **5** наблюдаются множественные короткие контакты $CN\cdots F$ с расстояниями $2.293–2.664$ Å.

Порошковая дифрактограмма образца **5** хорошо согласуется с рассчитанной на основе рентгеноструктурного исследования монокристаллов, что подтверждает его чистоту и полиморфную идентичность (рис. 4).

Цитотоксическая активность

Для полученных в данной работе комплексов никеля(II) **4–6** и комплексов никеля(II) **1–3**, полученных ранее [13], была изучена цитотоксическая активность по отношению к раковым клеткам М-HeLa (клеточная линия карциномы шейки матки) и HuTu80 (клеточная линия аденокарциномы

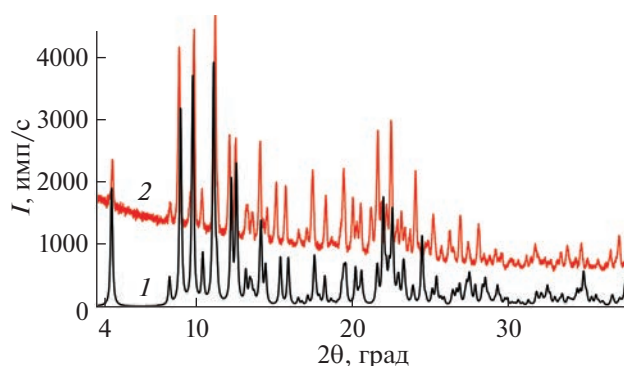


Рис. 4. Теоретическая порошковая дифрактограмма (1), рассчитанная согласно структуре комплекса **5**, и экспериментальная порошковая дифрактограмма (2).

двенадцатиперстной кишки) и здоровым клеткам печени человека Chang Liver.

В качестве препаратов сравнения использовали субстанции тамоксифена, сорафениба, доксорубина, олигомицина и 5-фторурацила. В табл. 1 представлены значения IC_{50} (концентрация полумаксимального ингибирования) и SI (индексов селективности) лигандов **L1–L4** и металлокомплексов **1–6**.

Таблица 1. Цитотоксические свойства лигандов **L1–L4** и комплексов никеля(II) **1–6**

Соединение	IC_{50} , мкМ				
	раковые клеточные линии				нормальные клеточные линии
	М-HeLa	SI	HuTu80	SI	Chang liver
Лиганды					
L1*	>100	–	>100	–	>100
L2**	24.5 ± 2.0	1.9	9.4 ± 0.7	4.9	46.3 ± 3.7
L3***	>100	–	100 ± 8.8	–	>100
L4***	98.5 ± 7.9	0.6	100 ± 8.1	0.6	61.3 ± 4.7
Комплексы никеля(II)					
1	>100	–	50.0 ± 3.8	2.0	>100
2	>100	–	>100	–	197
3	69.3 ± 5.5	1.4	35.5 ± 2.8	2.8	>100
4	13.1 ± 1.1	2.8	13.2 ± 1.1	2.8	37.1 ± 3.0
5	>100	1.0	>100	1.0	>100
6	97.0 ± 8.1	1.0	99.0 ± 8.5	1.0	>100
Тамоксифен	28.0 ± 2.5	1.7	–	–	46.2 ± 3.5
Доксорубин	3.0 ± 0.2	1.0	3.0 ± 0.2	1.0	3.0 ± 0.1
Олигомицин	3.0 ± 0.2	1.0	5.8 ± 0.4	0.5	3.0 ± 0.1
5-Фторурацил	62.0 ± 4.7	1.4	65.2 ± 5.4	1.3	86.3 ± 6.5
Сорафениб	35.6 ± 2.8	ns	8.0 ± 0.6	4.4	35.0 ± 2.6

Примечание. Опыты повторяли трижды. Результаты выражены как среднее значение $\pm$ стандартное отклонение.

* По [4], ** по [14], *** по [15].

Как видно из данных таблицы, среди исследованных лигандов наибольшую цитотоксическую активность по отношению к раковым клеткам, сопоставимую с препаратами сравнения, проявляет лиганд **L2**, содержащий стерически загруженную циклическую фосфорильную группу. Хелатирование с ионом никеля избирательно усиливает цитотоксичность лигандов, содержащих циклические фосфорильные группы, по отношению к раковым клеточным линиям. Так, комплекс **1** проявляет цитотоксичность по отношению к раковым клеткам HuTu80 с $IC_{50} = 50.0 \pm 3.8$ мкМ, что не наблюдается у исходного лиганда **L1** ($IC_{50} > 100$ мкМ). В случае лиганда **L2** хелатирование с ионом никеля(II) незначительно уменьшает его цитотоксичность по отношению к раковым клеткам HuTu80 (13.2 ± 1.1 в комплексе **4** по сравнению с 9.4 ± 0.7 мкМ у **L2**), но в то же время почти в два раза увеличивает его цитотоксичность по отношению к линии М-He-La (13.1 ± 1.1 мкМ). В случае комплексов на основе лигандов **L3** и **L4** с ациклическими фосфорильными группами значительных изменений не наблюдается, кроме небольшого уменьшения цитотоксичности по отношению к здоровым клеткам для **L4** в комплексе **6** ($IC_{50} > 100$ по сравнению с 61.3 ± 4.7 мкМ у **L4**).

Неуправляемые побочные эффекты, вызванные отсутствием селективности большинства современных химиотерапевтических препаратов для лечения рака, представляют собой сложную и постоянную проблему. Многие популярные химиотерапевтические препараты обладают хорошей цитотоксичностью, но плохой селективностью [26], поэтому селективность соединений в отношении раковых клеток является важным показателем для оценки цитотоксического действия, который характеризуется индексом селективности (SI).

Комплексы никеля(II) **1** и **3** нетоксичны по отношению к нормальным клеточным линиям Chang Liver ($IC_{50} > 100$ мкМ), однако активны в отношении раковых клеток HuTu80, и их индекс селективности (от 2.0 до 2.8) превышает индексы селективности стандартных препаратов доксорубина, олигомицина и 5-фторурацила. В случае комплекса **4** индекс селективности по отношению к обоим исследованным раковым линиям составляет 2.8, что превышает индексы селективности практически всех препаратов сравнения.

При сравнении *трис*-хелатных комплексов с ациклическими 1,4-N,O-лигандами и *бис*-хелатных комплексов с циклическими 1,4-N,O-лигандами наблюдается тенденция увеличения цитотоксической активности по отношению к раковым клеткам в случае комплексов с лигандами, содержащими циклические фосфорильные группы (комплексы **1**, **3** и **4**), по сравнению с комплексами на основе лигандов с ациклическими фос-

форильными фрагментами (комплексы **5** и **6**), которые вообще не проявили цитотоксическую активность. При этом увеличение стерической загруженности циклического лиганда в непосредственной близости к металлоцентру усиливает цитотоксические свойства. Аналогичная тенденция наблюдалась ранее и для аналогичных комплексов меди с данным типом лигандов [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе 1,4-N,O-лигандов — 1,3-добензгидрил-5-(пиридин-2-ил)-5-оксо-1,3,5-диазафосфоринана, 2-диэтилфосфорилпиридина и 2-диизопропилфосфорилпиридина — синтезированы катионные мооядерные комплексы никеля(II) с N,O-хелатным типом координации лигандов. Данные парамагнитные комплексы имеют октаэдрическую геометрию лигандного окружения, реализуемую за счет *бис*-хелатной координации двух молекул лиганда и двух молекул солигандов в случае комплекса **4** и *трис*-хелатной координации молекул N,O-лигандов в случае комплексов **5** и **6**.

Исследование цитотоксической активности ранее полученных комплексов никеля(II) на основе пиридилфосфоланоксидов **1–3** и новых комплексов никеля **4–6** показало, что хелатирование с ионом металла избирательно усиливает цитотоксичность лигандов с циклической фосфорильной группой по отношению к раковым клеткам. В случае циклического Р-оксида 1,3,5-диазафосфоринана хелатирование с ионом никеля(II) уменьшает его цитотоксичность по отношению к раковым клеткам HuTu80, но в то же время увеличивает его цитотоксичность почти в 2 раза по отношению к линии М-HeLa. *Бис*-хелатные комплексы никеля(II) **1**, **3** и **4** на основе циклических лигандов обладают цитотоксичностью по отношению к раковым клеткам HuTu80 с индексами селективности от 2.0 до 2.8, что превышает индексы селективности стандартных препаратов доксорубина, олигомицина и 5-фторурацила. Тенденция к усилению цитотоксических свойств комплексов при введении в молекулу циклического лиганда дополнительных алкильных или бензгидрильных заместителей может быть связана как со стерическими свойствами лиганда, так и с изменением липофильности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mobley H.L., Hausinger R.P. // Microbiol. Rev. 1989. V. 53. № 1. P. 85.
<https://doi.org/10.1128/mr.53.1.85-108.1989>
2. Huang W.-S., Liu S., Zou D. et al. // J. Med. Chem. 2016. V. 59. № 10. P. 4948.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b00306>
3. Finkbeiner P.P., Hehn J., Gnam C. // J. Med. Chem. 2020. V. 63. P. 7081.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c00407>
4. Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Файзуллин Р.Р. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 9. С. 522. Trigulova K.R., Shamsieva A.V., Fayzullin R.R. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 9. P. 600.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420090055>
5. Chellan P., Nasser S., Vivas L. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. № 19–20. P. 2225.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.06>
6. Lee S.-Y., Hille A., Frias C. et al. // J. Med. Chem. 2010. V. 53. № 16. P. 6064.
<https://doi.org/10.1021/jm100459k>
7. Pradeepa S.M., Bhojya Naik H.S., Vinay Kumar B. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2013. V. 101. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.062>
8. Sathisha M.P., Shetti U.N., Revankar V.K. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. № 11. P. 2338.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.10.003>
9. Datta S., Seth D.K., Gangopadhyay S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 392. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.05.034>
10. Savir S., Wei Z.J., Kent Liew J.W. et al. // J. Mol. Struct. 2020. P. 128090.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128090>
11. Li P., Niu M., Hong M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 137. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.04.0>
12. Sousa L.M., Souza W.A., Paixao D.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 511. P. 119824.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119824>
13. Шамсиева А.В., Тригулова К.Р., Файзуллин Р.Р. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. № 7. С. 1206. Shamsieva A.V., Trigulova K.R., Fayzullin R.R. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2018. V. 67. № 7. P. 1206.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2203-7>
14. Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Касимов А.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 7. С. 1410. Trigulova K.R., Shamsieva A.V., Kasimov A.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 7. P. 1410.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3547-6>
15. Enikeeva K.R., Shamsieva A.V., Kasimov A.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 545. P. 121286.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121286>
16. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
17. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonis, 1990–2004.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
20. Spek A.L. // Acta Crystallogr., Sect. D. 2009. V. 65. P. 148.
21. Farrugia L.J., Win J. // J. Appl. Crystallogr. 2012. V. 45. P. 849.
22. Macrae C.F., Sovago I. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2020. V. 53. P. 226.
<https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
23. Zhang S., Pattacini R., Jiea S. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 379.
<https://doi.org/10.1039/c1dt11352f>
24. Li Z., Sun W.-H., Wang L. et al. // J. Chem. Crystallogr. 2002. V. 32. P. 107.
<https://doi.org/10.1023/A:1015673100877>
25. Dodoff N., Maccek J., Angelova O. et al. // J. Coord. Chem. 2015. V. 22. P. 219.
<https://doi.org/10.1080/00958979009408218>
26. Montagner D., Fresch B., Browne K. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 1. P. 134.
<https://doi.org/10.1039/C6CC08100B>

УДК 667.287.53:546.663

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ТЕРБИЯ(III) – ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГИБРИДНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. А. В. Ягодин^а, И. Д. Кормищikov^б,

А. Г. Мартынов^{а, *}, Ю. Г. Горбунова^{а, с}, А. Ю. Цивадзе^{а, с}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: martynov@phche.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Темплатной кросс-конденсацией диэтоксифталонитрила (А) и фталонитрила (В), функционализированного фрагментом диэтиленгликоля, получен новый несимметричный бис-фталоцианинат тербия состава Tb(A₂B) с одной терминальной алифатической ОН-группой. Дальнейшая функционализация комплекса включала последовательную замену данной группы на иодидный и тиацетатный заместители. Синтезированные комплексы могут выступать компонентами гибридных материалов за счет иммобилизации молекул на поверхностях различной природы.

Ключевые слова: фталоцианин, двухпалубный комплекс, тербий, якорные группы, молекулярный магнетизм, гибридные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X23600706, EDN: WRKOIB

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий, связанных с хранением информации высокой плотности и квантовых вычислений, является актуальной задачей, решаемой на стыке химических и физических наук. С этой точки зрения мономолекулярный магнетизм как квантовое свойство, ассоциированное с одной из наименьших частиц материи, рассматривается как одно из наиболее перспективных явлений, на основе которых возможно создание устройств хранения и обработки информации на молекулярном уровне [1, 2].

Успехи в поиске молекулярных магнетиков были ознаменованы рядом достижений, среди которых основополагающим было открытие такого поведения у бис-фталоцианината тербия(III), благодаря чему “сэндвичевые” комплексы лантанидов с тетрапиррольными лигандами стали одним из наиболее активно исследуемых объектов [3, 4]. Важным преимуществом именно этого класса комплексов по сравнению с другими координационными и особенно металлоорганическими производными лантанидов является высокая химическая стабильность,

в том числе в условиях окружающей среды, а также возможность интеграции данных соединений в тонкопленочные и гибридные материалы [5–8].

Известно, что варьирование природы тетрапиррольных лигандов позволяет на стадии синтеза настраивать всевозможные физико-химические, в том числе и магнитные свойства получаемых комплексов, однако в последнее время особый интерес стало вызывать использование постсинтетической модификации комплексов с применением обратимых реакций протонирования [9], окисления и восстановления [10, 11], а также супрамолекулярной сборки [12, 13] и иммобилизации магнитных материалов на поверхности различных неорганических подложек – металлов и их оксидов [14–16], а также углеродных наноматериалов [17–19]. При этом для образования гибридных материалов применяют как физическую адсорбцию фталоцианинатов лантанидов на поверхностях неорганических подложек, так и ковалентную иммобилизацию за счет введения в молекулы комплексов подходящих якорных групп.

Последний способ сложнее в реализации с точки зрения необходимости получения функци-

онализированных производных, однако он позволяет добиться существенно большего разнообразия в архитектуре слоев, образованных фталоцианинами на поверхностях. Так, варьируя количество и расположение якорных групп, можно получать материалы, где плоскости тетрапиррольных макроциклов ориентированы параллельно или перпендикулярно поверхности [20], что сказывается на взаимодействиях между компонентами гибридов и их функциональными характеристиками.

В настоящей работе впервые синтезированы новые гетеролептические *бис*-фталоцианинаты тербия(III), содержащие по одной гидроксильной, иодидной или тиоэфирной якорной группе. Полученные комплексы потенциально способны к иммобилизации на поверхностях различной природы, выступая таким образом в качестве компонентов новых гибридных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе 1-гексанол и 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундецен-7 перегоняли при пониженном давлении над металлическим магнием и гидридом кальция соответственно и хранили в атмосфере аргона. Хлороформ для колоночной хроматографии и дихлорметан для синтеза перегоняли над карбонатом калия. Остальные реагенты использовали без дополнительной очистки.

Для получения окиси алюминия с пониженной активностью к навеске сухой нейтральной окиси алюминия (Macherey Nagel) I степени активности по Брокману добавляли 10 мас. % дистиллированной воды. Полученную смесь интенсивно встряхивали до полного распределения воды по окиси, выдерживали в течение 1 сут и далее использовали для проведения колоночной хроматографии в смесях хлороформа с гексаном или метанолом.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре V-700 (JASCO) в кварцевых прямоугольных кюветах с длиной оптического пути 1 см. Времяпролетные масс-спектры с матричной адсорбцией и лазерной десорбцией и ионизацией (MALDI TOF MS) регистрировали на масс-спектрометре Ultraflex (Bruker Daltonics) в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance-III (Bruker), используя в качестве реперов сигналы остаточных протонов в деутерированных растворителях. Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли анализаторе EuroVector EA3000.

Синтез 1,2-диэтоксibenзола (2). Пирокатехин **1** (2.20 г, 20 ммоль) и карбонат калия (22.2 г, 0.16 моль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, и добавляли 25 мл диметилформамида. Смесь дегазировали трехкратным ва-

куумированием и заполнением реакционной емкости аргоном, добавляли через септу шприцом этилбромид (6 мл, 8.72 г, 80 ммоль), нагревали до 70°C и перемешивали в атмосфере аргона в течение 12 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в воду, нейтрализовывали разбавленной соляной кислотой, экстрагировали этилацетатом (3 × 30 мл), промывали органическую фазу насыщенным водным раствором хлорида натрия и упаривали на роторном испарителе. Полученное красноватое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с 0 → 20 об. % ацетона. Получили соединение **1** в виде желтоватого масла. Выход 3.07 г (92%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.89 (4H, м, аром. H), 4.10 (4H, кватер, $^3J = 7.0$ Гц, OCH_2), 1.45 (6H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_3).

Синтез 1,2-дibромо-4,5-диэтоксibenзола (3). Диэтоксibenзол **2** (3.07 г, 18 ммоль) растворяли в 30 мл диметилформамида, добавляли N-бромосукцинимид (NBS, 6.91 г, 39 ммоль) и перемешивали смесь в круглодонной колбе при комнатной температуре в течение 2 сут. Затем к реакционной массе добавляли 50 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия, твердый сульфит натрия до обесцвечивания и экстрагировали раствор этилацетатом (3 × 30 мл). Органическую фазу промывали водой и упаривали на роторном испарителе. Полученное желтое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с 0 → 20 об. % ацетона. Получили дibромид **3** в виде желтоватого вязкого масла. Выход 5.85 г (98%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.07 (2H, м, аром. H), 4.05 (4H, кватер, $^3J = 7.0$ Гц, OCH_2), 1.44 (6H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_3).

Синтез 4,5-диэтоксифталонитрила А. Дibромид **3** (5.62 г, 17 ммоль), цианид цинка (3.04 г, 26 ммоль), *трис*(дибензальацетон)дипалладий(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 159 мг, 0.17 ммоль), 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен (dppf, 130 мг, 0.23 ммоль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, и дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном, добавляли шприцом через септу 12 мл диметилацетатида. Смесь перемешивали при температуре 120°C в атмосфере аргона и контролировали протекание реакции с помощью ТСХ на силифоле, используя смесь гексана с 25 об. % ацетона в качестве элюента. Через 2 ч нагревание прекращали, реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл насыщенного водного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, смывали с фильтра ацетоном. Фильтрат упаривали и полученное коричневатое твердое вещество хроматографировали на окиси алюминия хлороформом. После перекристаллизации из толуола получили фталонитрил

А в виде светло-бежевого мелкокристаллического порошка. Выход 2.96 г (79%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.12 (2H, с, аром. Н), 4.15 (4H, кватет, $^3J = 7.0$ Гц, OCH_2), 1.50 (6H, т, $^3J = 7.0$ Гц, CH_3).

Синтез 2-(2-(2-метоксифенокси)этокси)этан-1-ола 5. Гваякол **4** (922 мг, 7.4 ммоль) и карбонат калия (7.70 г, 56 ммоль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, и добавляли 15 мл диметилформамида. Смесь дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном, добавляли шприцом через септу 2-(2-хлорэтокси)этанол (1.53 мл, 1.81 г, 14 ммоль). Смесь нагревали до 70°C и перемешивали в атмосфере аргона в течение 12 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в воду, нейтрализовывали разбавленной соляной кислотой, экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), промывали органическую фазу насыщенным водным раствором хлорида натрия и упаривали на ротаторном испарителе. Полученное коричневое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с 30 $\rightarrow$ 40 об. % ацетона. Получили соединение **5** в виде желтоватого масла. Выход 1.36 г (87%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.95–6.88 (4H, м, аром. Н), 4.18 (2H, м, OCH_2), 3.89 (2H, м, OCH_2), 3.85 (3H, с, OCH_3), 3.74 (2H, м, OCH_2), 3.67 (2H, м, OCH_2).

Синтез 2-(2-(4,5-дибромо-2-метоксифенокси)этокси)этанола-1 (6). Соединение **5** (1.35 г, 6.4 ммоль) растворяли в 20 мл диметилформамида, добавляли N-бромосукцинимид (2.38 г, 13 ммоль) и полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч. Затем к реакционной массе добавляли 50 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия и твердый сульфит натрия до обесцвечивания. Полученный раствор экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), органическую фазу промывали водой и упаривали на ротаторном испарителе. Полученное желтое масло хроматографировали на силикагеле градиентным элюированием смесью гексана с 20 $\rightarrow$ 70 об. % ацетона. Получили дибромид **6** в виде желтоватого вязкого масла. Выход 2.10 г (91%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.11 (1H, с, аром. Н), 7.06 (1H, с, аром. Н), 4.13 (2H, м, OCH_2), 3.87 (2H, м, OCH_2), 3.82 (с, 3H), 3.74 (2H, м, OCH_2), 3.66 (2H, м, OCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 149.58, 148.24, 118.35, 116.55, 115.63, 114.78, 72.75, 69.37, 69.15, 61.83, 56.38.

Синтез 4-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)-5-метоксифталонитрила В. Дибромид **5** (2.01 г, 57 ммоль), цианид цинка (994 мг, 85 ммоль), *трис*(дибензальацетон)дипалладий(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 52 мг, 57 мкмоль), 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (*dppf*, 42 мг,

76 мкмоль) помещали в двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном и добавляли шприцом через септу 7 мл диметилацетамида. Смесь перемешивали при 120°C в атмосфере аргона и контролировали протекание реакции по ТСХ на силуфоле, используя смесь гексана с 40 об. % ацетона в качестве элюента. Через 2 ч нагревание прекращали, реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл насыщенного водного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, смывали с фильтра ацетоном, фильтрат упаривали и полученное коричневатое твердое вещество хроматографировали на окиси алюминия смесью хлороформа и 2 об. % метанола. После перекристаллизации из толуола получили фталонитрил **В** в виде бежевого порошка, $T_{\text{пл}} 146^\circ\text{C}$. Выход 890 мг (60%).

	C	H	N
Найдено, %	59.53;	5.60;	10.50
Для $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$			
вычислено, %	59.54;	5.38;	10.68

Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 7.59 (1H, с, аром. Н), 7.56 (1H, с, аром. Н), 4.37 (2H, м, OCH_2), 4.02 (3H, с, OCH_3), 3.90 (2H, м, OCH_2), 3.65 (2H, м, OCH_2), 3.61 (2H, м, OCH_2), 3.55 (1H, т, $^3J = 5.8$ Гц, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 154.05, 153.23, 117.58 (аром. CH), 116.80 (аром. CH), 116.66, 109.24, 109.08, 73.75 (OCH_2), 70.23 (OCH_2), 69.84 (OCH_2), 62.01 (OCH_2), 61.88, 57.12 (CH_3).

Синтез (2,3,9,10,16,17,23,24-октаэтоксифталонитрианинато)[(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)-3-метокси-9,10,16,17,23,24-гексаэтоксифталонитрианина-то]тербия(III) (A_4)Tb($\text{A}_3\text{B}-\text{OH}$). Смесь фталонитрилов **A** (887 мг, 4.1 ммоль) и **B** (54 мг, 0.21 ммоль) суспендировали в 7 мл 1-гексанола, добавляли Tb(OAc) $_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (352 мг, 1.0 ммоль) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7 (*DBU*, 0.31 мл, 2.0 ммоль), дегазировали трехкратным вакуумированием и заполнением реакционной емкости аргоном и кипятили в атмосфере аргона в течение 12 ч. После завершения реакции растворитель упаривали на ротаторном испарителе, маслянистый осадок суспендировали в смеси воды и этанола (1 : 1 об.) на ультразвуковой бане, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водным этанолом, смывали с фильтра хлороформом и фильтрат упаривали. Смесь комплексов разделяли колоночной хроматографией на дезактивированной окиси алюминия, содержащей 10 мас. % воды, градиентным элюированием смесью хлороформа с 20 $\rightarrow$ 0 об. % гексана и затем смесью хлороформа с 0.5 $\rightarrow$ 2 об. % метанола. Дополнительную очистку целевого комплекса проводили гелепроникаю-

шей хроматографией на сорбенте Bio-Beads S-X1 элюированием смесью хлороформа и 2.5 об. % метанола. После упаривания хроматографических фракций комплекс **(A₄)Tb(A₃B–OH)** был выделен в виде темно-зеленого твердого вещества (78 мг, 19%). Масс-спектр MALDI TOF: для C₉₇H₉₈N₁₆O₁₈Tb m/e = 1935 (расчет), 1934 (найденно) [M]⁺. ЭСП (CHCl₃), λ, нм ($A_{\text{норм}}$): 292 (0.76), 335 (0.69), 370 (0.83), 485 (0.28), 608 (0.22), 673 (1.00), 802 (0.03), 909 (0.05), 1434 (0.08), 1580 (0.11).

Синтез (2,3,9,10,16,17,23,24-октаэтоксифталоцианинато)[(2-(2-иодэтоксидэтокси)-3-метокси-9,10,16,17,23,24-гексаэтоксифталоцианинато]тербия(III) (A₄)Tb(A₃B–I). Кристаллический иод (28 мг, 0.11 ммоль) растворяли в 3 мл сухого дихлорметана, к раствору добавляли трифенилфосфин (35 мг, 0.13 ммоль) и имидазол (15 мг, 0.22 ммоль). К полученной суспензии прибавляли раствор комплекса **(A₄)Tb(A₃B–OH)** (72 мг, 37 мкмоль) в 3 мл сухого дихлорметана. Колбу оборачивали фольгой для защиты реакционной массы от света. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре и контролировали протекание реакции по ТСХ на силуфол, используя смесь хлороформа с 5 об. % метанола в качестве элюента. Через 1 ч к смеси добавляли водный раствор сульфата натрия, продукт реакции экстрагировали хлороформом, экстракт промывали водой и упаривали на ротационном испарителе. Целевой продукт выделяли с использованием хроматографии на окиси алюминия градиентным элюированием смесью хлороформа с 20 → 0 об. % гексана. Дополнительную очистку целевого комплекса проводили гель-проникающей хроматографией на сорбенте Bio-Beads S-X1 элюированием смесью хлороформа и 2.5 об. % метанола. После упаривания хроматографических фракций комплекс **(A₄)Tb(A₃B–I)** выделили в виде темно-зеленого твердого вещества. Выход 60 мг (79%). Масс-спектр MALDI TOF: для C₉₉H₉₇IN₁₆O₁₇Tb m/e = 2045 (расчет), 2045 (найденно) [M]⁺. ЭСП (CHCl₃), λ, нм ($A_{\text{норм}}$): 292 (0.65), 335 (0.60), 370 (0.77), 485 (0.27), 608 (0.21), 673 (1.00), 804 (0.03), 909 (0.05), 1434 (0.09), 1579 (0.11).

Синтез (2,3,9,10,16,17,23,24-октаэтоксифталоцианинато)[(2-(2-ацетилтиозэтокси)этокси)-3-метокси-9,10,16,17,23,24-гексаэтоксифталоцианинато]тербия(III) (A₄)Tb(A₃B–Sac). Комплекс **(A₄)Tb(A₃B–I)** (45 мг, 22 мкмоль) растворяли в 12 мл ДМФА, добавляли тиоацетат калия (10 мг, 88 мкмоль), реакционную массу перемешивали при 50°C, контролируя протекание реакции по масс-спектрам MALDI TOF. Через 5 ч реакционную массу выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, смывали с фильтра хлороформом и упаривали. Целевой комплекс выделяли колоночной хроматографией на окиси алюминия градиентным элюированием смесью хлороформа с 20 → 0 об. % гексана,

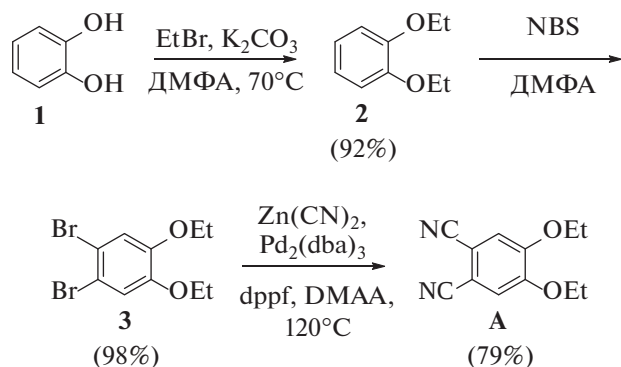
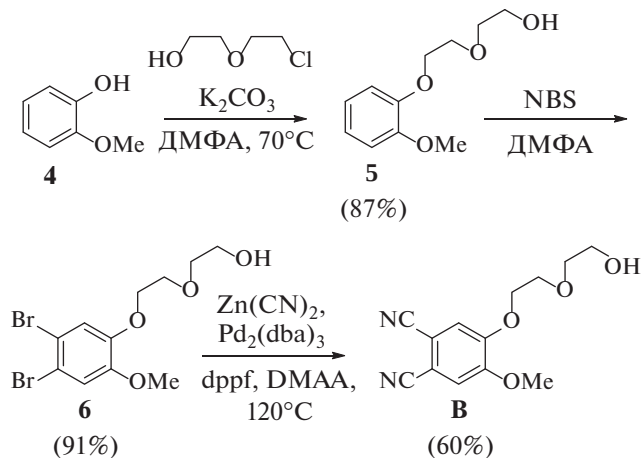
а затем смесью хлороформа с 0.5 → 2 об. % метанола. Дополнительную очистку целевого комплекса проводили гельпроникающей хроматографией на сорбенте Bio-Beads S-X1 элюированием смесью хлороформа и 2.5 об. % метанола. После упаривания хроматографических фракций комплекс **(A₄)Tb(A₃B–Sac)** выделили в виде темно-зеленого твердого вещества. Выход 30 мг (68%). Масс-спектр MALDI TOF: для C₉₉H₁₀₀N₁₆O₁₈STb m/e = 1993 (расчет), 1993 (найденно) [M]⁺. ЭСП (CHCl₃), λ, нм ($A_{\text{норм}}$): 292 (0.86), 336 (0.79), 369 (0.92), 485 (0.33), 608 (0.25), 673 (1.00), 803 (0.03), 908 (0.05), 1436 (0.10), 1580 (0.14). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: –2.05 (3H, с, SCOCH₃), –8.46 и –8.86 (2 × 1H, 2 с, δ^{exo, endo}-OCH₂), –10.90 и –11.13 (2 × 1H, 2 с, γ^{exo, endo}-OCH₂), –18.03 и –19.26 (2 × 1H, 2 с, β^{exo, endo}-OCH₂), –21.07...–21.80 (42H, м, OCH₂CH₃), –28.84 (1H, с, α^{exo}-OCH₂), –29.57 (14H, с, *exo*-OCH₂CH₃), –34.87 (3H, с, OCH₃), –42.33 (1H, с, α^{endo}-OCH₂), –43.46 (14H, с, *endo*-OCH₂CH₃), –116.72...–117.54 (16H, ш. м, H_{PC}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами был синтезирован новый несимметричный фталоцианин, содержащий три 4,5-ди-*n*-бутоксизамещенные изоиндольные группы, а также одну изоиндольную группу с двумя диэтиленгликолевыми заместителями с терминальными функционализируемыми ОН-группами [21–23]. На основе этого фталоцианина синтезированы двух- и трехпалубные комплексы европия(III), содержащие четыре и шесть якорных гидроксильных групп, использованных далее для иммобилизации комплексов на поверхности квантовых точек с целью получения гибридных оптических ограничителей [24]. Следует отметить, что наличие в синтезированных комплексах нескольких якорных групп может обеспечивать более эффективное связывание молекул с квантовыми точками, однако при этом нельзя исключать связывание одной молекулы с парой квантовых точек, что объясняет наблюдаемую агрегацию частиц в полученном материале. В связи с этим в данной работе нами предложен подход к получению гетеролептических *бис*-фталоцианинатов тербия(III), содержащих всего один якорный фрагмент диэтиленгликоля, для реализации единственного механизма связывания комплекса с наноструктурированными материалами.

В качестве исходных компонентов для получения таких *бис*-фталоцианинов нами синтезированы фталонитрилы **A** и **B** – производные пирокатехина **1** (рис. 1) и гваякола **4** (рис. 2).

Обе синтетические последовательности включали алкилирование фенольных ОН-групп соответствующими реагентами с последующим электрофильным ароматическим бромированием под

Рис. 1. Схема синтеза 4,5-диэтоксифталонитрила **A**.Рис. 2. Схема синтеза 4-(2-(2-гидроксиэтокс)этокс)-5-метоксифталонитрила **B**.

действием N-бромосукцинимид (NBS) и Pd-катализируемым цианированием [25, 26]. В качестве цианирующего агента был использован цианид цинка Zn(CN)₂, а в качестве каталитической системы — *трис*(дибензальацетон)дипалладий(0) Pd₂(dba)₃ и 1,1'-*бис*(дифенилфосфино)ферроцен dppf. Следует отметить, что фталонитрил **A** уже был описан и использован для получения фталоцианинов [27, 28], а соединение **B** ранее не было известно.

На следующем этапе работы была предпринята попытка темплатной конденсации фталонитрила **B** с избытком фталонитрила **A** в кипящем пентаноле в присутствии металлического магния с последующим демецеллированием смеси магневых комплексов MgA_xB_{4-x} с образованием смеси фталоцианинов H₂A_xB_{4-x}, где $x = 0-4$ (рис. 3, путь а). Предполагалось выделение из данной смеси лигандов состава H₂A₄ и H₂A₃B для их последующего взаимодействия с ацетатом тербия(III) и получения целевого комплекса, содержащего данные лиганды. Однако оказалось, что введение в молекулы свободных оснований фталоцианинов этоксильных групп недостаточно для придания им растворимости, необходимой для возможности их разделения с использованием колоночной хроматографии.

В связи с этим далее была проведена темплатная конденсация смеси фталонитрилов **A** и **B** в присутствии ацетата тербия(III) и 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундецена-7, DBU в кипящем 1-гексаноле (рис. 3, путь б). Чтобы подавить образование продуктов реакции, содержащих более одного фрагмента диэтиленгликоля, в реакции использовали значительный избыток фталонитрила **A** (20 экв) по отношению к фталонитрилу **B** [29]. По данным масс-спектрометрии MALDI TOF, в смеси продуктов присутствовали комплексы состава Tb(A₈), Tb(A₇B) и Tb(A₆B₂). В отличие от малорастворимых свободных оснований, эти комплексы хорошо растворялись в хлороформе и его смесях с гексаном и метанолом, что позволило использовать

колоночную хроматографию на окиси алюминия для их разделения.

Отделение симметричного комплекса Tb(A₈) от более полярных несимметричных производных легко осуществляли колоночной хроматографией смеси на нейтральной окиси алюминия I степени активности по Брокману, однако на этом же сорбенте не удалось разделить смесь Tb(A₇B) и Tb(A₆B₂). Обнаружено, что снижение активности до IV степени путем введения в сухую окись 10 мас. % воды до проведения колоночной хроматографии позволило получить сорбент, на котором градиентным элюированием смесью хлороформа и метанола удалось добиться разделения этих комплексов, в результате выход целевого несимметричного производного составил 19%. Попытки разделения изомерных комплексов состава Tb(A₆B₂) не предпринимались.

Полученный *бис*-фталоцианинат, содержащий одну терминальную OH-группу, сам по себе уже может выступать в качестве компонента гибридных материалов из-за возможности его иммобилизации на поверхностях, модифицированных остатками карбоновых кислот. Так, данный подход был использован нами ранее для образования сложноэфирных мостиков между квантовыми точками, модифицированными меркаптоянтарной кислотой, и фталоцианинатами европия(III), содержащими фрагменты диэтиленгликоля с терминальными OH-группами [24]. Для расширения возможностей применения комплекса Tb(A₇B) мы провели его дальнейшую модификацию в соответствии с ранее разработанным подходом [22, 30, 31], включавшим последовательную замену OH-группы на атом иода и тиацетатный фрагмент (рис. 4а). Для удобства в дальнейшем будем использовать новое обозначение синтезированных несиммет-

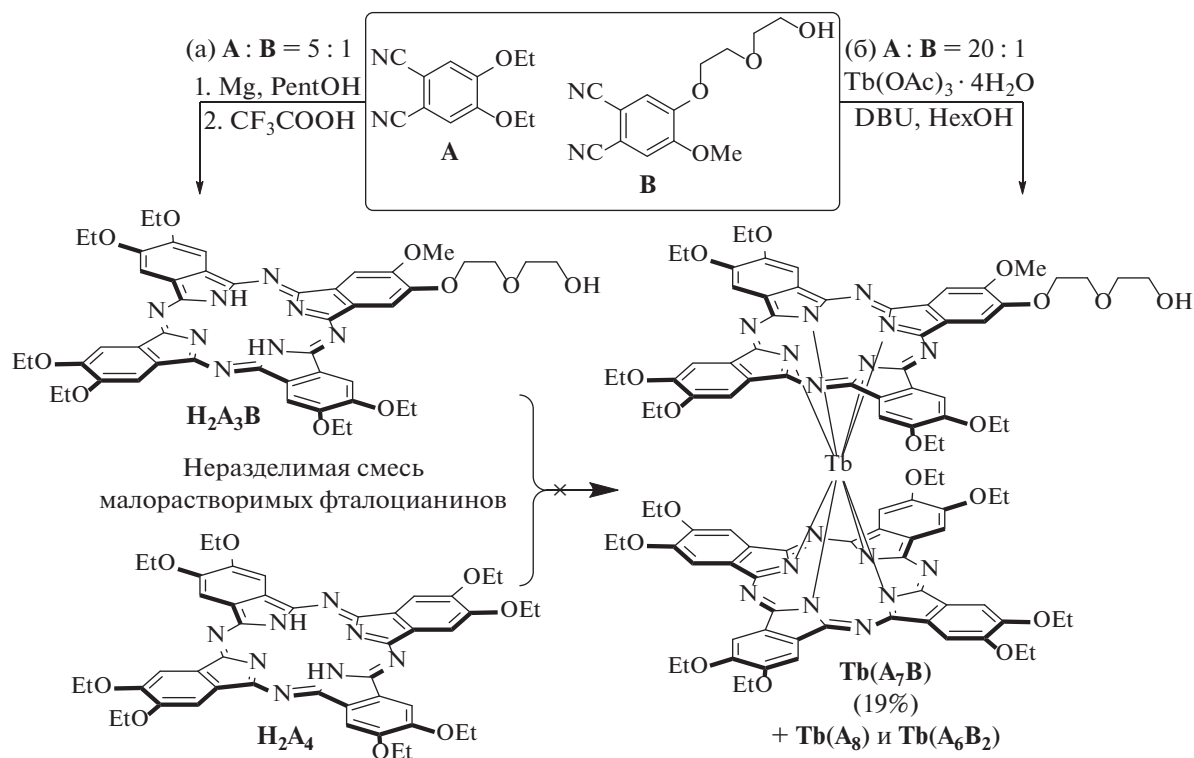


Рис. 3. Схема синтеза бис-фталоцианината тербия, функционализированного фрагментом диэтиленгликоля с терминальной OH-группой.

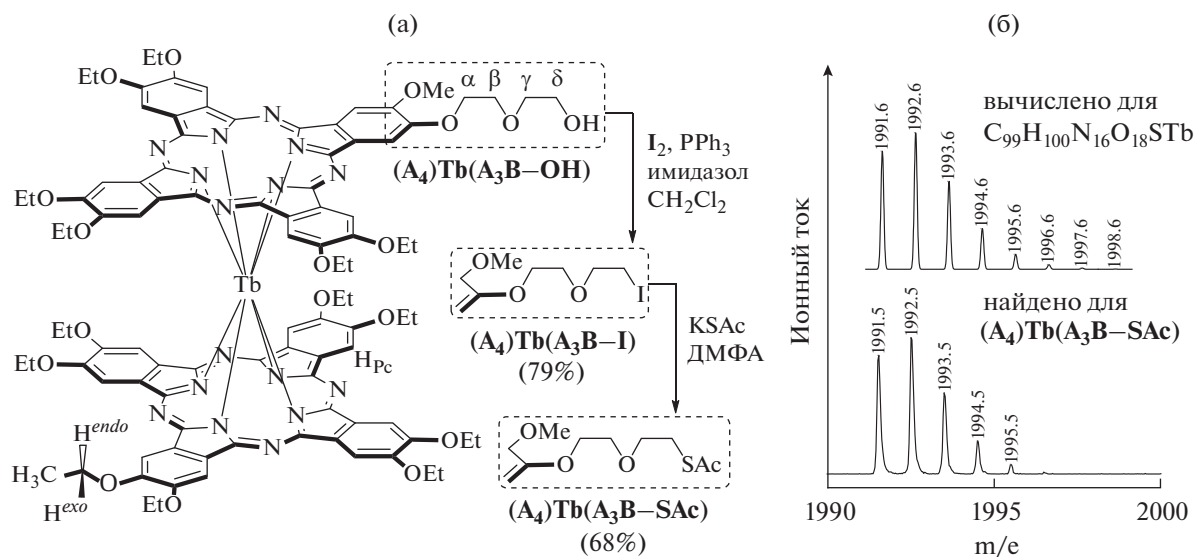


Рис. 4. Схема функционализации бис-фталоцианината тербия(III) $(A_4)Tb(A_3B-OH)$ с обозначениями протонов, использованными для отнесения спектров ЯМР 1H (а); сравнение расчетного и экспериментально наблюдаемого изотопного распределения молекулярного иона в масс-спектре MALDI TOF комплекса $(A_4)Tb(A_3B-Sac)$ (б).

ричных комплексов — $(A_4)Tb(A_3-X)$, где $X = OH, I$ или Sac .

Для замены гидроксильной группы на атом иода использовали реакцию $(A_4)Tb(A_3B-OH)$ с ад-

дуктом молекулярного иода с трифенилфосфином и имидазолом в дихлорметане, выход $(A_4)Tb(A_3B-I)$ составил 79%. Взаимодействием полученного иодопроизводного с тиацетатом калия в диме-

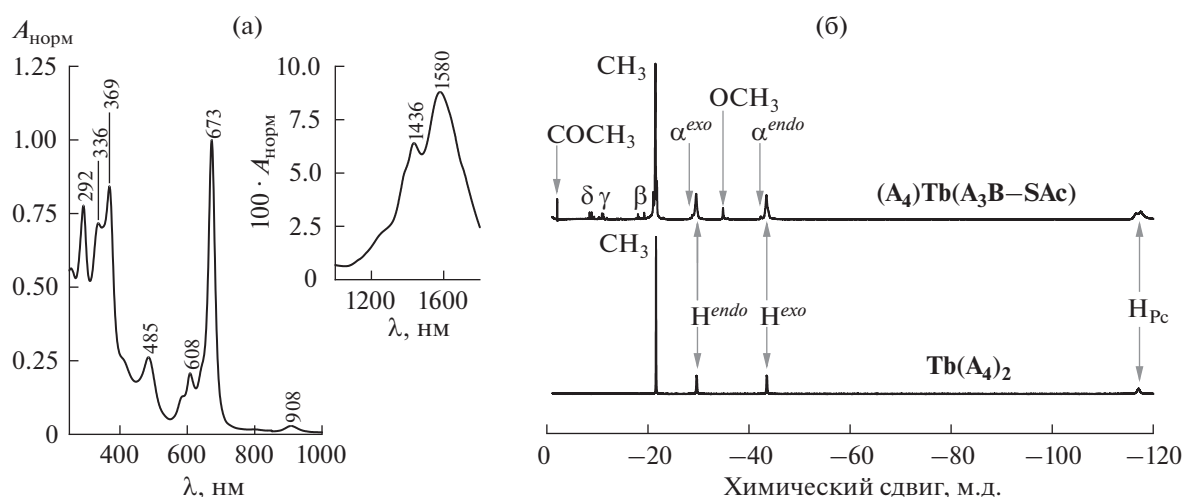


Рис. 5. Нормированный электронный спектр поглощения *бис*-фталоцианината тербия(III) ($(A_4)Tb(A_3B-SAc)$) в хлороформе; на вставке показано поглощение в ближней ИК-области (а); сравнение спектров ЯМР комплексов $Tb(A_4)_2$ и $(A_4)Tb(A_3B-SAc)$ в $CDCl_3$ (б). Обозначения протонов приведены на рис. 4а.

тилформамиде с выходом 68% был получен целевой тиоэфир ($(A_4)Tb(A_3B-SAc)$). Все целевые соединения были идентифицированы с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF (рис. 4б).

Электронные спектры поглощения синтезированных двухпалубных комплексов имели типичный вид для нейтральных *бис*-фталоцианинатов трехвалентных лантанидов ($Pc^{-\bullet}Ln^{3+}(Pc^{2-})$) с интенсивными полосами Q и Core, обусловленными электронными переходами между заполненными и вакантными молекулярными орбиталями, локализованными на макроциклах (рис. 5а). В спектрах также наблюдали полосы поглощения в ближней ИК-области, обусловленные наличием в молекулах неспаренного электрона, делокализованного по π -системе [32]. Положение полос поглощения не зависело от природы терминального заместителя.

Другой характерной особенностью синтезированных комплексов является значительное смещение сигналов резонанса ароматических и алифатических протонов в спектрах ЯМР 1H , обусловленное парамагнитной природой иона Tb^{3+} [33] (рис. 5б). Величина наблюдаемого лантанид-индуцированного сдвига уменьшается с увеличением расстояния между металлоцентром и рассматриваемым протоном. Значительный парамагнетизм комплекса обуславливает возможность конструирования на его основе молекулярных магнитных материалов.

Таким образом, с использованием темплатной кросс-конденсации 4,5-диэтоксифталонитрила **A** и 4-(2-(2-гидрокси)этокси)-5-метоксифталонитрила с ацетатом тербия(III) синтезирован несимметричный *бис*-фталоцианинат $(A_4)Tb(A_3B-OH)$, терминальная группа которого замещена на иодидную и тиоацетатную якорные группы, которые

впоследствии могут быть использованы для иммобилизации синтезированных комплексов на поверхностях различной природы для получения функциональных гибридных материалов. Так, тиоацетатное производное может быть иммобилизовано на поверхности благородных металлов и их наночастиц за счет гидролиза тиоэфирной связи, протекающей *in situ* в присутствии таких металлов [30, 31].

Следует отметить, что применение гибридов на основе данного комплекса может не ограничиваться только созданием магнитных материалов, области их потенциального применения также включают нелинейную оптику [24], молекулярное распознавание [31, 34] и органическую электронику [35, 36].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10174-П, <https://rscf.ru/project/21-73-03031/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coronado E. // Nat. Rev. Mater. 2019. V. 5. № 2. P. 87. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>
2. Yamashita M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021. V. 94. № 1. P. 209. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200257>
3. Wang H., Wang B.W., Bian Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. № P1. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.004>

4. Martynov A.G., Horii Y., Katoh K. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. № 22. P. 9262.
<https://doi.org/10.1039/d2cs00559j>
5. Basova T.V., Ray A.K. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 6. P. 061001.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9fe8>
6. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // Macroheterocycles 2020. V. 13. № 4. P. 311.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
7. Chan W.L., Xie C., Lo W.S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 21. P. 12189.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00828d>
8. Bouvet M., Gaudillat P., Suisse J.-M.M. // J. Porphyr. Phthalocyanines 2013. V. 17. № 08n09. P. 628.
<https://doi.org/10.1142/S1088424613300048>
9. Tanaka D., Inose T., Tanaka H. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 63. P. 7796.
<https://doi.org/10.1039/c2cc00086e>
10. Gonidec M., Davies E.S., McMaster J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 6. P. 1756.
<https://doi.org/10.1021/ja9095895>
11. Konarev D.V., Khasanov S.S., Batov M.S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 8. P. 5058.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00131>
12. Horii Y., Kishiue S., Damjanović M. et al. // Chem. – A Eur. J. 2018. V. 24. № 17. P. 4320.
<https://doi.org/10.1002/chem.201705378>
13. Katoh K., Yasuda N., Damjanović M. et al. // Chem. – A Eur. J. 2020. V. 26. № 21. P. 4805.
<https://doi.org/10.1002/chem.201905400>
14. Stepanow S., Honolka J., Gambardella P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 34. P. 11900.
<https://doi.org/10.1021/ja105124r>
15. Zhang Y., Wang Y., Liao P. et al. // ACS Nano 2018. V. 12. № 3. P. 2991.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00751>
16. Malavolti L., Poggini L., Margheriti L. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 98. P. 11506.
<https://doi.org/10.1039/c3cc46868b>
17. Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. № 10. P. 6656.
<https://doi.org/10.3390/ijms12106656>
18. Gómez-Segura J., Díez-Pérez I., Ishikawa N. et al. // Chem. Commun. 2006. № 27. P. 2866.
<https://doi.org/10.1039/B606276H>
19. Katoh K., Sato J., Nakanishi R. et al. // J. Mater. Chem. C 2021. V. 9. № 33. P. 10697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01026C>
20. Schweikart K.-H., Malinovskii V.L., Diers J.R. et al. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 4. P. 808.
<https://doi.org/10.1039/b108520d>
21. Britton J., Martynov A.G., Oluwole D.O. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines 2016. V. 20. P. 1296.
<https://doi.org/10.1142/S1088424616501042>
22. Oluwole D.O., Yagodin A.V., Britton J. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 46. P. 16190.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03867D>
23. Managa M., Khene S., Britton J. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines 2018. V. 22. № 01n03. P. 137.
<https://doi.org/10.1142/S1088424618500128>
24. Oluwole D.O., Yagodin A.V., Mkhize N.C. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 12. P. 2820.
<https://doi.org/10.1002/chem.201604401>
25. Iqbal Z., Lyubimtsev A., Hanack M. // Synlett 2008. № 15. P. 2287.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1078269>
26. Martynov A.G., Birin K.P., Gorbunova Y.G. et al. // Macroheterocycles 2013. V. 6. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.6060/mhc130221m>
27. Takamatsu S., Ishikawa T., Koshihara S. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 18. P. 7250.
<https://doi.org/10.1021/ic700954t>
28. Platonova Y.B., Volov A.N., Tomilova L.G. // J. Catal. 2019. V. 373. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.003>
29. Alpugan S., İsci Ü., Albrieux F. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 56. P. 7466.
<https://doi.org/10.1039/c4cc02523g>
30. Shokurov A.V., Yagodin A.V., Martynov A.G. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 5. P. 051006.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9a5e>
31. Shokurov A.V., Yagodin A.V., Martynov A.G. et al. // Small 2022. V. 18. № 2. P. 2104306.
<https://doi.org/10.1002/smll.202104306>
32. May A., Majumdar P., Martynov A.G. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines 2020. V. 24. № 04. P. 589.
<https://doi.org/10.1142/S108842462050011X>
33. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020091>
34. Mukherjee D., Manjunatha R., Sampath S. et al. // Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, in: Mater. Chem. Sens., Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 165–226
https://doi.org/10.1007/978-3-319-47835-7_8
35. Zhang Y., Cai X., Bian Y. et al. // Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds for Field Effect Transistors (FETs), in: J. Jiang (Ed.), Funct. Phthalocyanine Mol. Mater., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 275–322
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-04752-7>
36. Kumar A., Meunier-Prest R., Bouvet M. // Sensors. 2020. V. 20. № 17. P. 4700.
<https://doi.org/10.3390/s20174700>

УДК 546

КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ПОЛИПИРИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2023 г. О. Ю. Трофимова^{a, *}, К. И. Пашанова^a, И. В. Ершова^a, М. В. Арсеньев^a,
И. А. Якушев^b, П. В. Дороватовский^c, Р. Р. Айсин^d, А. В. Пискунов^a

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^dИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: olesya@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Синтезированы катехолатные комплексы меди(II) на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с N-донорными лигандами фенантролинового ряда: (3,6-Cat)Cu(Phen) (I), (3,6-Cat)Cu(DPQ) (II) и (3,6-Cat)Cu(DPPZ) (III), где 3,6-Cat — дианион 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, Phen — фенантролин, DPQ — дипиридо[3,2-d:2',3'-f]хиноксалин, DPPZ — дипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин. Синтезированные гетеролептические комплексы меди(II) демонстрируют внутримолекулярный перенос заряда лиганд—лиганд, что обуславливает их интенсивную фиолетовую окраску. Электронное строение синтезированных хромофоров исследовано методами электронной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и квантово-химических расчетов. Молекулярное и кристаллическое строение синтезированных соединений установлено методом PCA (CIF files CCDC 2250975 (I · THF), 2250976 ((II · THF)(II)) · 3THF), 2250977 (II)).

Ключевые слова: медь, редокс-активный лиганд, катехолат, фенантролин, перенос заряда, электронная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X23600846, **EDN:** YIEZEI

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений развития современной координационной химии — синтез и изучение строения и оптофизических характеристик донорно-акцепторных хромофорных комплексов металлов, содержащих одновременно два типа редокс-активных лигандов [1, 2]. Дизайн комплексов металлов, в которых редокс-активные лиганды, координированные на металлоцентр, находятся в различных степенях окисления (нейтральной и дианионной), создает условия для эффективного фотоиндуцированного переноса заряда от донора к акцептору (схематичное представление простейшего хромофора такого типа: D—M—A, где D — донор, A — акцептор, M — металл). В хромофорах типа LL'CT (ligand-to-ligand charge transfer) разделение зарядов позволяет наблюдать фотоиндуцированный внутримолекулярный процесс, который заключается в переносе

заряда с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) электрононасыщенного донорного лиганда на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) электронодефицитного акцепторного лиганда [3–6]. Планарное взаимное расположение взаимодействующих молекулярных орбиталей двух лигандов в металлокомплексе является оптимальным для осуществления внутримолекулярного переноса заряда по типу LL'CT [7, 8]. Следовательно, оптические свойства хромофоров могут быть настроены путем подбора необходимых по электронным свойствам органических линкеров, участвующих в процессе комплексообразования. В некоторых случаях орбитали ВЗМО и НСМО имеют смешанный характер за счет вклада *d*-орбиталей металлоцентра [8–12]. Работы [13–15] посвящены синтезу и изучению свойств радикалсодержащих LL'CT-хромофоров. Так, на примере магнитоактивных комплексов Pd(II) и Pt(II), катехолатная часть которых содержит нит-

ронилнитроксильный радикал, показано влияние электронного строения лигандов на время жизни высокоспинового возбужденного состояния.

Существенным преимуществом LL'CT-хромофоров над хорошо изученными производными типа MLCT (metal-to-ligand charge transfer) [16–20] является возможность отказаться от использования таких дорогостоящих и токсичных металлов, как осмий и рутений. Поэтому в последние годы все больший интерес вызывает получение хромофоров на основе распространенных в природе металлов. Так, недавно исследованы оптические свойства LL'CT-хромофоров на основе катехолатов непереходных (цинк и галлий) [21–23] и переходных (никель, кобальт, медь) [24, 25] металлов. Согласно [25], плоскоквадратные гетеролептические производные меди(II) позволяют получать весьма эффективные LL'CT-хромофору наравне с традиционными для этой темы производными Ni, Pt и Pd [25]. При этом необходимо отметить, что особенности строения и свойства соединений меди с двумя типами лигандов (донор (катехолат)/акцептор (N-донорный лиганд)) в координационной сфере металла изучают довольно давно [26–33], однако внимание исследователей к процессам переноса заряда в таких комплексах уделяется достаточно редко [34–36].

Целью настоящего исследования стали синтез и изучение оптических свойств LL'CT-хромофоров меди(II) на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и N-донорных лигандов фенантролинового типа. Получены гетеролептические комплексы меди(II) состава (3,6-Cat)Cu(Phen) · THF (I · THF), [(3,6-Cat)Cu(DPQ) · THF][(3,6-Cat)Cu(DPQ)] · 3THF [(II · THF)(II)] · 3THF и (3,6-Cat)Cu(DPPZ) (III), где 3,6-Cat — дианион 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, Phen — фенантролин, DPQ — дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хинокалин, DPPZ — дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле, кюветы KBr). Элементный анализ проводили на приборе Elementar Vario El cube. Электронные спектры поглощения (ЭСП) твердых образцов в области 220–1400 нм получали для их суспензий в вазелиновом масле на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i, оснащенный интегральной сферой ISR 2600Plus, ЭСП растворов комплексов меди(II) — на спектрофотометре СФ-2000. Спектры ЭПР записывали на спектрометре Bruker MiniScore MS-5000 Magnettech. В работе использовали следующие коммерческие реактивы: Phen, тетрагидрофуран (THF), NN-диметилформамид (DMF). Диимины DPQ и DPPZ синтезировали по известным методикам [37]. Бис(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолят)меди(II) ((3,6-SQ)₂Cu) син-

тезировали в соответствии с рекомендациями, описанными в работе [38].

Синтез комплексов (3,6-Cat)Cu(Phen) (I), (3,6-Cat)Cu(DPQ) (II) и (3,6-Cat)Cu(DPPZ) (III). Операции по синтезу гетеролептических производных меди(II) проводили в анаэробных условиях. К раствору (3,6-SQ)₂Cu (0.5 ммоль, 0.252 г) в 15 мл тетрагидрофурана приливали 15 мл раствора одного из нейтральных N-донорных лигандов (0.5 ммоль, 0.09 г Phen, 0.116 г DPQ) 0.141 г DPPZ) в том же растворителе. Оба раствора предварительно нагревали до температуры 50°C. Сразу после смешивания растворов наблюдали изменение цвета реакционной смеси и образование мелкокристаллических интенсивно окрашенных продуктов синего цвета. Полученные образцы собирали на фильтре Шотта и промывали 5 мл THF. Производные I–III в кристаллическом состоянии устойчивы к действию влаги и кислорода воздуха. При кристаллизации из горячего раствора THF получены кристаллы I · THF и [(II · THF)(II)] · 3THF, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Интересно, что медленное высушивание маточного раствора с [(II · THF)(II)] · 3THF на воздухе приводит к кристаллизации бессольватного производного II, строение которого также определено методом РСА. Элементный анализ и ЭСП проводили практически сразу после выделения комплексов меди из реакционной смеси и просушивания их на воздухе. Согласно данным элементного анализа, соединения I · THF и [(II · THF)(II)] · 3THF имеют состав, согласующийся с данными РСА, полученными для монокристаллических образцов. Производное III не содержит сольватных молекул растворителя.

Выход I · THF 82%.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1624 ср, 1605 ср, 1580 ср, 1514 ср, 1430 ср, 1402 с, 1355 ср, 1346 с, 1279 ср, 1257 с, 1246 с, 1221 ср, 1206 ср, 1199 ср, 1148 с, 1105 ср, 1081 сл, 1046 сл, 1025 сл, 975 с, 939 ср, 924 сл, 908 сл, 874 ср, 840 с, 807 ср, 777 ср, 766 ср, 739 с, 697 с, 649 с, 595 ср, 488 сл, 468 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	70.50;	6.95;	5.27.
Для C ₃₀ H ₃₆ CuN ₂ O ₃			
вычислено, %:	70.89;	6.77;	5.22.

Электронный спектр поглощения (суспензия в вазелиновом масле), λ , нм: 270, 297, 360, 562.

Электронный спектр поглощения (THF), λ , нм/ε, л см⁻¹ моль⁻¹: 616/1441.

Электронный спектр поглощения (DMF), λ , нм/ε, л см⁻¹ моль⁻¹: 445/1235, 546/1218.

Выход [(II · THF)(II)] · 3THF 78%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1615 ср, 1600 ср, 1581 ср, 1485 ср, 1408 с, 1385 ср, 1342 ср, 1314 сл, 1303 сл, 1281 сл, 1257 с, 1249 с, 1211 ср, 1195 сл, 1148 ср, 1131 ср, 1086 с, 1028 сл, 978 с, 938 ср, 920 сл, 843 сл, 815 с, 765 ср, 695 с, 644 ср, 596 ср, 568 сл, 489 сл, 466 ср.

	C	H	N
Найдено, %:	68.23;	6.36;	8.85.
Для $\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$			
вычислено, %:	68.48;	6.72;	8.58.

Электронный спектр поглощения (суспензия в вазелиновом масле), λ , нм: 266, 340, 410, 620.

Электронный спектр поглощения (THF), λ , нм/ε, л см^{-1} моль $^{-1}$: 640/1342.

Электронный спектр поглощения (DMF), λ , нм/ε, л см^{-1} моль $^{-1}$: 445/1166, 568/1424.

Выход III 65%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1621 ср, 1601 ср, 1585 ср, 1488 с, 1420 ср, 1404 с, 1352 с, 1341 с, 1323 сл, 1305 сл, 1284 ср, 1265 с, 1251 с, 1204 ср, 1145 ср, 1137 ср, 1121 сл, 1092 сл, 1074 с, 1045 сл, 1034 сл, 980 с, 941 с, 901 сл, 845 сл, 819 с, 809 ср, 779 ср, 755 с, 731 с, 670 с, 651 с, 639 сл, 617 ср, 600 ср, 576 ср, 557 сл, 509 сл, 492 ср.

	C	H	N
Найдено, %:	65.43;	5.82;	10.12.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{CuN}_4\text{O}_2$			
вычислено, %:	65.89;	5.34;	9.99.

Электронный спектр поглощения (суспензия в вазелиновом масле), λ , нм: 257, 298, 382, 580.

Электронный спектр поглощения (THF), λ , нм/ε, л см^{-1} моль $^{-1}$: 644/1483.

РСА. Данные рентгеновской дифракции для комплексов I · THF и II получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатова центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия) в режиме φ-сканирования с использованием CCD-детектора Rayonix SX165 при 100 K ($\lambda \sim 0.7527 \text{ \AA}$) [39]. Определение и уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование отражений, а также поправка на поглощение интенсивности рефлексов выполнены с использованием программного пакета XDS [40]. Данные рентгеновской дифракции для комплекса [(II · THF)(II)] · 3THF получены на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ- и ω-сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 K ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec IμS 3.0). Первичное индентирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений вы-

полнены с помощью пакета программ Bruker APEX3 [41], с учетом поправки на поглощение интенсивности отражений — по программе SADABS [41]. Структура расшифрована прямым методом [42] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [43] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. В случае структуры II разупорядоченная часть атомов сольватного тетрагидрофурана была уточнена с применением ограничений на геометрические (инструкция SADI) и тепловые смещения атомов (инструкции SIMU, RIGU). Атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [43] и программы визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [44].

Кристаллографические данные для соединений I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2250975–2250977 соответственно), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Методы квантово-химических расчетов. Расчеты проводили при помощи программы Gaussian 09 [45] методом теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-311++G(2d,2p) с поправками Grimme D3BJ. Локализацию стационарных точек осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о том, что молекулы находятся в минимуме потенциальной энергии.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Потенциалы окисления измеряли методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата Smartstat PS-50 в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ($d = 2 \text{ мм}$), в качестве вспомогательного электрода — платиновую проволоку, в качестве электрода сравнения — Ag/AgCl/KCl(нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Потенциалы пересчитаны относительно пары FcH/FcH^+ ($E_{1/2} = 0.43 \text{ В}$). Скорость развертки потенциала 0.2 В/с. Фоновый электролит — 0.1 М Bu_4NClO_4 (99%, Aldrich), дважды перекристаллизованный из водного EtOH и высушенный в вакууме при 50°C. Концентрация комплексов составляла 2 ммоль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие (3,6-SQ) $_2\text{Cu}$ с нейтральными N-донорными лигандами фенантролинового типа в среде THF в анаэробных условиях приводит к вытеснению одной молекулы хинона (3,6-Q) из

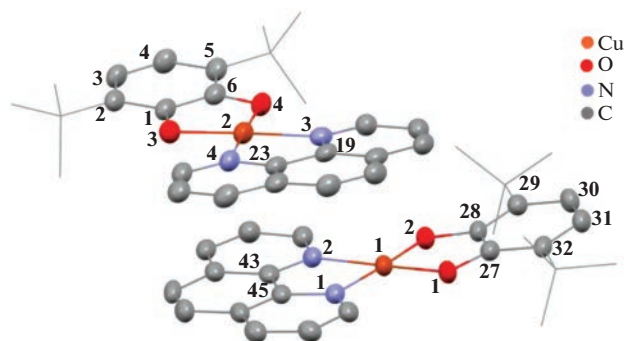


Рис. 1. Независимая часть кристаллической ячейки I · THF. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы THF не показаны.

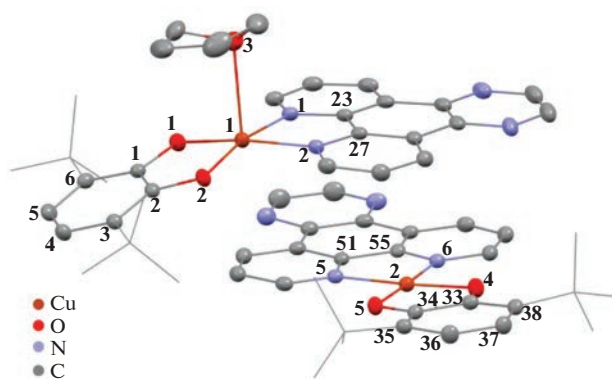


Рис. 2. Независимая часть кристаллической ячейки [(II · THF)(II)] · 3THF. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы THF не показаны.

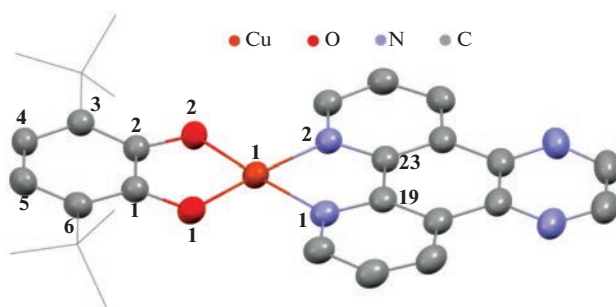


Рис. 3. Независимая часть кристаллической ячейки II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

координационной сферы меди. В результате образуются синие игольчатые кристаллы комплексов меди(II) состава (3,6-Cat)Cu(Phen) · THF (I · THF), [(3,6-Cat)Cu(DPQ) · THF][(3,6-Cat)Cu(DPQ))] · 3THF [(II · THF)(II)] · 3THF и (3,6-Cat)Cu(DPPZ)

(III). Медленное упаривание маточного раствора [(II · THF)(II)] · 3THF на воздухе приводит к формированию кристаллов бессольватного производного (3,6-Cat)Cu(DPQ) (II). Аналитическая чистота и состав комплексов I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и III, выделенных из реакционной смеси, подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полученные соединения парамагнитны и плохо растворяются в большинстве органических растворителей. Спектры ЭПР кристаллических образцов представляют собой широкий синглет с $g_i = 2.064, 2.065$ и 2.057 для комплексов I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и III соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с конфигурацией d^9 иона двухвалентной меди в плоскоквадратном координационном окружении [46].

Молекулярное и кристаллическое строение производных I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и II определено методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярные структуры изображены на рис. 1–3. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и II представлены в табл. 1, избранные длины связей – в табл. 2. Комплекс I · THF кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$. Независимая часть кристаллической ячейки I · THF содержит две молекулы комплекса и две сольватные молекулы THF (рис. 1). Атом меди(II) в I · THF имеет слегка искаженное плоскоквадратное окружение. Двугранный угол между плоскостями катехолатного $O(1)C(27)C(28)O(2)$ и фенантролинового $N(1)C(45)C(43)N(2)$ лигандов составляет 7.10° (во второй молекуле комплекса между плоскостями $O(3)C(1)C(6)O(4)$ и $N(3)C(19)C(23)N(4) - 7.2^\circ$).

Соединение [(II · THF)(II)] · 3THF кристаллизуется в триклинной группе симметрии $P-1$. Независимая часть кристаллической ячейки [(II · THF)(II)] · 3THF содержит две молекулы комплекса (на атом меди одной из них координирована молекула THF) и три сольватные молекулы THF (рис. 2). Координационное окружение Cu(1) образует тетрагональную пирамиду, в основании которой лежат атомы кислорода катехолатного лиганда и атомы азота DPQ. Координация молекулы THF на ион меди приводит к “вытягиванию” Cu(1) из плоскости $O(1)O(2)N(1)N(2)$ на $0.164 \text{ \AA}$, а сумма углов, образованных связями вокруг атома меди, составляет 358.37° , что близко по значению к идеальному плоскоквадратному основанию (360°). Диэдральный угол между плоскостями $O(1)C(1)C(1)O(2)$ и $N(5)C(51)C(55)N(6)$ составляет 18.53° . Координационное окружение Cu(2) – плоский квадрат, двугранный угол между плоскостями $O(4)C(33)C(34)O(5)$ и $N(5)C(51)C(55)N(6)$ равен 4.28° .

Согласно данным PCA, бессольватный комплекс меди II кристаллизуется в моноклинной

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $I \cdot \text{THF}$, $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ и II

Параметр	Значение		
	$I \cdot \text{THF}$	$[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$	II
T , К	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P-1$	$C2/c$
a , Å	13.372(2)	14.8024(6)	29.351(13)
b , Å	17.539(3)	15.3550(6)	13.782(4)
c , Å	22.621(4)	16.0972(6)	13.380(6)
α , град	90	74.8186(14)	90
β , град	99.890(19)	66.7282(13)	115.594(17)
γ , град	90	84.8508(14)	90
V , Å ³	5226.5(15)	3243.4(2)	4881(3)
Z	8	2	8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.363	1.352	1.404
μ , мм ⁻¹	1.006	0.719	1.073
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$, град	1.637–26.581	1.898–30.536	2.247–28.388
Число наблюдаемых отражений	64332	54629	18133
Число независимых отражений	9147	19778	5134
R_{int}	0.1039	0.0384	0.0294
$S(F^2)$	1.024	1.030	1.033
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0505/0.1198	0.0385/0.0917	0.0455/0.1174
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0869/0.1383	0.0609/0.0996	0.0555/0.1246
Коэффициент поглощения	n/a	n/a	0.0022(4)
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, $e \text{ Å}^{-3}$	0.527/–0.485	0.585/–0.535	0.556/–0.792

пр. гр. $C2/c$. Атом меди в II имеет плоско-квадратное окружение.

Длины связей $\text{C}-\text{O}$ в хиноновых фрагментах $I \cdot \text{THF}$, $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ и II лежат в интервале 1.347–1.365 Å, что позволяет однозначно характеризовать структуру лиганда как катехолатную [47, 48]. Длины связей $\text{Cu}-\text{O}$ во всех комплексах (1.854–1.884 Å) также соответствуют значениям, характерным для катехолатных комплексов меди(II) [32, 49]. Длины связей $\text{Cu}-\text{N}$ в производных $I \cdot \text{THF}$, $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ и II значительно превышают сумму ковалентных радиусов элементов (1.11 и 0.74 Å для Cu и N соответственно [50]), что указывает на донорно-акцепторную природу связывания фенантролиновых лигандов с катионами меди(II).

Катехолаты меди с N-донорными лигандами фенантролинового типа плохо растворимы в

большинстве доступных органических растворителей. Низкая растворимость соединений обусловлена наличием большого числа коротких межмолекулярных контактов в кристаллических образцах. По данным рентгеноструктурного анализа, в производном $I \cdot \text{THF}$ наблюдается дипольное взаимодействие между донорной и акцепторной частями двух соседних молекул (рис. 4). В комплексе II присутствуют контакты, представляющие собой $\pi-\pi$ -взаимодействия между лигандами фенантролинового типа соседних молекул (рис. 4).

Производное $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ характеризуется наличием межмолекулярных контактов обоих типов (рис. 5), присутствующих в соединениях $I \cdot \text{THF}$ и II . В кристаллической упаковке наблюдается парное чередование комплексов $II \cdot \text{THF}$ и II (рис. 5).

Таблица 2. Избранные длины связей в комплексах $I \cdot \text{THF}$, $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ и II

I · THF		[(II · THF)(II)] · 3THF		II	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu(1)–O(2)	1.858(3)	Cu(1)–O(1)	1.8789(11)	Cu(1)–O(1)	1.863(2)
Cu(1)–O(1)	1.862(2)	Cu(1)–O(2)	1.8849(10)	Cu(1)–O(2)	1.8692(18)
Cu(1)–N(1)	2.001(3)	Cu(1)–N(1)	2.0094(13)	Cu(1)–N(2)	1.996(2)
Cu(1)–N(2)	2.003(3)	Cu(1)–N(2)	2.0200(13)	Cu(1)–N(1)	2.000(2)
O(1)–C(27)	1.351(5)	Cu(1)–O(3)	2.5140(12)	O(1)–C(1)	1.350(3)
O(2)–C(28)	1.365(4)	O(1)–C(1)	1.3506(18)	O(2)–C(2)	1.354(3)
C(27)–C(32)	1.411(5)	O(2)–C(2)	1.3473(18)	C(1)–C(6)	1.404(3)
C(27)–C(28)	1.417(6)	C(1)–C(6)	1.405(2)	C(1)–C(2)	1.426(3)
C(28)–C(29)	1.397(6)	C(1)–C(2)	1.427(2)	C(2)–C(3)	1.405(3)
C(29)–C(30)	1.409(5)	C(2)–C(3)	1.407(2)	C(3)–C(4)	1.393(4)
C(30)–C(31)	1.380(6)	C(3)–C(4)	1.399(2)	C(4)–C(5)	1.388(4)
C(31)–C(32)	1.390(6)	C(4)–C(5)	1.388(2)	C(5)–C(6)	1.395(4)
Cu(2)–O(4)	1.854(3)	C(5)–C(6)	1.401(2)		
Cu(2)–O(3)	1.873(2)	Cu(2)–O(4)	1.8655(11)		
Cu(2)–N(4)	1.985(3)	Cu(2)–O(5)	1.8676(10)		
Cu(2)–N(3)	2.002(3)	Cu(2)–N(6)	1.9943(13)		
O(3)–C(1)	1.357(5)	Cu(2)–N(5)	2.0011(13)		
O(4)–C(6)	1.359(4)	O(4)–C(33)	1.3536(17)		
C(1)–C(2)	1.414(5)	O(5)–C(34)	1.3535(17)		
C(1)–C(6)	1.414(6)	C(33)–C(38)	1.404(2)		
C(2)–C(3)	1.393(6)	C(33)–C(34)	1.423(2)		
C(3)–C(4)	1.377(6)	C(34)–C(35)	1.407(2)		
C(4)–C(5)	1.411(5)	C(35)–C(36)	1.398(2)		
C(5)–C(6)	1.405(6)	C(36)–C(37)	1.388(2)		
		C(37)–C(38)	1.401(2)		

Электрохимические свойства комплексов $I \cdot \text{THF}$ и $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ в растворе дихлорметана изучены методом циклической вольтамперометрии (рис. 6). Исследовать в этих условиях комплекс III не удалось из-за его недостаточной растворимости в CH_2Cl_2 и других органических растворителях. В исследуемых катехолатных комплексах присутствуют три редокс-центра: ион меди(II), диоксоленовый и фенантролиновый лиганды. На кривых ЦВА для обоих комплексов наблюдается обратимое окисление ($E_{1/2} = -0.37$ В), связанное с одноэлектронным окислением катехолатного лиганда $\text{Cat}^{2-}/\text{SQ}^-$, а также необратимое восстановление при потенциале ~ -1.6 В

(для $I \cdot \text{THF}$ $E_{1/2} = -1.61$ В ($E_{\text{onset}} = -1.54$ В), для $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ $E_{1/2} = -1.57$ В ($E_{\text{onset}} = -1.51$ В)), обусловленное восстановлением фенантролинового лиганда. Следует отметить, что в случае комплекса $I \cdot \text{THF}$ процесс окисления является двухступенчатым (пиковые значения потенциалов окисления равны -0.51 В ($E_{\text{onset}} = -0.63$ В) и -0.34 В), в то время как обратный процесс на циклической вольтамперограмме протекает в одну стадию ($E_p = -0.41$ В). Это можно объяснить сохранением димерной структуры комплекса в растворе хлористого метилена. Аналогичная ассоциация наблюдается и для комплекса $[(II \cdot \text{THF})(II)] \cdot 3\text{THF}$ ($E_{\text{onset}} = -0.64$ В), однако она менее выражена. На

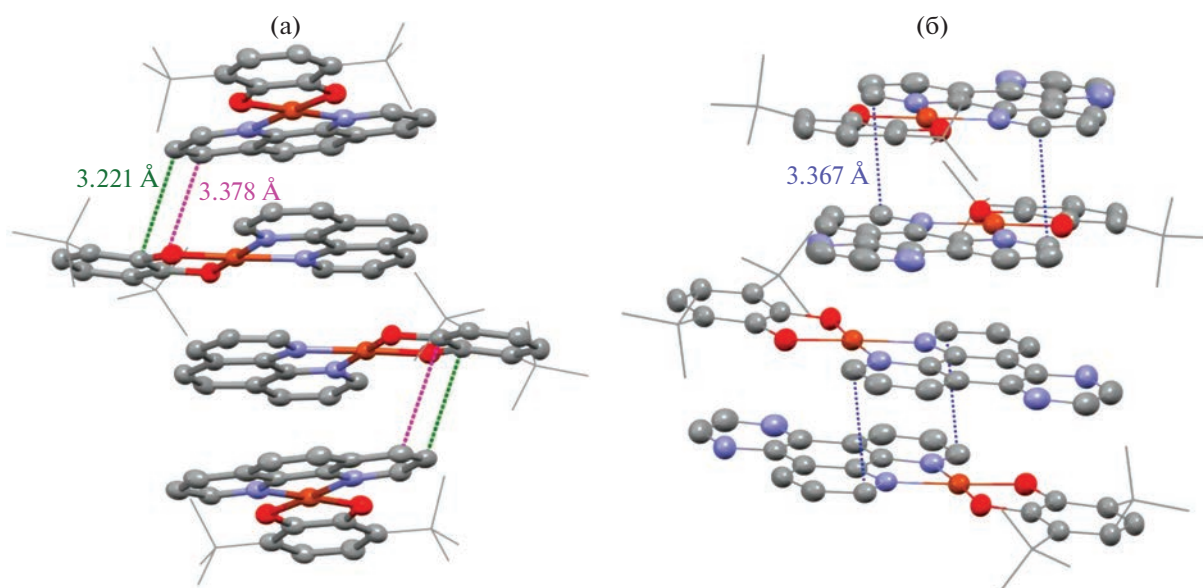


Рис. 4. Межмолекулярные контакты в I · THF (а) и II (б).

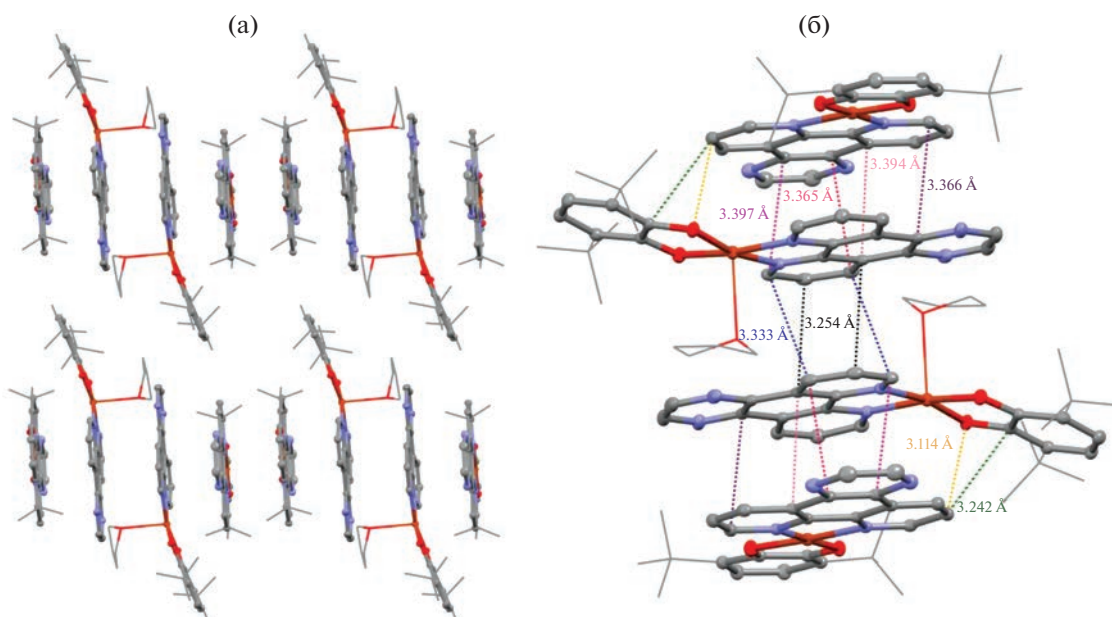


Рис. 5. Вид упаковки [(II · THF)(II)] · 3THF вдоль вектора (001) (а); межмолекулярные контакты в [(II · THF)(II)] · 3THF (б).

основании полученных значений потенциалов полувольт были рассчитаны энергии граничных орбиталей [51] — ВЗМО/НСМО, которые составили $-4.43/-3.19$ эВ (I · THF) и $-4.43/-3.24$ эВ ([II · THF)(II)] · 3THF).

Электронные спектры поглощения соединений были получены как для суспензий твердых образцов комплексов I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и III в вазелиновом масле (рис. 7), так и для растворов производных в THF и DMF, за исключением рас-

творения III в DMF (рис. 8). Для всех кристаллических образцов наблюдается схожий характер электронных спектров поглощения (рис. 7). Данные спектры характеризуются наличием широкой полосы переноса заряда в видимой и ближней ИК-областях спектра (450–800 нм).

Электронные спектры поглощения растворов I · THF, [(II · THF)(II)] · 3THF и III также демонстрируют наличие широкой полосы переноса заряда, захватывающей видимую и ближнюю ИК-

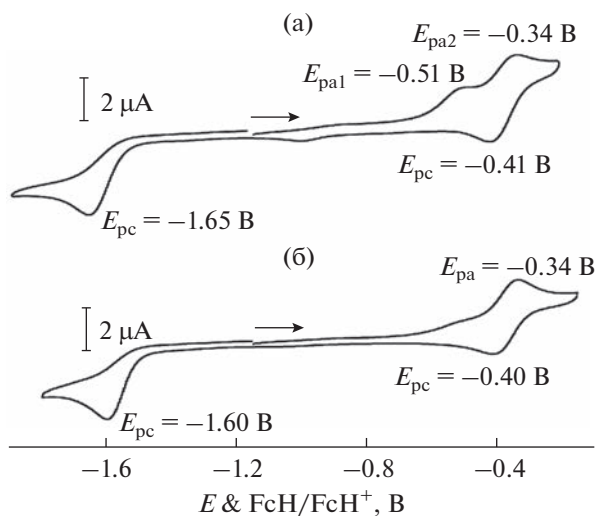


Рис. 6. Кривые ЦВА комплексов I·THF (а) и [(II·THF)(II)]·3THF (б) (CH_2Cl_2 , Ar, Ag/AgCl/KCl(нас.), $C = 2$ ммоль/л, $0.2 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$, скорость развертки 50 мВ/с).

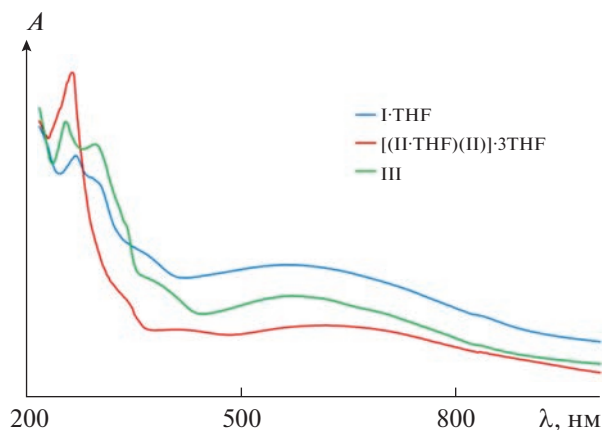


Рис. 7. Электронные спектры поглощения суспензий I·THF, [(II·THF)(II)]·3THF и III в вазелиновом масле.

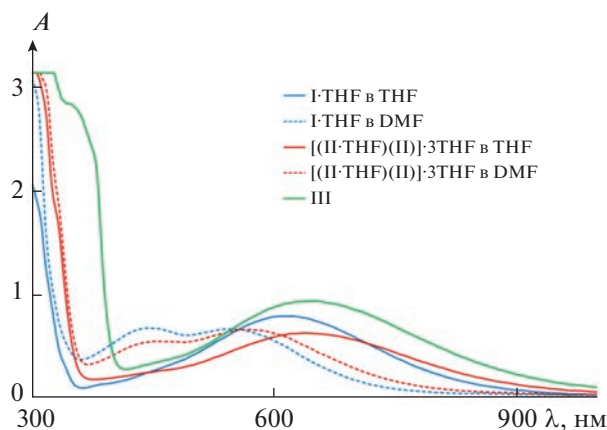


Рис. 8. Электронные спектры поглощения растворов комплексов I·THF ($C = 5.6 \times 10^{-4}$ моль/л), [(II·THF)(II)]·3THF ($C = 5.6 \times 10^{-4}$ моль/л в пересчете на бессолеватный комплекс II) и III ($C = 6.4 \times 10^{-4}$ моль/л).

области спектра (рис. 8). Ключевой особенностью спектров поглощения комплексов I·THF и [(II·THF)(II)]·3THF является наличие выраженного отрицательного сольватохромного эффекта, проявляющегося в гипсохромном смещении на $\sim 70 \text{ нм}$ длинноволновых пиков поглощения при переходе от тетрагидрофурана к более полярному [52] диметилформамиду. Схожее сольватохромное поведение наблюдалось ранее для родственного 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолата меди(II), содержащего 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-дипиридил в качестве акцепторного лиганда (583 (THF) и 523 нм (DMF)). При этом введение фенантролина вместо дипиридила приводило к красному сдвигу полосы поглощения в электронном спектре катехолатного комплекса меди более чем на 40 нм. Необходимо отметить, что использование в качестве дииминового лиганда фенантролинов, аннелированных пиразиновым или хиноксалиновым фрагментом, сопровождается дополнительным bathochromic сдвигом длинноволновой полосы поглощения в ряду комплексов I (616 нм в THF)–II (640 нм в THF)–III (644 нм в THF).

Для комплексов I–III выполнены квантово-химические расчеты методом DFT для дублетного спинового состояния на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p). Оптимизированная геометрия хорошо воспроизводит данные, полученные в рамках рентгеноструктурного анализа. Анализ молекулярных орбиталей показал, что граничные орбитали преимущественно располагаются на редокс-активных лигандах. В соединении I ВЗМО (-4.23 эВ) и НСМО (-3.04 эВ) располагаются на донорном катехолатном и акцепторном дииминовом фрагментах соответственно (рис. 9). Наивысшая для плоскостной конфигурации иона двухвалентной меди частично заполненная

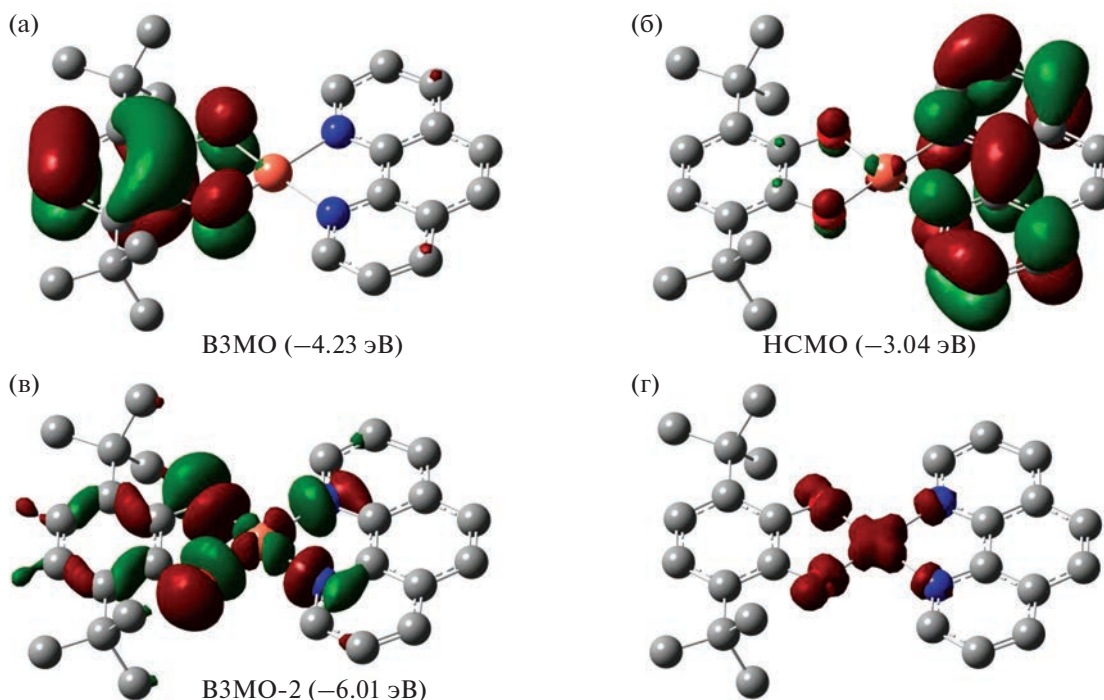


Рис. 9. Виды граничных орбиталей (а–в) и распределение спиновой плотности (г) для комплекса I по данным DFT-расчетов.

$d_{x^2-y^2}$ -орбиталь в случае I расположена на ВЗМО-2 (-6.01 эВ). Эта орбиталь ответственна за дублетное спиновое состояние комплекса меди (рис. 9). Щель ВЗМО–НСМО, по данным квантово-химических расчетов для I (1.19 эВ), хорошо согласуется с аналогичной величиной, полученной на основе электрохимически измерений (1.24 эВ). Таким образом, на основании анализа состава граничных орбиталей можно утверждать, что интенсивная длинноволновая полоса поглощения в электронном спектре соединения I соответствует переносу заряда между редокс-активными лигандами, связанными с атомом металла, а сам комплекс меди следует отнести к LL'CT-хромофорам.

Вид граничных орбиталей комплексов II и III в целом повторяет картину, наблюдаемую для соединения I (рис. 10). ВЗМО в II и III имеют практически такую же энергию, как и в комплексе I, и располагаются на катехолатных лигандах. При этом орбиталь, принадлежащая фенантролиновому фрагменту дииминового лиганда, становится НСМО+1, а низшая свободная орбиталь занимает преимущественно аннелированный к фенантролину пиразиновый или хиноксалиновый фрагмент в II и III соответственно. НСМО в указанных соединениях располагается значительно ниже по энергии, что приводит к сужению щели ВЗМО–НСМО, это закономерно отражается на батохромном сдвиге в электронном спектре ком-

плексов II и III по сравнению с фенантролиновым комплексом I.

Таким образом, синтезированы новые гетеролептические плоско-квадратные 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатные комплексы меди с координированными на атом металла фенантролиновыми лигандами. Установлено, что электронный спектр полученных комплексов демонстрирует поглощение, отвечающее возникновению LL'CT-переходов и обусловленное наличием двух разнозаряженных редокс-активных лигандов — донорного катехолатного и акцепторного дииминового.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670). Структуру комплекса $[(II \cdot THF)(II)] \cdot 3THF$ исследовали на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование структуры комплексов I $\cdot$ THF и II выполнено на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия). Электронные спектры суспензий

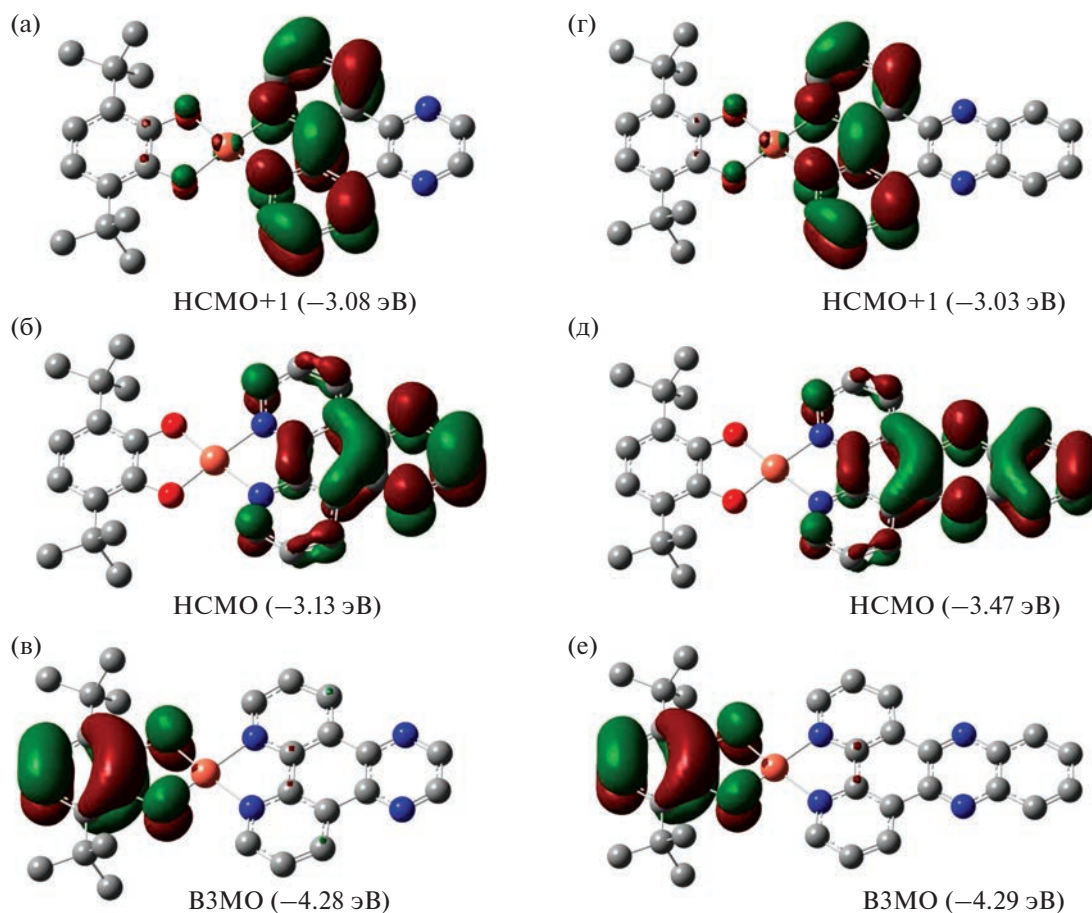


Рис. 10. Виды граничных орбиталей для комплексов II (а–в) и III (г–е) по данным DFT-расчетов.

комплексов в вазелиновом масле зарегистрированы в ЦКП ИНЭОС РАН при поддержке Минобрнауки Российской Федерации (соглашение № 075-00697-22-00).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-13-00351).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobottka S., Nößler M., Ostericher A.L. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 1314. <https://doi.org/10.1002/chem.201903700>
2. Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 2105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03314>
3. Shultz D.A., Stephenson R., Kirk M.L. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 1970. <https://doi.org/10.1039/D2DT03385B>
4. Yang J., Kersi D.K., Giles L.J. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 4791. <https://doi.org/10.1021/ic500217y>
5. Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8825. <https://doi.org/10.1021/ic5017214>
6. Shavaleev N.M., Davies E.S., Adams H. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1532. <https://doi.org/10.1021/ic701821d>
7. Benedix R., Hennig H., Kunkely H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 175. P. 483. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85568-W](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85568-W)
8. Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 1807. <https://doi.org/10.1039/C5SC02703A>
9. Ghosh P., Begum A., Herebian D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 563. <https://doi.org/10.1002/anie.200390162>
10. Best J., Sazanovich I.V., Adams H. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 10041. <https://doi.org/10.1021/ic101344t>
11. Scattergood P.A., Jesus P., Adams H. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 11705. <https://doi.org/10.1039/C4DT03466J>

12. Yang J., Kersi D.K., Richers C.P. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 13470.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02087>
13. Kirk M.L., Shultz D.A., Marri A.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 21005.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c09680>
14. Kirk M.L., Shultz D.A., Hewitt P. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 13704.
<https://doi.org/10.1039/D1SC02965G>
15. Kirk M.L., Shultz D.A., Chen J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 10519.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c04149>
16. Hagberg D.P., Yum J.-H., Lee H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 6259.
<https://doi.org/10.1021/ja800066y>
17. García-Cañadas J., Meacham A.P., Peter L.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 3011.
<https://doi.org/10.1002/anie.200351338>
18. Ward M.D. // J. Solid State Electrochem. 2005. V. 9. P. 778.
<https://doi.org/10.1007/s10008-005-0668-4>
19. Sekar N., Gehlot V.Y. // Resonance. 2010. V. 15. P. 819.
<https://doi.org/10.1007/s12045-010-0091-8>
20. Atallah H., Taliaferro C.M., Wells K.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11565.
<https://doi.org/10.1039/D0DT01765E>
21. Ершова И.В., Малеева А.В., Айсин Р.Р. и др. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2023. Т. 72. С. 193.
22. Maleeva A.V., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.027>
23. Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Якушев И.А. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49 (в печати).
24. Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 4622.
<https://doi.org/10.3390/molecules26154622>
25. Pashanova K.I., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8175.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238175>
26. Rall J., Wanner M., Albrecht M. et al. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 2802.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19991001\)5:10<2802::AID-CHEM2802>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19991001)5:10<2802::AID-CHEM2802>3.0.CO;2-5)
27. Abakumov G.A., Krashilina A.V., Cherkasov V.K. et al. // Russ. Chem. Bull. 2001. V. 50. P. 2193.
<https://doi.org/10.1023/A:1015022006445>
28. Kaizer J., Zsigmond Z., Ganszky I. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 4660.
<https://doi.org/10.1021/ic062309a>
29. Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 10512.
<https://doi.org/10.1021/ja072463b>
30. Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Gorelik E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 1139.
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0148-6>
31. Davidson R.A., Hao J., Rheingold A.L. et al. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 348.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.038>
32. Cherkasova A.V., Kozhanov K.A., Zolotukhin A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 489.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419070029>
33. Kuropatov V.A., Cherkasova A.V., Martyanov K.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. P. 3292.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100517>
34. Buchanan R.M., Wilson-Blumenberg C., Trapp C. et al. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3070.
<https://doi.org/10.1021/ic00237a029>
35. Verma P., Weir J., Mirica L. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9816.
<https://doi.org/10.1021/ic200958g>
36. Lakk-Bogáth D., Csonka R., Lorencz N. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.026>
37. van der Tol E.B., van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W. et al. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 2315.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19981102\)4:11<2315::AID-CHEM2315>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2315::AID-CHEM2315>3.0.CO;2-E)
38. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P. et al. // Russ. Chem. Bull. 1992. V. 41. P. 1813.
<https://doi.org/10.1007/BF00863815>
39. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
40. Kabsch W. // Acta Crystallogr., Sect. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
41. Bruker. APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2016.
42. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. A71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
43. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
45. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Revision D.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2013.
46. Hathaway B.J., Billing D.E. // Coord. Chem. Rev. 1970. V. 5. P. 143.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80135-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80135-6)
47. Piskunov A.V., Maleeva A.V., Mescheryakova I.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 4318.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200535>
48. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3813.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201600501>
49. Davidson R.A., Hao J., Rheingold A.L. et al. // Polyhedron. 2017. V. 136. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.10.003>
50. Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694.
51. Zairov R.R., Yagodin A.V., Khrizanforov M. et al. // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. P. 12.
52. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.

УДК 546.72+661.982+547-305+579.842.11+579.86+577.1821

ВЛИЯНИЕ F-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ТИОФЕНОЛИЛЕ НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА μ_2 -S-(ДИФТОРТИОЛАТ)ТЕТРАНITРОЗИЛЬНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. Н. А. Санина^{a, b, c, *}, А. С. Конюхова^{a, b}, Д. В. Корчагин^a, Н. С. Ованесян^a, А. В. Куликов^a, В. А. Мумятова^a, А. А. Терентьев^{a, b, c}, С. М. Алдошин^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^cФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Государственный университет просвещения”, ул. Веры Волошиной, 24, Мытищи, 141014 Россия

*e-mail: sanina@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Синтезированы новые нейтральные биядерные тетранитрозильные комплексы железа состава $[\text{Fe}_2\text{R}_2(\text{NO})_4]$ ($\text{R} = 2,4$ -дифтортиофенил (**1**) и $3,4$ -дифтортиофенил (**2**)) — доноры монооксида азота (NO). Комплексы исследованы методами мессбауэровской, ИК- и ЭПР-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа. Впервые изучена антибактериальная активность и цитотоксичность на нормальных клетках *Vero* комплексов **1**, **2** и ранее синтезированного комплекса $[\text{Fe}_2\text{R}'_2(\text{NO})_4]$ ($\text{R}' = 2,4$ -дихлортиофенил (**3**)) и выполнен корреляционный анализ количества NO—биологическая активность в зависимости от природы и положения заместителя в тиофенильном лиганде. Установлено, что комплекс **2** обладает антибактериальной активностью, превосходящей активность известного антибиотика канамицина в 4 раза, и антибиопленочной активностью: на 46% ингибирует формирование биопленок и на 32% разрушает сформированные биопленки *M. luteus*, превосходя действие препаратов сравнения канамицина и ампициллина.

Ключевые слова: доноры оксида азота, PCA, спектроскопия, антибактериальная активность, МТТ-тест

DOI: 10.31857/S0044457X23600664, **EDN:** WRLQZC

ВВЕДЕНИЕ

Нейтральные тетранитрозильные комплексы железа (эфир “красной соли Руссена”, RREs) с алифатическими [1–13] и ароматическими тиолилами [14–21] представляют практический интерес для медицины [22, 23] как “рабочая форма” [24, 25] монооксида азота (NO) — важнейшей сигнальной молекулы в организме [26–45] из-за их хорошей стабильности, простоты синтеза и относительно низкой цитотоксичности [27]. RREs, находясь в равновесии с моноядерными динитрозильными комплексами железа, образующимися при трансформации RREs в полярных средах, участвуют в процессах транспорта NO к клеточным мишеням и являются перспективным классом экзогенных доноров NO для химиотерапии оксидом азота (NO-терапия) социально значимых заболеваний благодаря отсутствию необходимости их специальной (термо-, фото- или фер-

ментативной) активации для генерации NO [46]. Показано, что RREs обладают широким спектром фармакологических свойств в зависимости от природы тиолатных лигандов.

Перспективным направлением в дизайне новых представителей этого семейства являются синтез и исследование RREs, содержащих тиофенолил (PhS-) и его производные [14–18]. Нами получен ряд RREs на основе тиофенола и его производных с различными заместителями [47–53] и установлено, что природа заместителя в тиофенолильном лиганде оказывает влияние на их NO-донорную и связанную с ней фармакологическую активность. Для RREs с лигандами на основе тиофенола и его окси-, amino- и нитропроизводных было обнаружено три кинетических профиля генерации NO [54]. При NO-донировании “взрывного” типа, характерном для комплексов с аминотиофенильными лигандами, которые демон-

стрируют высокую противоопухолевую активность [49, 50, 55], значительная часть NO быстро высвобождается в раствор в течение 1–3 мин. В случае генерации NO, характерной для комплексов с тиофенолом и его нитропроизводными, демонстрирующих антибактериальную активность, сравнимую с антибиотиками [56], на кинетических кривых наблюдается быстрый выход на насыщение задолго до полного выхода в раствор всех групп NO, содержащихся в структуре исходного комплекса (псевдонасыщение). Пролонгированный тип NO-донирования, проявляемый антибактериальными RREs с гидроксифенильными лигандами, характеризуется практически постоянной скоростью выделения NO в раствор без выраженного перехода к насыщению (10–12 мин). Эти два последних типа NO-донирования обусловлены образованием в системе долгоживущих нитрозильных интермедиатов. Недавно нами было показано [57], что введение акцепторных заместителей — двух атомов хлора — в тиофенолил позволило получить RRE, который в ДМСО распадается на моноядерные динитрозильные комплексы с 3,4-дихлортиофенолильным и ДМСО-лигандами. Хранение этого RRE в ДМСО приводит к увеличению его NO-донорной активности (из-за координации ДМСО), а в реакции его с бычьим сывороточным альбумином образуется высокомолекулярный продукт с долговременной пролонгированной генерацией NO. Такой эффект для RREs был получен впервые и позволяет предположить, что введение акцепторных заместителей в тиофенолил обеспечит высокую антибактериальную активность новых RREs, которые могли бы стать заменой используемым в клинике антибиотикам и/или превосходить их в плане эффективности, малой токсичности и отсутствия развития бактериальной резистентности.

В настоящей работе впервые синтезированы два новых RREs общего состава $[\text{Fe}_2\text{R}_2(\text{NO})_4]$, где R = 2,4-дифтортиофенилил (комплекс **1**) и 3,4-дифтортиофенилил (комплекс **2**), исследовано их строение (методами РСА, ИК-, ЭПР-, массбауэровской спектроскопии), а также антибактериальная активность и цитотоксические свойства в сравнении с ранее синтезированным комплексом $[\text{Fe}_2\text{R}'_2(\text{NO})_4]$ с R' = 3,4-дихлортиофенилил (комплекс **3**) [57].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие препараты 2,4-дифтортиофенол (98%) и 3,4-дифтортиофенол фирмы Sigma-Aldrich. Соль $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ была получена по методике [58].

Методика приготовления нитрозильного комплекса **3** описана в работе [57].

Все операции по приготовлению и смешиванию растворов проводили в инертной атмосфере.

Общая методика синтеза комплексов 1 и 2. В трехгорлую колбу, продутую аргоном в течение 0.5 ч, помещали смесь 0.287 г $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.248 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды. Соответствующий дифтортиофенол (0.2 мл) смешивали с раствором 0.08 г NaOH в 2.5 мл воды. Полученный раствор при интенсивном перемешивании прикапывали в реакционную колбу в токе аргона и оставляли на сутки при температуре +4°C. Выпавший осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр № 4 под аргоном и растворяли в хлористом метиле. Раствор частично упаривали и помещали в морозильную камеру при –18°C. Через сутки выпадали кристаллы, которые отфильтровывали через мембранный фильтр и сушили на воздухе. Выход составил 79% для комплекса **1** и 62% для комплекса **2**.

Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены двойной перекристаллизацией реакционного продукта из абсолютного хлористого метилена, очищенного по методу [59] при –18°C.

Элементный анализ поликристаллов **1** и **2** выполнен в АЦКП ИПХФ РАН на CHNS/O-элементном анализаторе VarioMicrocube. Анализ на содержание железа проведен методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в пламени ацетилен–воздух с использованием дейтериевого корректора фона на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-3 фирмы Carl Zeiss Jena (Германия). В работе была использована лампа с полым катодом. Определение железа проводили на резонансной линии $\lambda = 248.3$ нм.

C H N S O F Fe

Найдено, %: 27.60, 1.20; 10.69; 12.30; 12.24; 14.55; 21.42.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_4\text{Fe}_2$ (**1**)

вычислено, %: 27.61; 1.16; 10.73; 12.28; 12.26; 14.56; 21.40.

C H N S O F Fe

Найдено, %: 27.58, 1.18; 10.77; 12.26; 12.28; 14.58; 21.40.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_4\text{Fe}_2$ (**2**)

вычислено, %: 27.61; 1.16; 10.73; 12.28; 12.26; 14.56; 21.40.

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре (Bruker ALPNA) в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} в режиме НПВО при комнатной температуре.

ИК-спектр **1**: 3461 (оч. сл.), 3091 (сл.), 3003 (сл.), 1786 (ср.), 1746 (с.), 1701 (с.), 1620 (ср.), 1588 (оч. с.), 1479 (с.), 1416 (с.), 1454 (ср.), 1294 (ср.), 1261 (оч. с.), 1227 (ср.), 1139 (оч. с.), 1113 (оч. с.), 1058 (ср.), 1022 (ср.), 959 (с.), 947 (ср.), 849 (с.), 806 (с.), 732 (с.),

696 (ср.), 632 (ср.), 602 (ср.), 550 (ср.), 501 (ср.), 459 (ср.), 445 (ср.). ν_{NO} , см^{-1} = 1786, 1746, 1701.

ИК-спектр **2**: 3092 (сл.), 3002 (сл.), 1787 (ср.), 1743 (ср.), 1695 (ср.), 1600 (ср.), 1493 (с.), 1403 (ср.), 1269 (ср.), 1238 (ср.), 1196 (ср.), 1114 (ср.), 1061 (сл.), 1022 (ср.), 945 (с.), 898 (с.), 861 (с.), 808 (с.), 769 (с.), 645 (ср.), 621 (ср.), 589 (ср.), 573 (ср.), 448 (ср.). ν_{NO} , см^{-1} = 1787, 1743, 1695.

Мессбауэровская спектроскопия. Мессбауэровские спектры поглощения комплексов **1** и **2** снимали на установке WissEl (Германия), работающей в режиме постоянного ускорения. Источником γ -излучения служил ^{57}Co в матрице Rh. Измерения спектров при низких температурах проводили с помощью проточного гелиевого криостата CF-506 (Oxford Instruments) с регулируемой температурой от 4.2 до 305 К. Калибровку скорости осуществляли с обогащенной железной фольгой ^{57}Fe 1 мкм.

Обработку мессбауэровских спектров проводили методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы составляющих линий поглощения.

Рентгенодифракционные эксперименты для соединений **1** и **2** выполняли при температуре $T = 100$ К на дифрактометре XCalibur с CCD-детектором с использованием MoK_α -излучения ($\lambda = 0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Параметры элементарной ячейки определяли на основе отражений с $2\theta = 4^\circ - 60^\circ$ и уточняли после завершения сбора данных по более чем 1000 отражений с $I > 6\sigma(I)$. Интегрирование интенсивностей и профильный анализ осуществляли с использованием процедуры, встроенной в программный комплекс CrysAlisPro (Agilent Technologies). Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы водорода выявлены из разностных синтезов Фурье, их позиции уточнены в изотропном приближении. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения представлены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2. В структуре **2** один из атомов F разупорядочен по двум позициям с заселенностями 62 и 38%.

Все расчеты выполнены с помощью комплекса программ SHELXTL [60]. Координаты атомов и другие параметры уточнения структуры соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных под № 2258437 и 2258436.

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР растворов **1** и **2** регистрировали на ЭПР-спектрометре Bruker Elexsys II E 500 при комнатной температуре. Растворы помещали в тонкостенные стеклянные ампулы с внутренним диаметром 1.0 мм. Концентрацию парамагнитных центров и g -фактор определя-

ли с помощью пакета программ Херг. Для проверки правильности этих процедур использовали водный раствор нитроксила и образец ДФПГ с g -фактором 2.0036. Процедура определения концентрации, используемая в пакете программ Херг, включает двойное интегрирование спектра, учитывает добротность резонатора и спиновый фактор $S(S + 1)$. Ниже принимается $S = 1/2$. Точность определения концентрации парамагнитных центров $\sim 15\%$.

Определение концентрации нитрит-ионов с помощью реакции Грисса. Растворы комплексов **1** и **2** с концентрацией 6×10^{-4} моль/л готовили в 0.05 М буфере *трис*-HCl, pH 7.0. Отбирали аликвоты реакционной смеси комплексов (0.3 мл) и вносили в сосуды, содержащие 0.9 мл 0.5%-ного раствора сульфаниламида в 0.25 М HCl. Через 5 мин инкубации добавляли 0.6 мл 0.02%-ного раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида в 0.5 М HCl. Через 10 мин определяли величину оптической плотности при 540 нм. Концентрацию образующихся в процессе распада комплекса нитритов рассчитывали по калибровочной кривой, построенной для NaNO_2 .

Исследование цитотоксических свойств. Оценку цитотоксических свойств проводили с помощью МТТ-теста на линии клеток *Vero* (почечный эпителий африканской зеленой марышки). Клетки высевали в 96-луночные планшеты в концентрации 5×10^4 кл/мл. Исследуемые соединения вносили в культуральную среду через 24 ч после высевания. Комплексы растворяли в ДМСО в исходной концентрации 400 ммоль/л. Конечные концентрации комплексов составляли от 400 до 3 мкмоль/л. Конечная концентрация ДМСО в образцах составляла 0.001%. Данная концентрация ДМСО не влияла на жизнеспособность клеток. Краситель МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум бромид **2**) добавляли в инкубационную среду через 24 и 72 ч после введения исследуемых соединений и проводили окрашивание клеток в течение 3 ч. Образовавшиеся кристаллы формазана растворяли в 100%-ном ДМСО. Измерение оптической плотности проводили при основной длине волны 570 нм и фоновой длине волны 620 нм с использованием многофункционального микропланшетного ридера Spark 10M (Tecan, USA). Значения доз IC50 вычисляли с помощью анализа медианного эффекта.

Исследование антибактериальной активности проводили модифицированным микрометодом серийных разведений путем определения минимальной концентрации, подавляющей видимый рост бактерий в бульонной культуре (МПК), с последующим определением минимальной бактерицидной концентрации (МБК), вызывающей гибель микроорганизмов. Исследования проводили на культурах грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* (штамм ВВ) и грамположительных

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения для комплексов **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$C_{12}H_6Fe_2N_4O_4S_2F_4$	$C_{12}H_6Fe_2N_4O_4S_2F_4$
M , г/моль	522.03	522.03
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	P	P
a , Å	6.3911(4)	6.3814(4)
b , Å	6.7834(5)	6.9593(5)
c , Å	10.8472(8)	11.1532(7)
α , град	82.858(6)	78.326(6)
β , град	75.952(7)	75.378(5)
γ , град	69.777(6)	66.858(6)
V , Å ³	427.65(6)	437.74(5)
Z , $\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1, 2.027	1, 1.973
μ , мм ⁻¹	2.011	1.964
$F(000)$	258	258
Размер кристалла, мм	$0.35 \times 0.25 \times 0.2$	$0.4 \times 0.25 \times 0.2$
Область сканирования по θ , град	3.204–29.248	3.205–29.250
Интервал индексов h, k, l	$-8 \leq h \leq 8,$ $-9 \leq k \leq 7,$ $-14 \leq l \leq 14$	$-8 \leq h \leq 8,$ $-8 \leq k \leq 9,$ $-14 \leq l \leq 15$
Метод сканирования	ω	ω
Количество измеренных отражений	3925	4187
Количество независимых отражений (R_{int})	2332 (0.0266)	2382 (0.0266)
Количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	2054	1953
Число уточняемых параметров	127	137
GOOF	1.058	1.052
$R1$ ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0296	0.0344
$wR2$ (по всем отражениям)	0.0647	0.0783
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	0.463/–0.388	0.413/–0.393

Таблица 2. Отдельные длины связей и валентные углы в комплексах **1** и **2**

Связь	1	2
	d , Å	d , Å
Fe...Fe	2.6993(6)	2.6942(7)
Fe–S	2.2656(6), 2.2721(6)	2.2602(7), 2.2630(6)
Fe–N	1.672(2), 1.673(2)	1.670(2), 1.673(2)
N–O	1.165(2), 1.174(2)	1.165(3), 1.168(2)
S–C	1.787(2)	1.783(3)
Угол	ω , град	ω , град
FeNO	170.2(2), 172.3(2)	170.3(2), 171.9(2)
NFeN	118.49(8)	118.59(10)
SFeS	106.99(2)	106.88(2)

бактерий *Micrococcus luteus* (штамм 21/26). Для проведения экспериментов рабочие суспензии обеих культур бактерий разводили в 100 раз в стерильной среде LB (пептон 1%, дрожжевой экстракт 0.5%, NaCl 1%, глюкоза 0.1%, pH 6.8–7.0) и высевали по 100 мкл в лунки 96-луночных планшетов. Конечная концентрация микроорганизмов в лунке составляла 5×10^5 КОЕ/мл. Комплексы и лиганды растворяли в ДМСО в исходной концентрации 400 ммоль/л. Перед нанесением соединения разводили в стерильной среде LB в 100 раз и вносили по 100 мкл в лунки 96-луночных планшетов, содержащих суспензию бактерий. Конечные концентрации исследуемых соединений составляли 12 последовательных двукратных разведений от 2000 до 0.98 мкмоль/л. Конечная концентрация ДМСО во всех образцах составляла 10%. Данная концентрация ДМСО не влияла на

жизнеспособность микроорганизмов. Контрольные образцы выращивали в среде LB, в среде LB с 10% ДМСО при 37°C и в качестве отрицательного контроля в среде LB при 4°C. После внесения исследуемых соединений образцы инкубировали при температуре 37°C в течение 18–24 ч. В качестве контрольных антибактериальных агентов использовали ампициллин (ОАО “Синтез”, Россия) и канамицин (ОАО “Синтез”, Россия). Антибиотики растворяли в стерильной среде LB. Конечные концентрации антибиотиков составляли 12 последовательных двукратных разведений от 1000 до 0.47 мкмоль/л.

МПК определяли как концентрацию, при которой видимый рост микроорганизмов по сравнению с контрольными образцами отсутствует.

Для определения МБК аликвоту из каждой лунки без видимого роста бактерий разводили свежей средой LB в 10, 100, 1000 раз, перемешали в новые лунки и инкубировали при 37°C. Через 24 ч визуально оценивали видимый рост бактерий. Минимальную концентрацию образца с отсутствием роста бактерий принимали за МБК.

Исследование ингибирования образования биопленок *M. luteus*. Для получения биопленок грамположительные бактерии *Micrococcus luteus* в концентрации 10⁸ КОЕ/мл культивировали в 96-луночном планшете при 37°C в присутствии исследуемых комплексов и препаратов сравнения в концентрациях, соответствующих МПК. Контрольные образцы выращивали в LB, в LB с 10% ДМСО, а также в LB без бактерий для определения фонового окрашивания планшета. Через 24 ч после начала культивирования удаляли среду с планктонными клетками, лунки промывали стерильным буфером PBS (137 мМ NaCl, 2.68 мМ KCl, 4.29 мМ Na₂HPO₄, 1.47 мМ KH₂PO₄, pH 7.4). Окрашивание биопленок проводили с помощью 0.1%-го раствора кристаллического фиолетового при 37°C в те-

чение 20 мин, после чего лунки промывали PBS и высушивали 15 мин. Связавшийся с биопленками краситель растворяли в 95%-ом этиловом спирте, оптическую плотность полученных растворов определяли фотометрически при длине волны 570 нм с использованием многофункционального микропланшетного ридера Spark 10M (Tecan, USA). За 100% принимали оптическую плотность раствора без добавления исследуемых комплексов.

Исследование степени деструкция биопленок *M. luteus*. Для получения биопленок грамположительные бактерии *Micrococcus luteus* в концентрации 10⁸ КОЕ/мл культивировали в 96-луночном планшете при 37°C в отсутствие исследуемых образцов. Через 24 ч в лунки вносили образцы и препараты сравнения ампициллин и канамицин в концентрациях, соответствующих МПК. Спустя 24 ч удаляли среду с планктонными клетками, лунки промывали стерильным буфером PBS (137 мМ NaCl, 2.68 мМ KCl, 4.29 мМ Na₂HPO₄, 1.47 мМ KH₂PO₄, pH 7.4). Окрашивание биопленок проводили с помощью 0.1%-го раствора кристалл фиолетового при 37°C в течение 20 мин, после чего лунки промывали PBS и высушивали в течение 15 мин. Связавшийся с биопленками краситель растворяли в 95%-ом этиловом спирте, оптическую плотность полученных растворов определяли фотометрически при $\lambda = 570$ нм с использованием многофункционального микропланшетного ридера Spark 10M (Tecan, USA). За 100% принимали оптическую плотность раствора без добавления исследуемых комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нитрозильные комплексы были получены обменной реакцией тиосульфатных лигандов на ароматические дифтортиолилы в водно-щелочной среде по схеме 1:

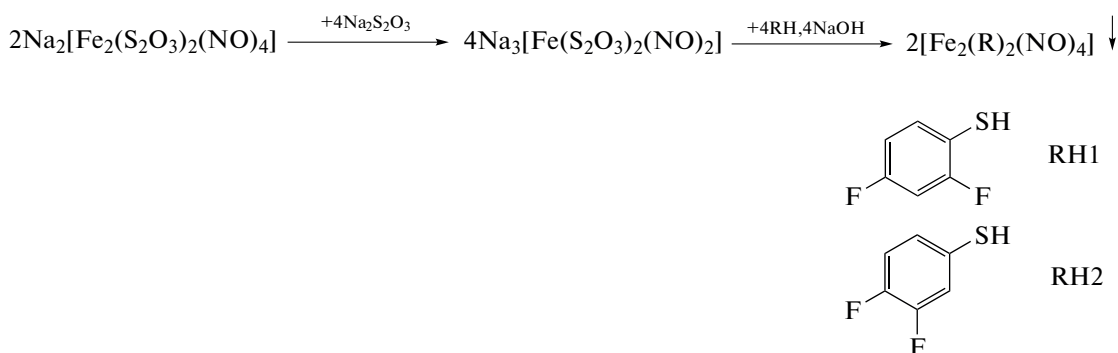


Схема 1. Схема синтеза комплексов общей формулы $[\text{Fe}_2(\text{R})_2(\text{NO})_4]$, где R = 2,4-дифтортиофенил (RH1), 3,4-дифтортиофенил (RH2).

Исходные тиолы для синтеза комплексов **1** и **2** — жидкости, которые не смешиваются с водой, по-

этому использовали водно-щелочные растворы лигандов и в этом виде вводили в реакцию. Кри-

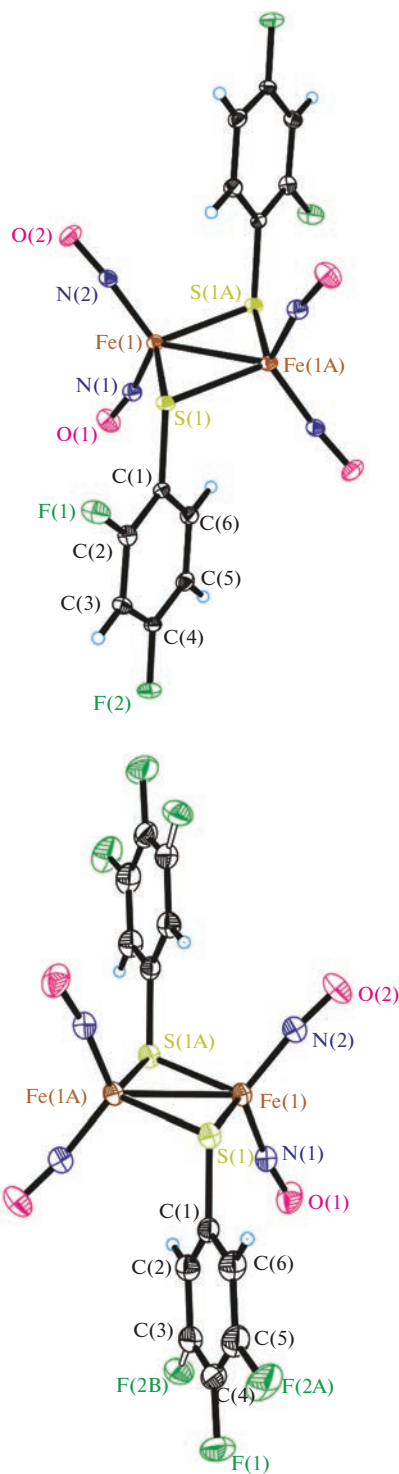


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **1** (а) и **2** (б) и нумерация атомов в них. Показано разупорядочение одного из атомов F в **2** по двум позициям (F(1A) и F(2B)).

сталлы **1** и **2** вырастают в течение нескольких суток при низкой температуре из раствора хлористого метилена.

Комплексы **1** и **2**, как и большинство известных RREs, нерастворимы в воде и других полярных органических растворителях, растворимы в ДМСО и хлористом метиле.

Комплексы **1** и **2** кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. *P1* с одной молекулой комплекса в элементарной ячейке) и имеют центросимметричную биядерную структуру μ_2 -S-типа (рис. 1), аналогичную структурам ранее исследованных нейтральных эфиров красной соли Руссена с тиофенолилами [14–18, 52, 53, 57]. Ионы железа имеют искаженное тетраэдрическое окружение, образованное двумя мостиковыми атомами серы и двумя нитрозильными группами, при этом в **1** и **2** наблюдаются короткие расстояния Fe...Fe, что является характерной особенностью RREs [14–18, 52, 53, 57]. Межатомные расстояния Fe...Fe отличаются незначительно и составляют 2.6993(6) и 2.6942(7) Å для **1** и **2** соответственно, они находятся в хорошем согласии со средним значением 2.70(2) Å, полученным при рассмотрении структур нейтральных тетранитрозильных комплексов железа μ_2 -S-типа с тиольными лигандами [61]. Как и в ранее изученных нейтральных RREs [14–18, 52, 53, 57], в комплексах **1** и **2** наблюдаются незначительные различия в строении NO-групп в одном структурном фрагменте $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^0$, которые в наибольшей степени проявляются у валентных углов FeNO, в то же время длины связей Fe–N и N–O в пределах погрешности измерений очень близки между собой внутри каждого комплекса и между **1** и **2** и находятся в полном согласии со средними значениями 1.67(1) и 1.17(2) Å (табл. 2). Связи C(1)–S(1) близки по величине и составляют 1.787(2) и 1.783(3) Å для **1** и **2** соответственно, что совпадает со средним значением 1.78(1) Å в подобных биядерных нитрозильных комплексах железа [61].

На рис. 2 представлены проекции фрагментов кристаллической структуры комплексов **1** и **2** на плоскости *ac* (а) и *ab* (б) соответственно. В структуре **1** обнаружены сокращенные межмолекулярные контакты двух типов: F(2)⋯H–C 2.50 Å и O(1)NO⋯H–C 2.63 Å, которые стабилизируют кристаллическую структуру. Несмотря на близость кристаллических упаковок рассматриваемых соединений, изменение позиций F-заместителей в лигандах приводит к небольшому различию в сокращенных межмолекулярных контактах в **1** и **2**. Так, при сохранении аналогичных контактов F⋯H–C (2.52 Å) в кристалле **2** наблюдаются отличные от **1** сокращенные контакты F(1)⋯F(2A) (2.81 Å) и O(1)NO⋯F(2A) (2.80 Å), тогда как контакт O(1)NO⋯H–C уже не наблюдается. Оба рассматриваемых соединения по характеру кристаллической упаковки отличаются от аналога комплекса **2** — полученного нами ранее комплекса с хлорными заместителями в тиофенольных лиган-

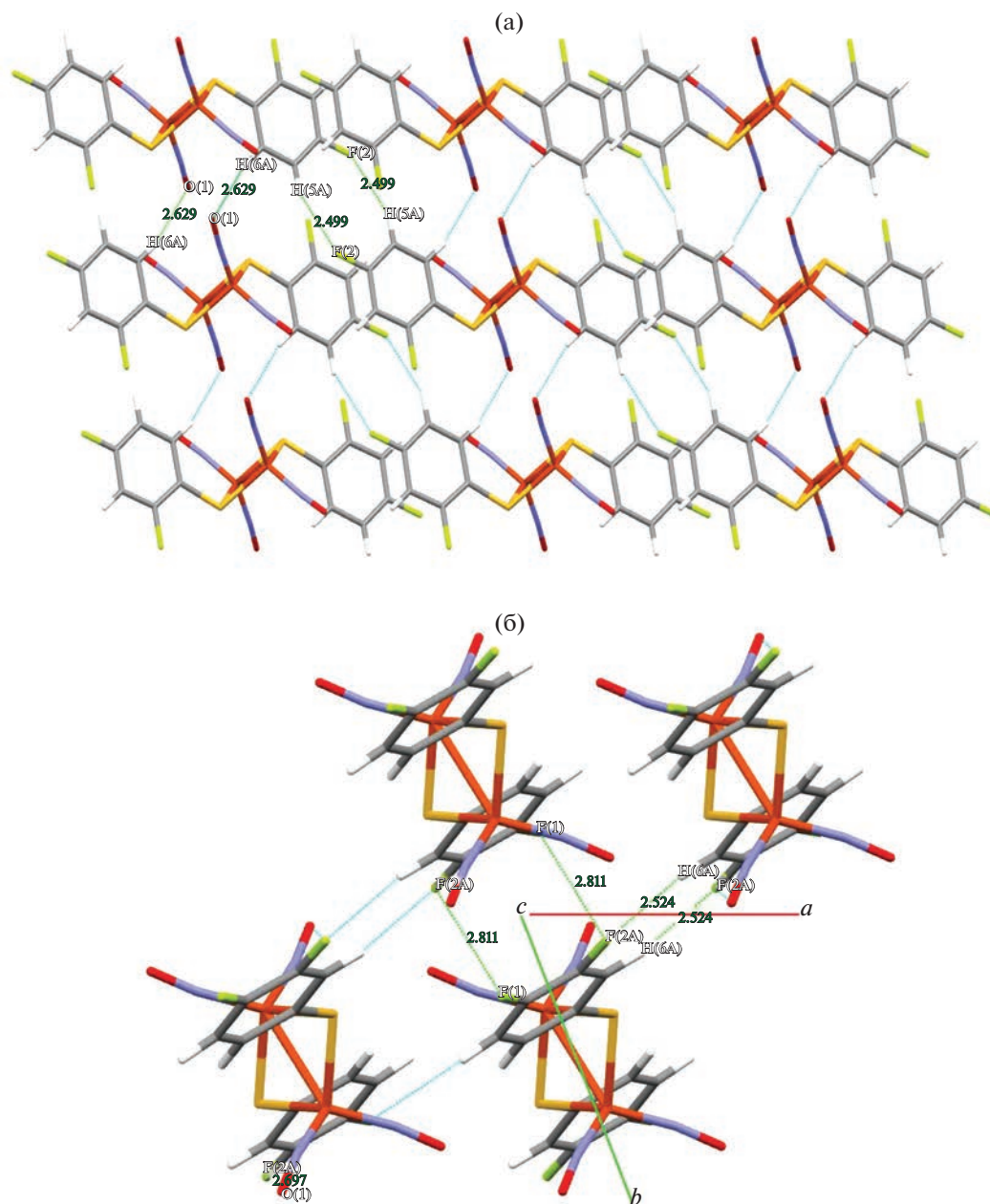


Рис. 2. Проекция фрагментов кристаллической структуры соединения **1** на плоскость *ac* (а) и соединения **2** на плоскость *ab* (б). Сокращенные контакты показаны штриховой голубой линией. Разупорядочение атомов F не показано для ясности.

дах [57], в котором атомы галогена не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях и отсутствует разупорядочение одного из атомов Cl, а само соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. *C2/c*).

Различный характер участия нитрозильных групп в межмолекулярных взаимодействиях, по всей видимости, либо является следствием, либо обуславливает незначительную структурную неэквивалентность нитрозильных групп в узле $\text{Fe}(\text{NO})_2$.

Мессбауэровские спектры комплексов **1** и **2** представляют собой одиночные квадрупольные дублеты (рис. 3а и 3б). Параметры спектров (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, ширина линий) комплексов при температуре 296 К приведены в табл. 3. Там же для сопоставления даны средние длины связей Fe–S соответствующих комплексов по данным PCA настоящей и ранее опубликованных работ [47–53, 57].

В нейтральных тиюфенильных комплексах RREs, исследованных нами ранее и содержащих

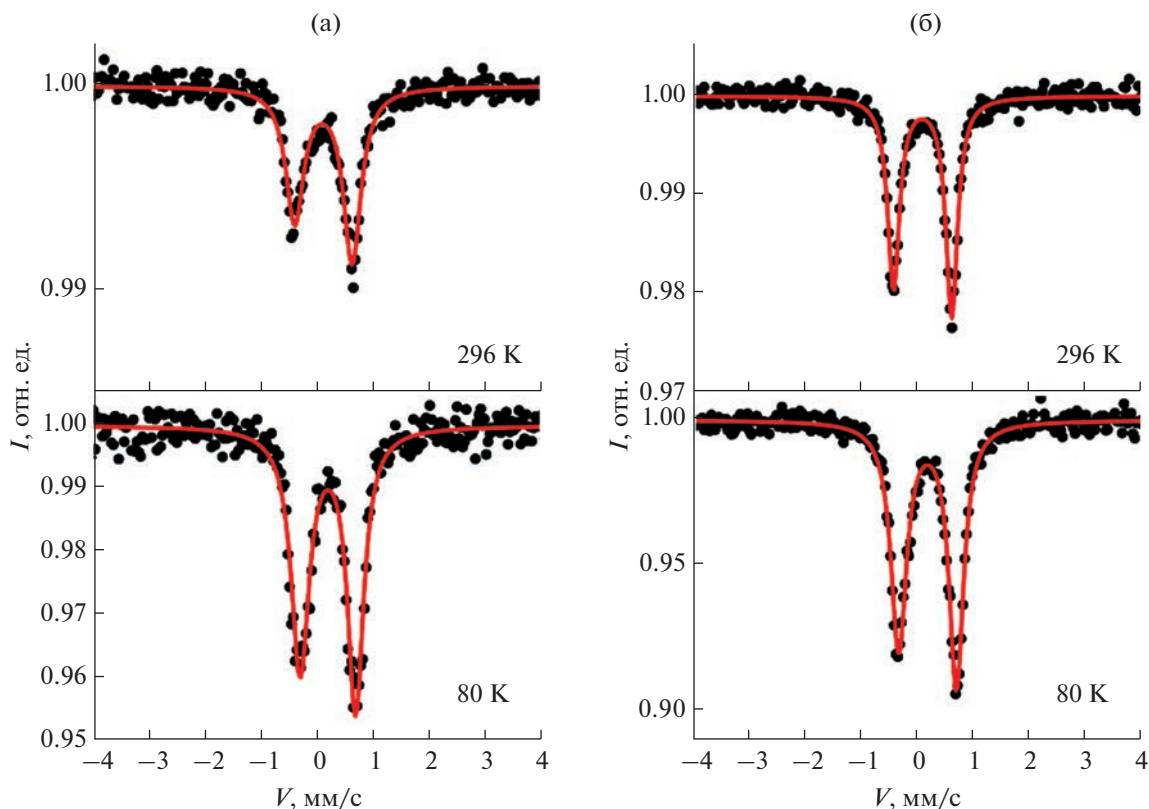


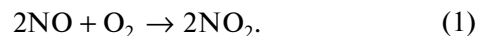
Рис. 3. Мессбауэровские спектры поликристаллов **1** (а) и **2** (б).

два структурных фрагмента $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^9$, возрастание изомерного сдвига коррелирует с увеличением среднего расстояния Fe—S (табл. 3).

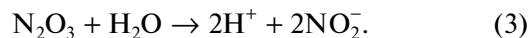
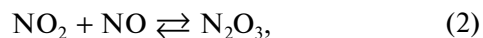
Тенденция к увеличению значений изомерного сдвига для комплексов **1** и **2** по сравнению с таковыми для комплексов с NH_2^- , OH^- , OCH_3^- , NO_2^- и Cl-содержащими тиофенолилами позволяет предположить, что более электроотрицательный фтор оттягивает часть электронной плотности от железа, координированного S-лигандом. Уменьшение зарядовой плотности на ядрах железа (d^7) приводит к увеличению изомерного сдвига в **1** и **2** в соответствии с возрастанием расстояния Fe—S (см. выше). Имеются также отличия в значениях изомерных сдвигов для **1** и **2**, различающихся положением второго атома фтора. По данным ЭПР-спектроскопии, в порошках комплексы **1** и **2** диамагнитны, а спектры ЭПР их растворов в ДМСО имеют характеристические особенности моноядерных динитрозильных комплексов железа с $g = 2.03$ (рис. 4). Растворы характеризуются пятью линиями сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота. Это согласуется с распадом биядерных комплексов на моноядерные. Число парамагнитных центров на соответствующий комплекс для рас-

твора представлено в табл. 4. Малая величина N объясняется тем, что распад биядерных комплексов сопровождается распадом моноядерных комплексов. Амплитуда и форма спектров ЭПР для растворов **1** и **2** слабо изменяются в течение 1.5 ч.

Установлено, что комплексы **1** и **2** генерируют NO (рис. 5). Известно, что нитрит-ионы являются основным продуктом реакции NO с кислородом в водном аэробном растворе [62, 63]. NO окисляется на первой стадии этого процесса. Это реакция третьего порядка с константой скорости $k_{\text{aq}} = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ при 25°C (скорость реакции зависит от $[\text{NO}]^2$, $[\text{O}_2]$) [64]:



На следующей стадии быстро образуется N_2O_3 ($k = 1.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [63], который далее реагирует с водой с образованием NO_2^- [62, 63]:



Таким образом, донорную активность NO-комплексов в водном растворе на воздухе удобно оценивать по кинетике накопления нитрита. Концентрация NO_2^- измеряется с помощью реакции Грисса [65]. На рис. 5 показаны результаты экспе-

Таблица 3. Мессбауэровские параметры Fe^{57} и средние межатомные расстояния Fe–S для нейтральных RREs состава $[\text{Fe}_2\text{R}_2(\text{NO})_4]$ с различными тиолилами R при температурах 296, 80* и 85 K**

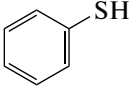
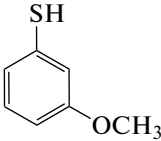
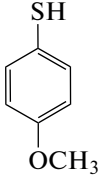
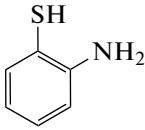
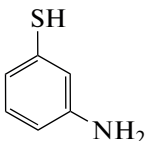
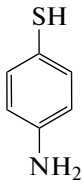
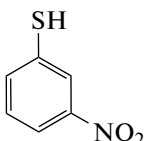
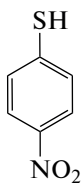
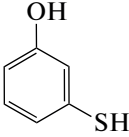
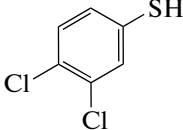
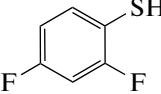
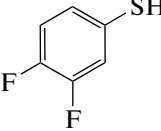
№	RSH	δ_{Fe} , мм/с ¹	ΔE_Q , мм/с ²	Γ , мм/с ³	Fe–S _{ср} , Å	Литература
1	 Тиофенол	0.075(1)	0.970(1)	0.280(3)	2.260	[47]
2	 3-Метокситиофенол	0.078(1)	1.149(1)	0.251(2)	2.257	[48]
3	 4-Метокситиофенол	0.073(1)	0.984(1)	0.249(3)	2.258	[48]
4	 2-Аминотиофенол	0.096(1)	1.122(1)	0.264(1)	2.272	[49]
5	 3-Аминотиофенол	0.108(1)	1.148(1)	0.237(1)	2.273	[52]
6	 4-Аминотиофенол	0.062(1)	0.926(3)	0.242(5)	2.267	[50]
7	 3-Нитротиофенол	0.115(1)	1.171(1)	0.241(1)	2.274	[53]
8	 4-Нитротиофенол	0.175(1)**	1.154(2)**	0.260(1)**	2.265	[51]

Таблица 3. Окончание

№	RSH	δ_{Fe} , мм/с ¹	ΔE_Q , мм/с ²	Γ , мм/с ³	Fe—S _{ср} , Å	Литература
9	 3-Гидрокситиофенол	0.089(1)	1.050(1)	0.245(1)	2.270	[52]
10	 3,4-Дихлортиофенол	0.091(1)	1.029(1)	0.285(1)	2.257	[57]
11	 2,4-Дифлортиофенол	0.087(1) 0.191(2)*	1.016(6) 0.981(5)*	0.390(1) 0.390(1)*	2.269	Настоящая работа
12	 3,4-Дифлортиофенол	0.113(3) 0.175(1)*	1.025(3) 1.025(3)*	0.254(1) 0.338(6)*	2.262	Настоящая работа

¹ Изомерный сдвиг (отн. α -Fe), ² квадрупольное расщепление, ³ ширина линий дублета.

* Значения мессбауэровских параметров образцов комплексов N11 и N12, снятых при 80 К.

** Значения мессбауэровских параметров образцов комплекса N8, снятых при 85 К.

риментов в буферном растворе. Максимальные количества нитрит-ионов для комплексов **1** и **2** составляют 4.0 и 2.5 мкМ соответственно при исходной концентрации комплексов 0.6×10^{-5} моль/л, что свидетельствует об их разной NO-донорной способности, которая оказалась ниже, чем для RREs **3** с 3,4-дихлортиофенолилами (2.3 мкМ при исходной концентрации комплекса 0.2×10^{-5} моль/л, растворитель — буфер *трис*-HCl, pH 7.0, 23°C) [57]. Мы полагаем, что реакции комплексов **1** и **2** с кислородом необратимы. Как и в случае с комплексом **3**, содержащим в качестве лигандов 3,4-дихлортиофенолилы, кислород, встраи-

вается в структуру комплексов. При этом наблюдается долговременная (с выходом на плато через 8–10 мин) кинетика выделения NO, обусловленная, скорее всего, образованием более устойчивых, чем в случае **3** (RRE с 3,4-дихлортиофенолилами), нитрозильных интермедиатов, строение которых требует дополнительных спектральных исследований и квантово-химических расчетов.

Цитотоксические свойства исследуемых комплексов и соответствующих тиолов изучены на клеточной культуре *Vero*, рекомендованной в качестве тест-объекта для проведения токсикологических исследований. Обнаружено, что комплексы не проявляют существенных цитотоксических свойств в исследуемом диапазоне концентраций как при 24, так и при 72 ч инкубации (рис. 6, табл. 5), и действие комплексов сопровождается сохранением жизнеспособности клеток от 80% и выше (рис. 6). Исследование цитотоксического действия соответствующих тиолов показало, что они, в отличие от содержащих их нитрозильных комплексов железа (НКЖ), обладают высокой токсичностью для клеток *Vero*, при этом наблюдается сходная картина выживаемости клеток при 24 и 72 ч инкубации.

Таблица 4. Результаты исследования комплексов **1** и **2** в растворе ДМСО методом ЭПР

Комплекс	Время, мин*	N , $\pm 15\%$ **
1	3	0.27
	95	0.21
2	3	0.39
	90	0.28

* Время с начала растворения комплекса.

** Отношение числа парамагнитных центров в образце, определенное методом ЭПР, к числу, определенному по навеске.

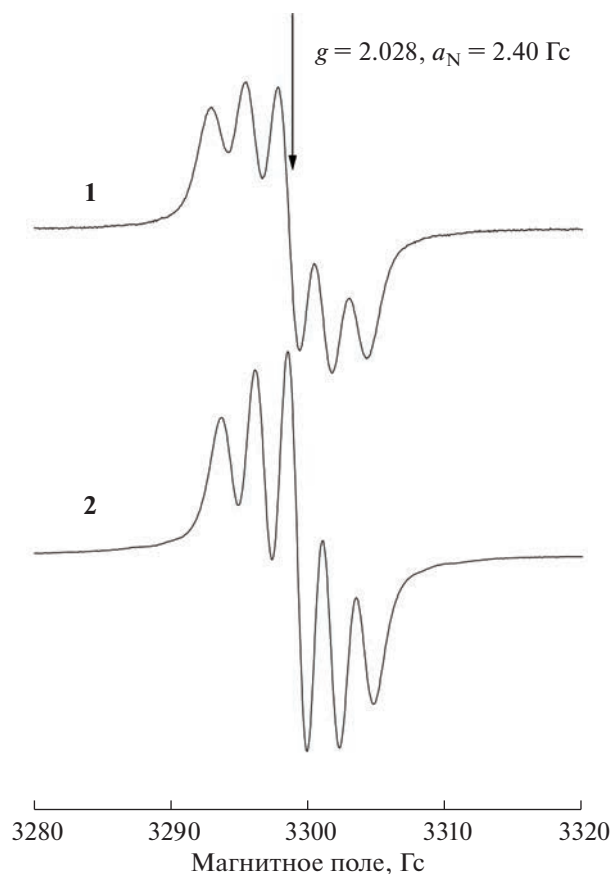


Рис. 4. Спектры ЭПР свежеприготовленных растворов комплексов **1** и **2** в ДМСО.

Отсутствие изменения токсичности при увеличении времени инкубации наблюдалось нами ранее для других НКЖ [66]. Таким образом, подобная противоречивая картина цитотоксического действия характерна для некоторых представителей этого класса.

Интересно, что состав и положение заместителей слабо влияют на цитотоксичность соответствующих тиолов: значения IC_{50} для тиолов R_1 – R_3 различаются на ~25%. В то же время заместители оказывают существенное влияние на цитотоксичность НКЖ, и токсичность комплекса **3** с хлорсодержащим лигандом значительно превышает токсичность НКЖ **2** и **3** с фторсодержащими лигандами.

Важнейшим наблюдением является отсутствие токсичности НКЖ при высокой токсичности соответствующих тиолов. Механизм распада НКЖ на сегодняшний день изучен плохо и трудно поддается исследованию в связи с быстрой кинетикой процесса. Предполагается, что при распаде НКЖ в водных аэробных растворах помимо оксида азота могут выделяться входящие в их состав лиганды. Полученные нами данные по цитотоксичности НКЖ и соответствующих тиолов

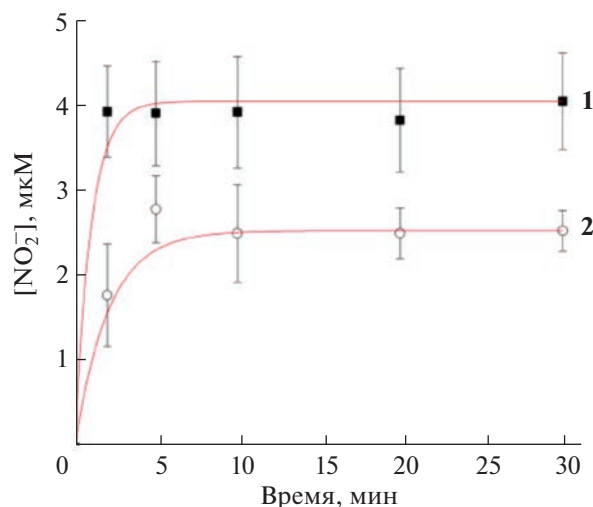


Рис. 5. Кинетика накопления нитрит-ионов при разложении комплексов **1** и **2** в аэробных растворах. Условия: исходные концентрации комплексов 0.6×10^{-5} моль/л, растворитель — буфер *трис*-HCl, pH 7.0, 23°C.

показывают, что при распаде НКЖ свободные лиганды практически не образуются, иначе комплексы проявляли бы более высокую токсичность.

При отсутствии цитотоксических свойств в отношении клеток *Vero* комплексы проявляют антибактериальную активность. В табл. 6 представлены значения МПК и МБК для исследуемых комплексов и соответствующих тиолов. Показано, что комплексы **1**–**3** и соответствующие тиолы проявляют антибактериальные свойства только в отношении грамположительных *M. luteus*. Комплекс **2** эффективнее ингибирует рост бактерий, чем комплекс **1**, несмотря на их близкие NO-донорные свойства. Очевидно, что именно присутствие атомов F в положениях 3 и 4 в тиюфенолиле определяет антибактериальную активность комплекса **2**. Следует отметить, что МПК комплекса **2** в 4 раза превосходит МПК препарата сравнения — канамицина.

Таблица 5. Значение доз IC_{50} для клеток линии *Vero* при действии комплексов **1**–**3** и соответствующих тиолов в течение 24 и 72 ч

Соединение	IC_{50} , мкМ	
	24 ч	72 ч
1	>400	>400
RH1	41.67 ± 2.85	52.3 ± 1.79
2	>400	>400
RH2	28.62 ± 3.1	30.05 ± 2.24
3	246.12 ± 2.46	216.23 ± 2.16
R ₃	29.44 ± 2.9	22.76 ± 2.76

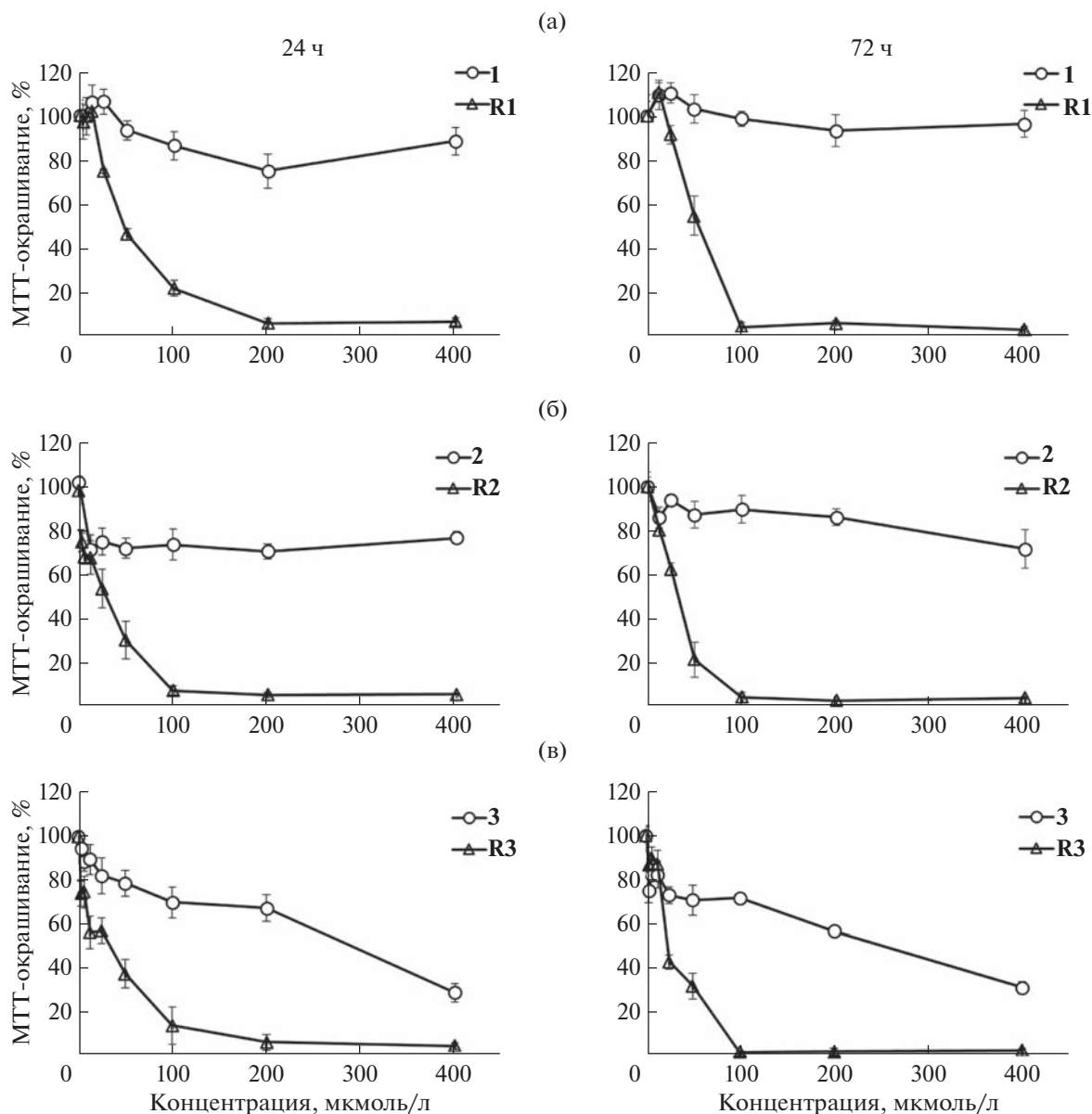


Рис. 6. Кривые доза-эффект при действии комплексов **1** (а), **2** (б) и **3** (в) и их лигандов в течение 24 (а) и 72 (б) ч на клетки *Vero*.

Комплекс **3** проявляет низкую антибактериальную активность, сопоставимую с активностью комплекса **1**. Это указывает на то, что антибактериальные свойства комплексов определяются не только положением атомов в структуре лиганда, но и их природой. Введение атомов хлора в положения 3 и 4 тиюфенолила повышает цитотоксические свойства (табл. 5), но снижает антибактериальную активность комплекса.

В отношении грамотрицательных бактерий *E. coli* исследуемые комплексы и соответствующие тиолы не проявляют активности. Значения МПК в исследуемом диапазоне концентраций установить не удалось, в связи с этим МБК в отношении

E. coli не определяли. Возможно, такой эффект связан с тем, что грамотрицательные бактерии часто проявляют повышенную устойчивость к различным соединениям за счет многослойной клеточной стенки. В ее состав входит большое количество макромолекул, в особенности липополисахаридов, обеспечивающих низкую проницаемость мембраны бактерий, что приводит к ограничению действия антибиотиков и развитию резистентности [67, 68].

Анализ бактерицидных свойств комплексов показал, что антибактериальный эффект комплекса **2** связан в первую очередь с бактериостатическим действием, поскольку МБК превышает МПК в

16 раз. Эффекты комплексов **1** и **3** отличаются близкими или равными значениями МБК и МПК, т.е. эти НКЖ проявляют значительную бактерицидную активность. Тем не менее комплекс **2** является наиболее активным, поскольку демонстрирует самые низкие значения и МПК, и МБК.

Тиолы, взятые для синтеза НКЖ **1–3**, проявляют относительно низкую антибактериальную активность (табл. 5). Таким образом, антибактериальные свойства НКЖ **2** определяются общей структурой комплекса, и хотя НКЖ **2** образует меньше НО по сравнению с НКЖ **1** (рис. 5) и **3** [57], антибактериальные свойства НКЖ не коррелируют с их НО-донирующей активностью. Принимая во внимание, что распад комплекса не приводит к образованию лигандов, можно сделать вывод, что биологическое действие НКЖ определяется интермедиатами, отличными от НО и лигандов.

Известно, что большинство бактериальных инфекций вызвано микроорганизмами, организованными в сообщества — биопленки, представляющие серьезную проблему, для решения которой необходимо применение новых терапевтических стратегий, способных привести к разработке более эффективных ингибиторов биопленок, чем обычные методы лечения [69]. Именно с образованием биопленок связан механизм хронического развития инфекций, а также резистентности. Бактерии в биопленках более устойчивы к антибиотикам, чем планктонные клетки. В основе механизма такой устойчивости лежат структурные особенности организации биопленок. Для них характерно наличие внеклеточного экзополимерного матрикса, состоящего из полисахаридов, белков, липидов и нуклеиновых кислот, который защищает микроорганизмы от факторов внешнего воздействия [70]. Существует два основных способа воздействия на биопленки: предотвращение образования биопленок на ранней стадии формирования и прикрепления планктонных клеток, а также разрушение уже сформированной биопленки.

Исследовано влияние комплексов и их лигандов в концентрации МПК на формирование, а также на эффективность деструкции сформированных биопленок *M. luteus*. Результаты исследования представлены на рис. 7 и 8. Обнаружено, что комплекс **2** ингибирует образование биопленок бактерий на 46%, что на 13 и 33% эффективнее действия препаратов сравнения — канамицина и ампициллина соответственно. Комплекс **1** ингибирует формирование биопленок на 28%, что схоже с действием ампициллина (31%). Следует отметить, что соответствующие тиолы также оказывают влияние на формирование биопленок, однако оно выражено в меньшей степени. Комплекс **3** не оказывает влияния на образование биопленок.

Таблица 6. Значения МПК и МБК исследуемых комплексов **1–3** и соответствующих тиолов для грамотрицательных бактерий *E. coli* и грамположительных бактерий *M. luteus*

Соединение	<i>M. luteus</i>		<i>E. coli</i>
	МПК, мкМ	МБК, мкМ	МПК, мкМ
1	1000	1000	>2000
2	15.62	250	>2000
3	1000	500	>2000
RH ₁	500	>2000	>2000
RH ₂	500	>2000	>2000
RH ₃	>2000	—	>2000
Ампициллин	0.98	250	3.9
Канамицин	62.5	62.5	31.25

Примечание. Прочерк — значение МБК не определяли.

Исследование свойств его исходного RH₃ не проводили в связи с неустановленной МПК.

Комплексы **1** и **2** вызывают также деструкцию биопленки бактерий *M. luteus* на 21 и 32% соответственно. Эффективность деструкции в обоих случаях превосходит эффективность действия препаратов сравнения. Комплекс **3** менее эффективен по сравнению с НКЖ **1** и **2**, однако его активность по деструкции биопленок превышает действие канамицина. Исходные тиолы, которые были использованы для синтеза НКЖ **1, 2** оказывают слабый эффект на сформированные биопленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы нейтральные RRSs с дифтортиофенильными лигандами, исследовано их строение и биологическая активность. Показано, что природа и положение акцепторных заместителей в тиофенолиле существенным образом влияют на электронное и кристаллическое строение нейтральных RRSs на основе тиофенола и его производных: в твердой фазе участие атомов F в тиофенольных лигандах обуславливает формирование более устойчивых биядерных структур, чем в случае других акцепторных заместителей (Cl, NO₂). Это снижает их НО-донорную активность в растворах.

Исследование цитотоксической активности показало низкую токсичность комплексов для клеток *Vero* при высокой токсичности лигандов. Это демонстрирует низкий вклад лигандов в токсичность исследованных НКЖ. Анализ результатов антибактериальной активности показывает зависимость значений МПК и МБК от положения атомов фтора в тиофенильном лиганде: комплекс **2**, в отличие от комплекса **1**, эффективно подавляет рост бактерий *M. luteus*. Оба комплекса ингибируют образование бактериальной биопленки *M. luteus*, и

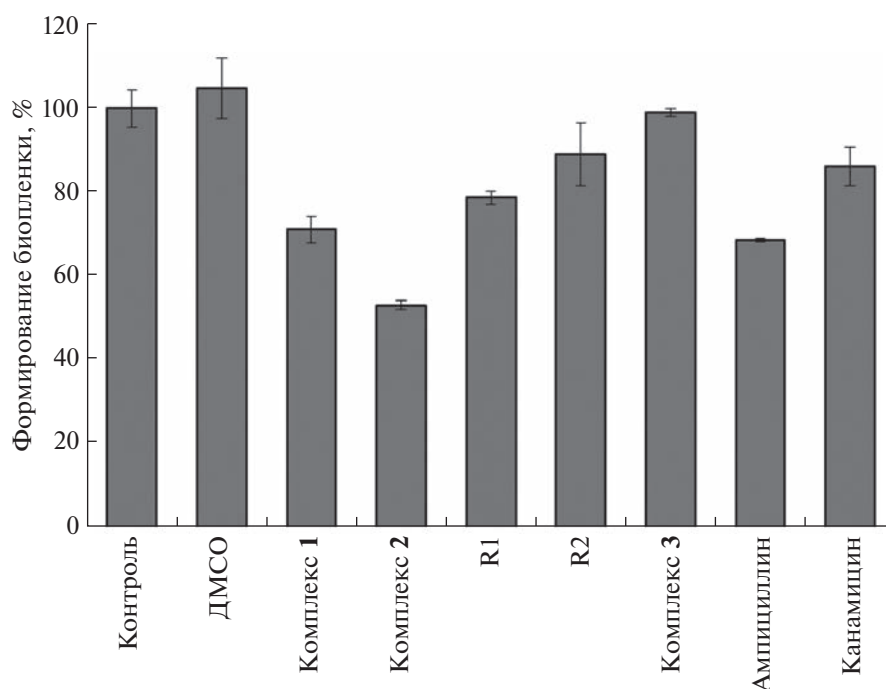


Рис. 7. Эффективность образования биопленки *M. luteus* при действии комплексов и лигандов в дозе МПК через 24 ч.

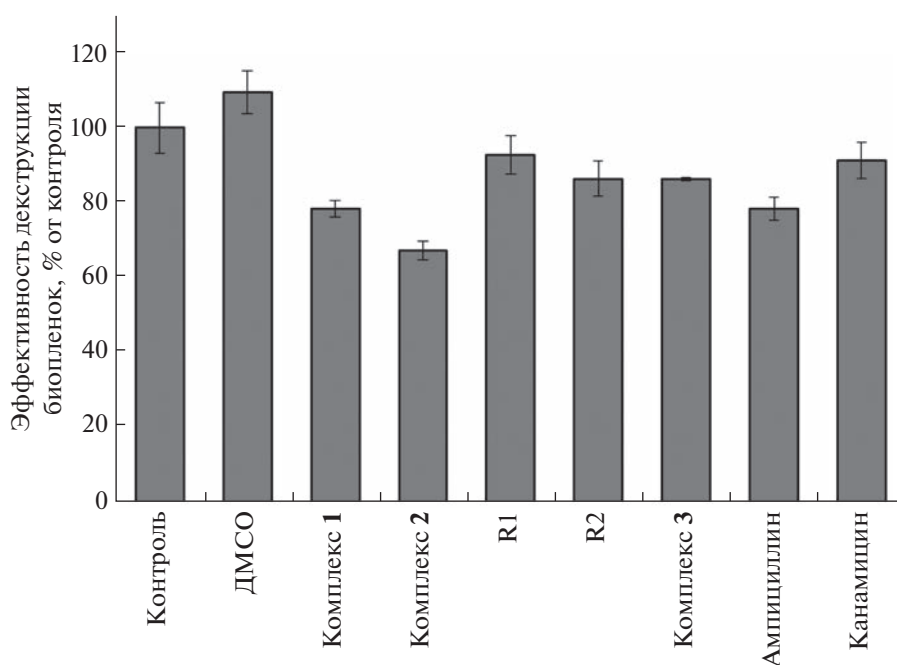


Рис. 8. Эффективность декструкции биопленок *M. luteus* при действии комплексов и лигандов в дозе МПК через 24 ч.

НКЖ **2** разрушает сформированные биопленки *M. luteus* эффективнее, чем используемые в клинике антибиотики канамицин и ампициллин.

Суммируя результаты цитотоксических и антибактериальных свойств, видно, что комплекс **2** при концентрациях, оказывающих антибактери-

альное действие, проявляет очень низкую токсичность для клеток млекопитающих. Результаты исследований *in vitro* показывают, что комплекс **2** является наиболее перспективным из исследованных НКЖ и может рассматриваться в качестве прототипа антибактериального средства,

действующего на принципах, отличных от механизмов действия существующих антибиотиков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № АААА-А19-119071890015-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Автор Н.А. Санина придумала и разработала эксперимент, автор А.С. Конюхова синтезировала образцы и провела исследование их NO-донорной активности. Авторы Д.В. Корчагин и С.М. Алдошин провели исследование соединений методом рентгеноструктурного анализа. Автор Н.С. Ованесян, исследовал образцы методом мессбауэровской спектроскопии. Автор А.В. Куликов выполнял исследования образцов методом ЭПР-спектроскопии. Авторы В.А. Мумятова и А.А. Терентьев исследовали антибактериальную и цитотоксическую активность соединений. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600664>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas J.T., Robertson J.H., Cox E.G. // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 599. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58001602>
2. Butler A.R., Glidewell C., Hyde A.R. et al. // *Polyhedron*. 1985. V. 4. P. 797. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)87029-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)87029-1)
3. Butler A.R., Glidewell C., Hyde A.R. et al. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 2931. <https://doi.org/10.1021/ic00213a012>
4. Glidewell C., Harman M.E., Hursthouse M.B. et al. // *J. Chem. Res.* 1988. V. 212–213. P. 1676.
5. Harrop T.C., Song D., Lippard S.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 3528. <https://doi.org/10.1021/ja060186n>
6. Tsou C.-C., Lu T.-T., Liaw W.-F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 12626. <https://doi.org/10.1021/ja0751375>
7. Lee H.M., Chiou S.-J. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. 2009. V. 65. № m1600. <https://doi.org/10.1107/S1600536809048065>
8. Chen Y.-J., Ku W.-C., Feng L.-T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 10929. <https://doi.org/10.1021/ja11494m>
9. Chiou S.-J., Wang C.-C., Chang Ch.-M. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 3582. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.08.034>
10. Tsai M.-C., Tsai F.-T., Lu T.-T. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 9579. <https://doi.org/10.1021/ic901675p>
11. Lu T.-T., Huang H.-W., Liaw W.-F. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 9027. <https://doi.org/10.1021/ic9012679>
12. Wang R., Camacho-Fernandez M.A., Xu W. et al. // *Dalton Trans.* 2009. V. 5. P. 777. <https://doi.org/10.1039/B810230A>
13. Chang H.-H., Huang H.-J., Ho Y.-L. et al. // *Dalton Trans.* 2009. V. 32. P. 6396. <https://doi.org/10.1039/B902478F>
14. Rauchfuss T.B., Weatherill T.D. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 827. <https://doi.org/10.1021/ic00132a071>
15. Tsai M.-L., Liaw W.-F. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 6583. <https://doi.org/10.1021/ic0608849>
16. Tsai M.-L., Hsieh C.-H., Liaw W.-F. et al. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 5110. <https://doi.org/10.1021/ic0702567>
17. Harrop T.C., Song D., Lippard S.J. // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 1730. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.05.006>
18. Chen C.-H., Chiou S.-J., Chen H.-Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 2023. <https://doi.org/10.1021/ic902324d>
19. Tsou C.-C., Liaw W.-F. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 13358. <https://doi.org/10.1002/chem.201100253>
20. Shih W.-C., Lu T.-T., Yang L.-B. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2012. V. 113. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.03.007>
21. Lu C.-Y., Liaw W.-F. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 13918. <https://doi.org/10.1021/ic402364p>
22. Lu T.-T., Wang Y.-M., Hung Ch.-H. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 5720. P. 12425. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01818>
23. Hsiao H.-Y., Chung C.-W., Santos J.H. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 9431. <https://doi.org/10.1039/C9DT00777F>
24. Ostrowski A.D., Ford P.C. // *Dalton Trans.* 2009. V. 48. P. 10660. <https://doi.org/10.1039/B912898K>
25. Vanin A.F. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. P. 10356. <https://doi.org/10.3390/ijms221910356>
26. MacMicking J., Xie Q., Nathan C. // *Annu. Rev. Immunol.* 1997. V. 15. P. 323. <https://doi.org/10.1146/annurev.immunol.15.1.323>
27. Wink D. A., Mitchell J.B. // *Free Radic. Biol. Med.* 1998. V. 25. P. 434. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00092-6](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00092-6)
28. Murad F. // *Biosci Rep.* 1999. V. 19. P. 133. <https://doi.org/10.1023/A:1020265417394>
29. Chung H.-T., Pae H.-O., Choi B.-M. et al. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2001. V. 282. P. 1075. <https://doi.org/10.1006/bbrc.2001.4670>
30. Davis K.L., Martin E., Turko I.V. et al. // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2001. V. 41. P. 203. <https://doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.41.1.203>

31. Webb D.J., Megson I.L. // *Expert Opin. Investig. Drugs*. 2002. V. 11. P. 587.
<https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0707224>
32. Bredt D.S. // *Mol. Pharmacol.* 2003. V. 63. P. 1206.
<https://doi.org/10.1124/mol.63.6.1206>
33. McCleverty J.A. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 403.
<https://doi.org/10.1021/cr020623q>
34. Singel D.J., Stamler J.S. // *Annu. Rev. Physiol.* 2005. V. 67. P. 99.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physiol.67.060603.090918>
35. Liu V.W.T., Huang P.L. // *Cardiovascular Research*. 2008. V. 77. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.cardiores.2007.06.024>
36. Hirst D.G., Robson T. // *Curr. Pharm. Des.* 2010. V. 16. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.redox.2015.07.002>
37. Toledo J.C., Jr Augusto O. // *Chem. Res. Toxicol.* 2012. V. 25. P. 975.
<https://doi.org/10.1021/tx300042g>
38. Heinrich T.A., da Silva R.S., Miranda K.M. et al. // *Br. J. Pharmacol.* 2013. V. 169. P. 1417.
<https://doi.org/10.1111/bph.12217>
39. Choudhary S.K., Chaudhary M., Bagde S. et al. // *World J. Surg. Oncol.* 2013. V. 11. P. 118.
<https://doi.org/10.1186/1477-7819-11-118>
40. Bondonno C.P., Croft K.D., Hodgson J.M. // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2015. V. 56. P. 2036.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2013.811212>
41. Basudhar D., Ridnour L.A., Cheng R. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 306. P. 708.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.001>
42. Deppisch C., Herrmann G., Graepler-Mainka U. et al. // *Infection*. 2016. V. 44. P. 513. pmid:26861246
<https://doi.org/10.1007/s15010-016-0879-x>
43. Ignarro L.J., Freeman B.A. *Nitric Oxide: Biology and Pathobiology*. London: Elsevier, 2017. 411 p.
<https://www.sciencedirect.com/book/9780128042731/nitric-oxide#book-info>
44. Kamm A., Przychodzen P., Kuban-Jankowska A. et al. // *Nitric Oxide*. 2019. V. 93. P. 102.
<https://doi.org/10.1016/j.niox.2019.09.005>
45. Lehnert N., Kim E., Dong H.T. et al. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 14682.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00253>
46. Алдошин С.М., Санина Н.А. *Фундаментальные науки — медицине: Биофизические медицинские технологии*. М: МАКС Пресс, 2015. 72 с.
<https://search.rsl.ru/ru/record/01007915439>
47. Sanina N.A., Emel'yanova N.S., Chekhlov A.N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. P. 1126.
<https://doi.org/10.1007/s11172-010-0215-z>
48. Kozub G.I., Kondratieva T.A., Shilov G.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 3. P. 651.
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3829-2>
49. Sanina N.A., Kozub G.I., Zhukova O.S. et al. // *J. Coord. Chem.* 2013. V. 66. № 20. P. 3602.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2013.848980>
50. Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // *J. Coord. Chem.* 2021. V. 74. № 4–6. P. 743.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1869222>
51. Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. P. 1706.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1944-z>
52. Kozub G.I., Sanina N.A., Emel'yanova N.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 480. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.015>
53. Sanina N.A., Krivenko A.G., Manzhos R.A. et al. // *New J. Chem.* V. 38. P. 292.
<https://doi.org/10.1039/C3NJ00704A>
54. Neshev N.I., Sokolova E.M., Kozub G.I. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 1987.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2989-y>
55. Stupina T., Balakina A., Kondrat'eva T. et al. // *Sci. Pharm.* 2018. V. 86. № 4. P. 46.
<https://doi.org/10.3390/scipharm86040046>
56. Mumyatova V.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. № 5. P. 1025.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2514-3>
57. Pokidova O.V., Novikova V.O., Emel'yanova N.S. et al. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. P. 2641.
<https://doi.org/10.1039/D2DT04047F>
58. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31. № 5. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s11173-005-0093-3>
59. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J.A. et al. // *Organic Solvents: Phys. Properties and Methods of Purification*. N.Y.: Interscience, 1955. 552 p.
<https://searchworks.stanford.edu/view/1072486>
60. Sheldrick G.M. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, 2000.
61. Cambridge Structural Database. version 5.43 (November, 2022).
62. Ignarro L.J., Fukuto J.M., Griscavage J.M. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1993. V. 90. P. 8103.
<https://doi.org/10.1073/pnas.90.17.8103>
63. Ford P.C., Miranda K.M. // *Nitric Oxide*. 2020. V. 103. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.niox.2020.07.004>
64. Awad H.H., Stanbury D.M. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 375.
<https://doi.org/10.1002/kin.550250506>
65. Möller M.N., Rios N., Trujillo M. et al. // *J. Biol. Chem.* 2019. V. 294. № 40. P. 14776.
<https://doi.org/10.1074/jbc.REV119.006136>
66. Sanina N.A., Sulimenkov V., Emel'yanova N.S. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 8893.
<https://doi.org/10.1039/D2DT01011A>
67. Rhodes K.A., Schweizer H.P. // *Drug Resist Updates*. 2016. V. 28. № 9. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.drug.2016.07.003>
68. Chan C., Hardin T.C., Smart J.I. // *Future Microbiol.* 2015. V. 10. P. 1325.
<https://doi.org/10.2217/fmb.15.53>
69. Srinivasan R., Santhakumari S., Poonguzhali P. et al. // *Front Microbiol.* 2021. V. 12. P. 676458.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.676458>
70. Hall C.W., Mah T-F. // *FEMS Microbiol Rev.* 2017. V. 41. № 3. P. 276.
<https://doi.org/10.1093/femsre/fux010>

УДК 541.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ О-ИНДОФЕНОЛАМИ

© 2023 г. Е. П. Ивахненко^{а, *}, Ю. Г. Витковская^а, К. А. Лысенко^б,
С. Е. Кислицин^а, А. Г. Стариков^а, П. А. Князев^а, А. А. Терещенко^с, В. И. Минкин^{а, *}

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344091 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального
университета, ул. Сладкова, 178, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: ivakhnenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Получены комплексы Zn(II) **2**, **3** и **5** с редокс-амфотерными *о*-индофенольными лигандами. Молекулярное строение тетракоординированного и гексакоординированного комплексов **2** и **3** установлено с помощью РСА. Антиоксидантные свойства индофенолов и их комплексов изучены методами ЦВА и спектроскопии ЭПР. Показано, что комплексообразование индофенолов приводит к повышению потенциала окисления в образующихся комплексах более чем на 0.84 В и ведет к образованию стабильных металлсодержащих радикалов.

Ключевые слова: *о*-индофенолы, редокс-активные лиганды, рентгеноструктурный анализ, электрометрия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X23600640, **EDN:** YCYULF

ВВЕДЕНИЕ

о-Индофенолы (*о*-гидрокси-*п*-хинонимины) относятся к амбифункциональным редокс-активным соединениям, превращения которых контролируются наличием двух реакционных центров: гидроксильной группой и *п*-хинониминным фрагментом. Они являются также эффективными хелатирующими лигандами, образующими при взаимодействии с ионами переходных металлов стабильные координационные соединения [1, 2]. В отличие от родственного класса комплексов с *о*-амидофенолятными лигандами, структурно охарактеризованные координационные соединения *о*-индофенолов представлены единичными примерами [3]. Настоящая работа посвящена получению новых комплексов Zn(II) на основе *о*-индофенолов, установлению их строения и изучению антиоксидантной активности. Особое внимание уделено изучению электронного распределения в молекулах полученных комплексов, наличию фенольных и карбонильных центров, в которых допускается возможность стабилизации электронных изомеров (электромеров), определяемых в [4] как стабильные электронные состояния, соответствующие отдельным минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе все коммерческие реагенты и растворители (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Синтез соединений проводили при нормальных условиях в отсутствие инертной атмосферы. Соединения исследовали с помощью ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Varian UNITY-300 (300 МГц для ¹H) и Bruker AVANCE-600 (600 МГц для ¹H) ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия” в растворах CDCl₃ и DMSO-*d*₆, сигналы были отнесены к сигналам остаточных протонов дейтерированных растворителей (7.24 и 2.49 м.д. соответственно для ¹H). ИК-спектры записывали на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR. Циклическую вольтамперометрию соединений **1–5**, **7**, **8** проводили с использованием трехэлектродной схемы (стеклоуглеродный рабочий электрод, платиновый противоэлектрод, Ag/Ag⁺-электрод сравнения (0.01 М AgNO₃ в CH₃CN, 50 мВ/с), фоновый электролит – 0.1 М Bu₄NPF₆) и потенциостата-гальваностата Элинс Р-45Х. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker EMX Plus в X-диапазоне (9.65 ГГц) в анаэробных условиях. Расчетные спектры ЭПР

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур **2** и **3**

Параметр	Значение	
	2	3
Брутто-формула	C ₅₆ H ₈₀ N ₂ O ₄ Zn	C ₆₆ H ₉₀ N ₄ O ₄ Zn
<i>M</i>	910.59	1068.78
<i>T</i> , К	120(2)	296(2)
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>I</i> 41	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> , Å	19.2044(8)	16.3252(7)
<i>b</i> , Å	19.2044(8)	23.9831(10)
<i>c</i> , Å	14.8529(6)	17.2457(7)
α , град	90	90
β , град	90	106.916(2)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	5477.9(5)	6460.0(5)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.104	1.099
μ , см ⁻¹	0.491	0.879
<i>F</i> (000)	1968	2304
2 θ_{max} , град	50	134
Число измеренных отражений	22388	25901
Число независимых отражений	6629	7451
Число отражений с <i>I</i> > 2 $\theta(I)$	6089	5824
Число уточняемых параметров	297	366
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 $\theta(I)$)	0.0312, 0.0823	0.0415, 0.1149
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0359, 0.0851	0.0499, 0.1221
GOOF	0.997	1.027
$\Delta\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	0.000/0.000	0.000/0.000

получали с использованием программного обеспечения Bruker SimFonia. Спектр ЭПР радикала был получен при одноэлектронном окислении **1** в растворе толуола с помощью PbO₂ в анаэробных условиях, спектр ЭПР анион-радикала – при восстановлении **1** в растворе ТГФ на калиевом зеркале в анаэробных условиях.

РСА проводили на дифрактометре Bruker APEX II Duo (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Расшифровка и уточнение структур проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [5]. Основные кристаллографические параметры и длины связей комплексов **2** и **3** представлены в табл. 1 и 2. Полные данные РСА для **2** и **3** доступны в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1838320 и 2247446; www.ccdc.ac.uk).

Квантово-химические расчеты проводили при помощи программы Gaussian 16 [6] методом теории функционала плотности (DFT) [7] с использованием функционала B3LYP [8]. Эффективность использованного базисного набора 6-311++G(d,p), включающего диффузные и поляризационные функции на тяжелых и легких атомах, продемонстрирована ранее при изучении координационных соединений с радикальными группами [9]. Обсуждаемые в работе структуры, которым соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), найдены в результате полной оптимизации геометрии без наложения симметричных ограничений с последующей проверкой стабильности DFT волновой функции. Характер найденных стационарных точек устанавливали посредством расчета матрицы Гессе. Вычисление параметров обменного взаимодействия (*J*, см⁻¹) проводили в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS)

Таблица 2. Основные длины связей в комплексах 2 и 3

2		3	
Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Zn(1)–O(1)	1.9157(15)	Zn(1)–O(1)	2.0822(14)
Zn(1)–O(1)	1.9157(15)	Zn(1)–O(1)	2.0823(14)
Zn(1)–N(1)	2.0523(18)	Zn(1)–N(1)S	2.1819(16)
Zn(1)–N(1)	2.0523(18)	Zn(1)–N(1)S	2.1820(16)
		Zn(1)–N(16)	2.2335(14)
		Zn(1)–N(16)	2.2336(14)

[10] с использованием формулы, предложенной Ямагучи [11]. Графические изображения молекулярных структур получены при помощи программы ChemCraft [12].

2,6-Ди-трет-бутил-4-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидрокси-фенилимино)циклогекса-2,5-диенон (1)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.221 г (1.0 ммоль) 4,6-ди-трет-бутил-*o*-аминофенола [13] в толуоле (30 мл) нагревали в течение 1 ч с добавлением *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. После охлаждения реакционную смесь делили методом колоночной хроматографии (носитель – Al_2O_3 , растворитель – высококипящий петролейный эфир). Получены темно-красные гексагональные кристаллы. Выход 76%. $t_{\text{пл}} = 128^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3372 (сл.), 2952 (ср.), 2909 (ср.), 2868 (ср.), 2708 (сл.), 2492 (сл.), 1644 (с.), 1625 (ср.), 1597 (ср.), 1579 (сл.), 1527 (сл.), 1469 (ср.), 1455 (ср.), 1408 (ср.), 1391 (ср.), 1360 (с.), 1310 (ср.), 1269 (сл.), 1244 (с.), 1220 (ср.), 1200 (ср.), 1163 (ср.), 1153 (ср.), 1120 (сл.), 1078 (ср.), 1022 (ср.), 972 (ср.), 932 (ср.), 919 (ср.), 905 (сл.), 889 (ср.), 880 (ср.), 869 (с.), 823 (ср.), 811 (ср.), 764 (ср.), 748 (сл.), 739 (сл.), 697 (сл.), 686 (сл.), 659 (ср.), 616 (ср.), 585 (ср.), 514 (ср.), 450 (ср.), 415 (сл.), 406 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.25 (дд, $J = 8.3, 2.4$ Гц, 2H), 7.03 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H), 7.00 (с, 1H), 6.74 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H), 1.43 (с, 9H), 1.33 (с, 9H), 1.29 (с, 9H), 1.27 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	79.42;	9.70;	3.29.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_2$			
рассчитано, %:	79.39;	9.76;	3.31.

2,6-Ди-трет-бутил-4-(2-гидроксифенилимино)циклогекса-2,5-диенон (4)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.109 г (1.0 ммоль) *o*-аминофенола в метаноле нагревали в течение 1.5 ч. После охлаждения выпавший продукт отделяли и промывали небольшим количеством холодного метанола. Получены красные игольчатые кристаллы. Выход 80%. $t_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2961 (сл.), 2909 (сл.), 2867 (сл.), 1648 (ср.), 1629 (ср.), 1599 (ср.), 1583 (сл.), 1576 (сл.), 1519 (сл.), 1473 (с.), 1458 (ср.), 1389 (сл.), 1364 (ср.), 1340 (ср.), 1322 (ср.), 1292 (сл.), 1250 (с.), 1230 (ср.), 1179 (ср.), 1156 (ср.), 1151 (ср.), 1107 (сл.), 1078 (ср.), 1035 (сл.), 1024 (ср.), 972 (сл.), 952 (сл.), 939 (ср.), 931 (сл.), 914 (ср.), 883 (ср.), 861 (сл.), 823 (сл.), 812 (сл.), 806 (ср.), 769 (ср.), 753 (с.), 731 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.23–7.13 (м, 2H), 7.05–6.98 (м, 2H), 6.89 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.80 (дд, $J = 7.8, 1.3$ Гц, 1H), 6.63 (с, 1H), 1.31 (с, 9H), 1.24 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	77.19;	8.92;	4.50.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2$			
рассчитано, %:	77.14;	8.09;	4.50.

2,6-Ди-трет-бутил-4-фенилиминоциклогекса-2,5-диенон (7)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.093 г (1.0 ммоль) анилина в метаноле нагревали в течение 1.5 ч. После охлаждения выпавший продукт отделяли и промывали небольшим количеством холодного метанола. Получен оранжевый порошок. Выход 58%. $t_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2949 (сл.), 2905 (сл.), 1696 (ср.), 1628 (с.), 1589 (ср.), 1480 (сл.), 1365 (ср.), 1357 (сл.), 1335 (сл.), 1313 (сл.), 1246 (сл.), 1202 (сл.), 1167 (сл.), 1074 (сл.), 1025 (сл.), 997 (сл.), 939 (сл.),

931 (сл.), 917 (ср.), 906 (ср.), 884 (ср.), 834 (сл.), 823 (сл.), 805 (сл.), 792 (сл.), 758 (с.), 742 (сл.), 698 (с.), 655 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.37 (т, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.18 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.02 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 6.86 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 6.79 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 1.31 (с, 9H), 1.17 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	81.30;	8.51;	4.73.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$			
рассчитано, %:	81.31;	8.53;	4.74.

2,6-Ди-трет-бутил-4-(2,4,6-триметилфенилимино)циклогекса-2,5-диенон (8)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.135 г (1.0 ммоль) мезидина в метаноле нагревали в течение 1.5 ч. После охлаждения выпавший продукт отделяли и промывали небольшим количеством холодного метанола. Получены темно-красные игольчатые кристаллы. Выход 42%. $t_{\text{пл}} = 74^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3252 (сл.), 3109 (сл.), 3066 (сл.), 2996 (сл.), 2961 (ср.), 2910 (ср.), 2867 (ср.), 2731 (сл.), 2497 (сл.), 2407 (сл.), 1774 (сл.), 1744 (сл.), 1669 (сл.), 1649 (ср.), 1633 (с.), 1592 (ср.), 1562 (сл.), 1483 (ср.), 1457 (с.), 1390 (ср.), 1375 (сл.), 1359 (с.), 1332 (ср.), 1313 (ср.), 1246 (ср.), 1203 (ср.), 1162 (ср.), 1146 (ср.), 1076 (ср.), 1022 (ср.), 953 (сл.), 930 (ср.), 917 (ср.), 880 (с.), 858 (с.), 822 (ср.), 796 (сл.), 785 (сл.), 739 (сл.), 725 (сл.), 665 (сл.), 654 (сл.), 609 (сл.), 580 (сл.), 550 (сл.), 521 (сл.), 501 (ср.), 497 (ср.), 485 (сл.), 406 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.24 (с, 1H), 7.07 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 6.85 (с, 2H), 6.37 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 2.27 (с, 3H), 1.93 (с, 6H), 1.32 (с, 9H), 1.13 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	81.82;	9.29;	4.13.
Для $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}$			
рассчитано, %:	81.85;	9.26;	4.15.

Бис(2,4-ди-трет-бутил-6-((3,5-ди-трет-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)феноксид)цинк(II) (2)

Раствор 0.109 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Zn(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.423 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола **1** в 30 мл метанола. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получен темно-зеленый кристаллический порошок. Выход 74%. $t_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3212 (сл.), 3000 (сл.), 2953 (ср.), 2909 (сл.), 2866 (сл.), 2653 (сл.), 2589 (сл.), 2490 (сл.), 1686 (сл.), 1614 (ср.), 1568 (сл.), 1551 (сл.), 1540 (сл.), 1509 (сл.), 1472 (ср.), 1451 (ср.), 1438 (ср.), 1399 (ср.), 1385 (ср.), 1359 (ср.), 1317 (ср.), 1277 (ср.), 1247 (с.), 1233 (с.), 1196 (с.), 1168 (с.), 1122 (ср.), 1079 (ср.), 1031 (ср.), 1020 (ср.), 990 (ср.), 926 (с.), 892 (ср.), 884 (ср.), 867 (ср.), 839 (ср.), 818 (ср.), 795 (ср.), 781 (ср.), 759 (сл.), 742 (сл.), 713 (ср.), 670 (сл.), 652 (ср.), 646 (ср.), 620 (сл.), 593 (ср.), 528 (ср.), 515 (ср.), 507 (ср.), 469 (ср.), 455 (ср.), 433 (ср.), 407 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.46 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H), 6.94 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 6.64 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 1.43 (с, 9H), 1.26 (д, $J = 8.7$ Гц, 18H), 0.92 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	73.88;	8.85;	3.06.
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$			
рассчитано, %:	73.86;	8.85;	3.08.

Бис(2,4-ди-трет-бутил-6-((3,5-ди-трет-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)феноксид)цинк(II) (3)

Комплекс **2** (0.456 г, 0.5 ммоль) растворяли в минимальном количестве пиридина. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получены темно-зеленые кристаллы в форме вытянутых пластинок. Выход 87%. $t_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2998 (сл.), 2953 (сл.), 2906 (сл.), 2866 (сл.), 1610 (ср.), 1478 (сл.), 1452 (ср.), 1436 (с.), 1399 (сл.), 1382 (сл.), 1359 (ср.), 1311 (ср.), 1274 (ср.), 1252 (с.), 1236 (ср.), 1216 (сл.), 1199 (ср.), 1165 (ср.), 1126 (сл.), 1081 (ср.), 1068 (сл.), 1043 (сл.), 1030 (сл.), 1020 (ср.), 985 (сл.), 934 (сл.), 924 (ср.), 884 (ср.), 870 (ср.), 838 (сл.), 816 (сл.), 798 (сл.), 782 (сл.), 756 (сл.), 744 (сл.), 712 (сл.), 703 (ср.), 668 (с.), 653 (ср.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 8.57 (д, $J = 3.8$ Гц, 2H), 7.78 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.34–7.43 (м, 3H), 7.20 (дд, $J = 7.0$, 1.9 Гц, 2H), 6.73 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H), 1.33 (с, 9H), 1.22 (с, 9H), 1.18 (с, 9H), 1.09 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	74.21;	8.52;	5.22.
Для $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$			
рассчитано, %:	74.17;	8.49;	5.24.

Бис(2-((3,5-ди-*tert*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)фенокси)цинк(II) (**5**)

691 (сл.), 674 (сл.), 659 (сл.), 625 (сл.), 582 (ср.), 521 (ср.), 501 (ср.).

Раствор 0.109 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Zn(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.311 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола **4** в 30 мл метанола. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получен темно-зеленый кристаллический порошок. Выход 63%. $t_{пл} > 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3067 (сл.), 2952 (сл.), 2868 (сл.), 1638 (ср.), 1623 (ср.), 1591 (сл.), 1575 (сл.), 1554 (ср.), 1484 (сл.), 1465 (ср.), 1393 (сл.), 1363 (ср.), 1323 (сл.), 1303 (ср.), 1283 (ср.), 1247 (ср.), 1199 (сл.), 1158 (ср.), 1120 (сл.), 1080 (ср.), 1023 (ср.), 932 (ср.), 923 (ср.), 886 (сл.), 871 (ср.), 825 (ср.), 760 (ср.).

	C	H	N
Найдено, %:	70.09;	7.07;	4.07.
Для $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$			
рассчитано, %:	70.01;	7.05;	4.08.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов Zn(II) **2**, **3**, **5** на основе новых *o*-индофенольных лигандов **1**, **4** проводили по схеме 1 с использованием ранее разработанной методики [14]. Молекулярное строение комплексов **2** и **3** подтверждено данными рентгеноструктурного исследования (рис. 1 и 2).

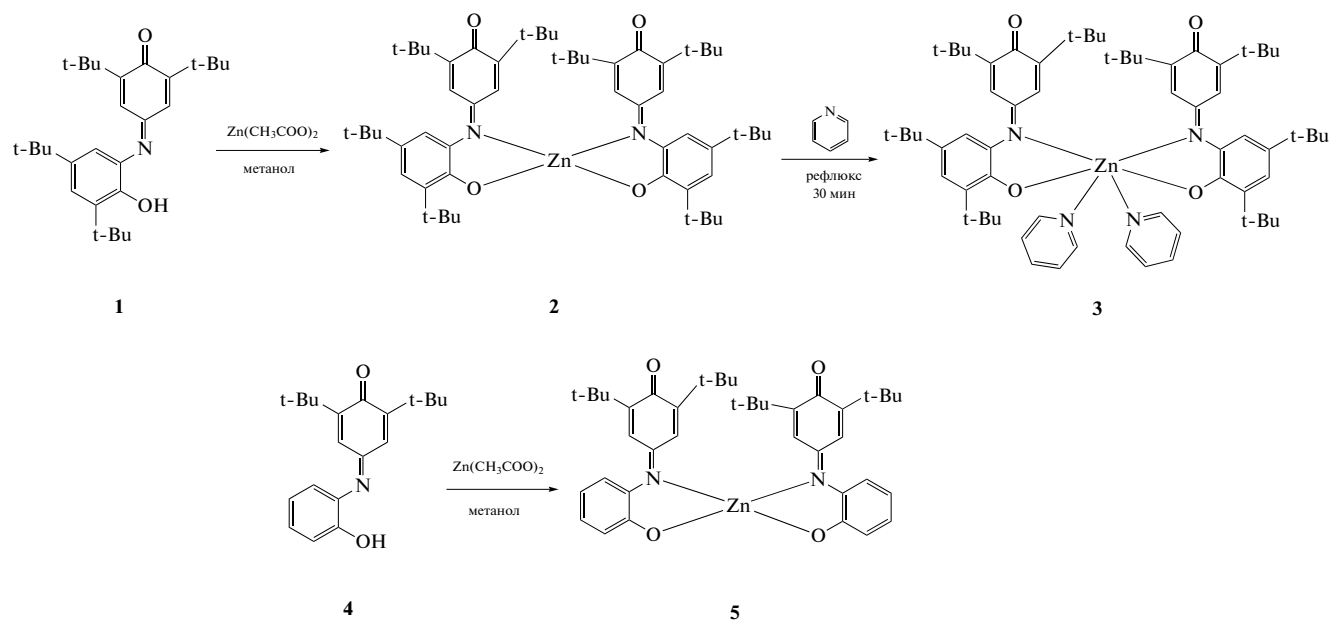


Схема 1. Синтез комплексов Zn(II) на основе *o*-индофенольных лигандов **1** и **4**.

Координационный узел комплекса **2** соответствует искаженному тетраэдру ZnO_2N_2 , в котором длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{N}$ равны 1.907 и 2.059 Å соответственно (табл. 2). Валентный угол $\text{C}(15)\text{N}(16)\text{C}(17)$ составляет 125.88° . Плоскости фенольного и циклогексадиенового циклов развернуты друг относительно друга на 39.09° . Циклогексадиеновые фрагменты лигандов ориентированы почти параллельно относительно друг друга за счет π -взаимодействия.

В комплексе ZnL_2Py_2 (**3**) координационный узел, дополненный связями $\text{Zn}-\text{N}$ с двумя молекулами пиридина, образует искаженный октаэдр. Длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{N}$ индофенольного лиганда увеличиваются и равны 2.082 и 2.234 Å. Длины связей $\text{Zn}-\text{N}$ с пиридиновыми лигандами равны 2.182 Å, валентный угол $\text{C}(15)\text{N}(16)\text{C}(17)$ —

121.32° . Плоскости фенольного и циклогексадиенового фрагментов развернуты друг относительно друга на 46.84° .

Принципиальная особенность металлокомплексов на основе редокс-активных лигандов — многообразные возможности распределения электронной и спиновой плотности между ионом металла и лигандами, допускающие реализацию явления электронной изомерии и валентной таутомерии. Классические примеры электронной изомерии представлены комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами [15–19], в которых валентные *d*-электроны иона металла объединены с *p*-электронами лигандов и образуют общую подвижную электронную систему. Недавно было показано, что координационные соединения редкоземельных металлов также

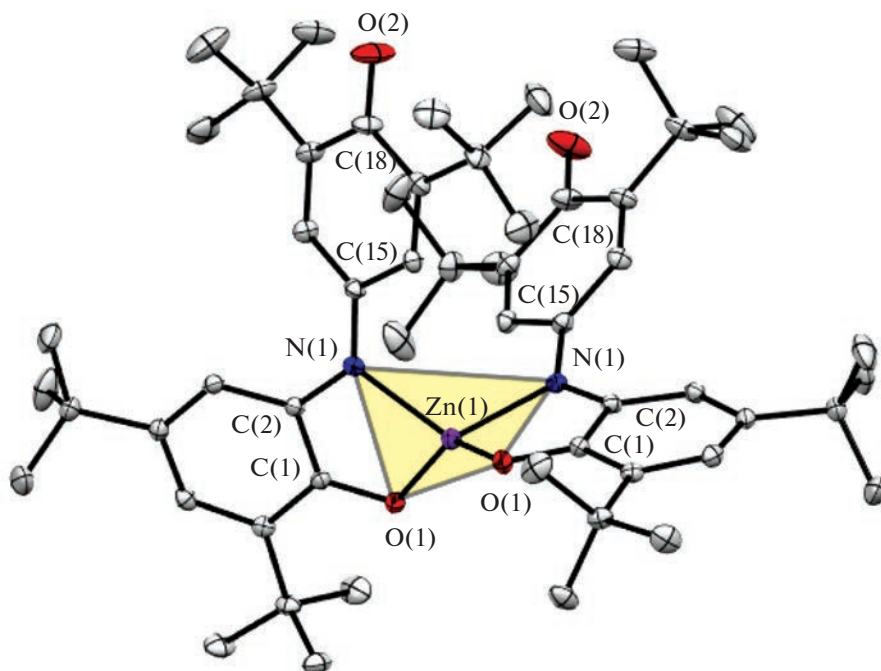


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **2** (атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды представлены на уровне 50%-ной вероятности).

способны демонстрировать переходы между электромерными формами, которые сопровождаются изменением магнитных свойств [20, 21]. Необыч-

ный пример валентно-таутомерных превращений описан в работах [22–24], где теоретически предсказан и экспериментально обнаружен обратимый внутримолекулярный перенос двух электронов между элементом главной группы (ионом олова) и редокс-активными *o*-иминобензохиновыми лигандами. Но даже если сам металл не вносит свои электроны в общий валентный электронный резервуар комплекса, он может влиять на распределение окислительных состояний. Редким примером, иллюстрирующим сосредоточение двух неспаренных электронов в одном из двух лигандов, служит выделенный и структурно охарактеризованный [25] изомер **6b** ранее известного “зеленого” *bis*(иминохинонофенолята) Zn(II) (**6a**) (схема 2). Этот комплекс красного цвета, в отличие от “зеленого” изомера **6a**, является парамагнитным. Расчеты DFT B3LYP*/6-311++G(d,p) [26], выполненные для модельного соединения (без *трет*-бутильных групп), показали, что два лиганда комплекса неравноценны, и в одном из них сосредоточены оба неспаренных электрона, образуя бирадикальную форму в триплетном состоянии:

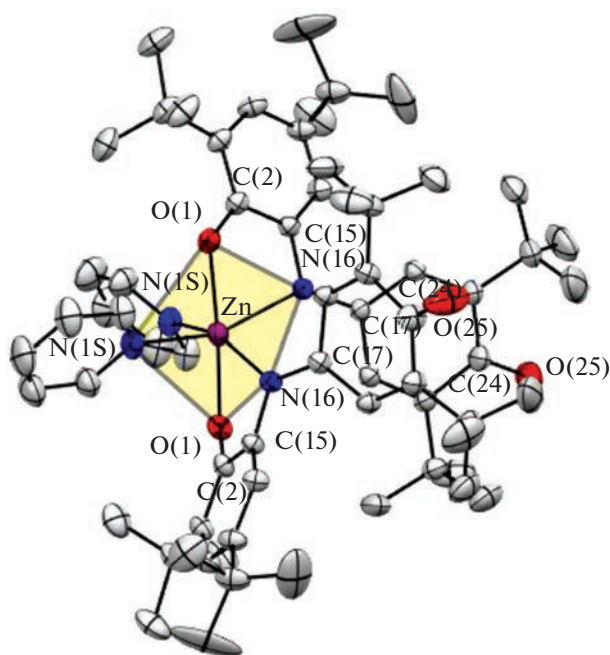


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **3** (атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды представлены на уровне 50%-ной вероятности).

Можно предположить, что стабилизации электромеров с бирадикальным лигандом способствует наличие в одном из лигандов дополнительных, склонных к “радикализации”, т.е. аккумуляции на них неспаренных электронов, отдельных центров. В случае полученных в настоящей работе *bis*(иминохинонофенолятов) цинка **2** и **5** эту функцию может выполнять один из окси(ок-

со)фенильных остатков индофенольного лиганда. С целью проверки указанного предположения

выполнены расчеты DFT B3LYP/6-311++G(d,p) комплекса Zn(II) **2** (схема 3).

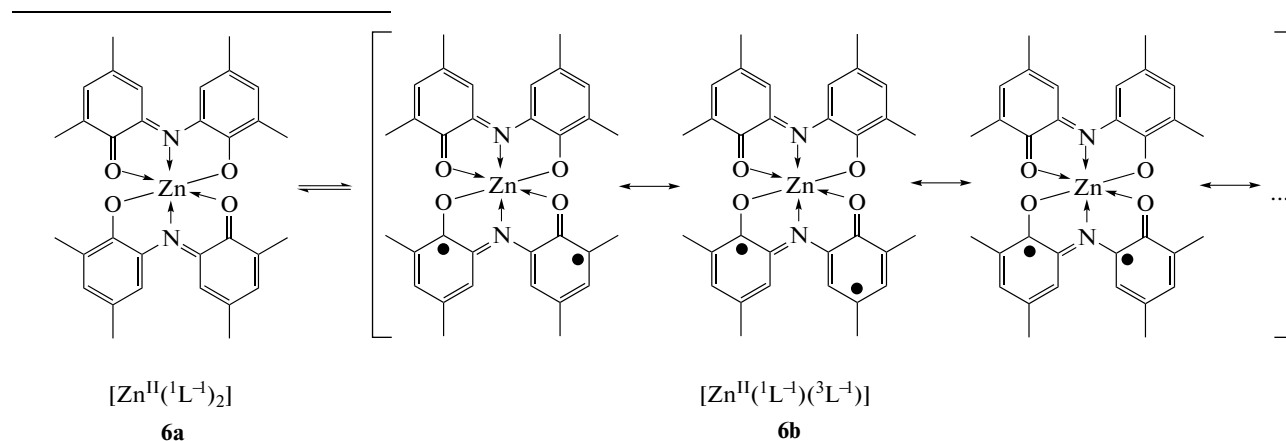


Схема 2. Электромерные формы комплекса Zn(II) **6**.

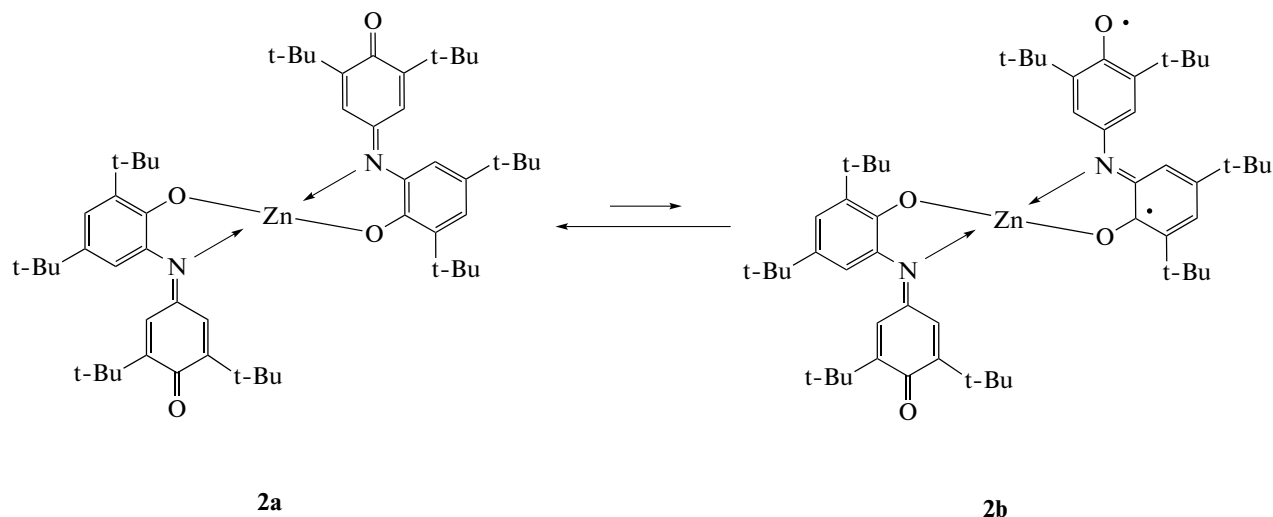


Схема 3. Возможные электронные изомеры **2a** и **2b** комплекса Zn(II) **2**.

Оптимизация геометрии комплекса **2** на синглетной ППЭ привела к структуре, показанной на рис. 3, геометрические характеристики которой хорошо согласуются с данными РСА для комплекса **2** (рис. 1). На триплетной ППЭ был локализован минимум, в котором на одном из лигандов присутствуют два неспаренных электрона, что соответствует структуре **2b**. Данная структура дестабилизирована на 14.7 ккал/моль относительно минимума на синглетной ППЭ.

Предпринятые попытки нахождения электромера, содержащего неспаренные электроны на каждом лиганде (в предположении наличия у них степеней окисления 0 и –2), не увенчались успехом. Одноэлектронный расчет на синглетной ППЭ состояния с “нарушенной симметрией” (BS) [10] позволил оценить характер обменных взаимодействий между неспаренными электронами, локализованными на иминохиноновом и фенокисильном фрагментах (рис. 3). Вычисленное с помо-

щью формулы Ямагучи [11] значение параметра обмена J , равное -164 см^{-1} , указывает на сильный антиферромагнитный обмен. Оптимизация геометрии состояния BS привела к найденной ранее структуре с закрытой электронной оболочкой. Исходя из изложенного выше можно заключить, что в комплексе **2** возможно существование двух электромеров, один из них содержит два неспаренных электрона, между которыми предсказаны антиферромагнитные взаимодействия. Однако рассчитанная высокая относительная энергия последнего указывает на очень низкую вероятность его экспериментального наблюдения.

Известно, что пространственно-затрудненные фенолы, включающие хиноноиминный фрагмент, легко окисляются кислородом воздуха, образуя соответствующие стабильные фенокисильные радикалы [27, 28]. Редокс-активность полученных индофенолов **1**, **4**, а также их иминохиноновых аналогов **7**, **8** (схема 4) и комплексов **2**, **3**, **5** была

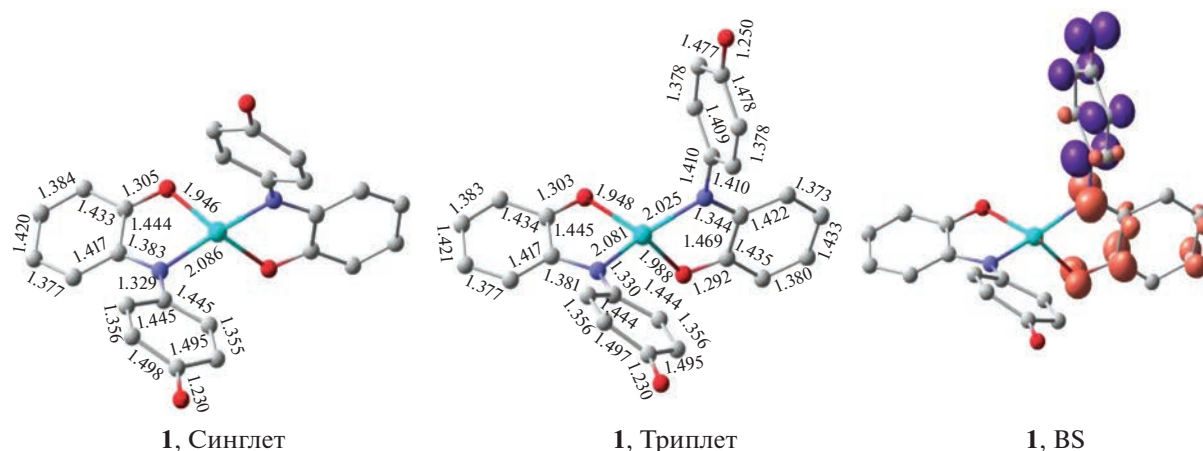


Рис. 3. Геометрические характеристики структур электромеров комплекса **2** на синглетной и триплетной ППЭ. Справа приведено распределение спиновой плотности в состоянии BS электромера **2b**. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не показаны для ясности. Графические изображения молекулярных структур получены при помощи программы Chem-Craft [12].

изучена при помощи ЭПР-спектроскопии и циклической вольтамперометрии (табл. 3), что позволило обнаружить ряд последовательных обратимых одноэлектронных процессов, сопровождаемых образованием стабильных ион-радикальных частиц. Представленные в табл. 3 значения параметров

вольтамперных кривых свидетельствуют о том, что введение гидроксильной группы в фенильный фрагмент хиноноиминов приводит к резкому понижению потенциала окисления (на 1.26 В) по сравнению с близкими по строению хиноноиминами.

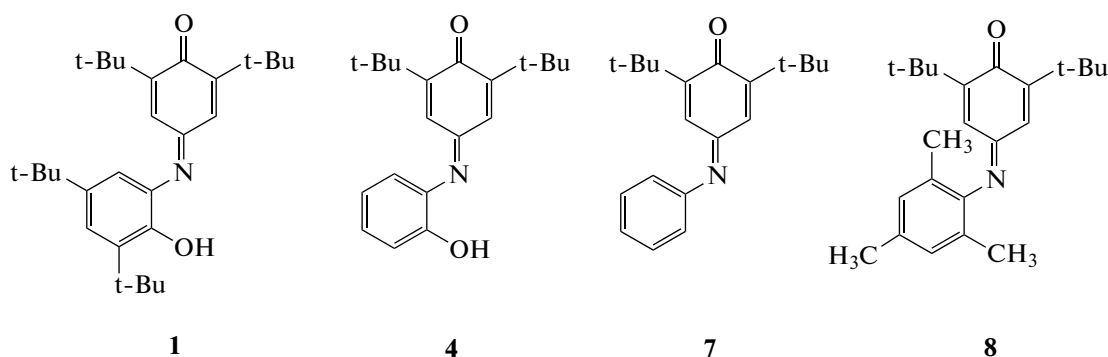


Схема 4. Индофенолы **1**, **4**, **7**, **8**.

Методом ЭПР-спектроскопии зарегистрированы радикал и анион-радикал соединения **1** (рис. 4).

Способность исследуемых соединений **1** и **4** образовывать стабильные феноксильные ради-

Таблица 3. Параметры ЦВА индофенолов **1**, **4**, **7**, **8** и комплексов **2**, **3**, **5** (отн. Fc^+/Fc)

Соединение	$E_{1/2}^{\text{red3}}$, В	$E_{1/2}^{\text{red2}}$, В	$E_{1/2}^{\text{red1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{ox}}$, В
1	–1.81	–1.50	–1.23	–0.62
2	—	—	–1.23	0.46
3	—	—	–1.25	0.46
4	–1.80	–1.49	–1.24	–0.50
5	—	—	–1.41	0.44
7	—	–1.62	–1.45	1.06
8	—	–2.22	–1.53	0.76

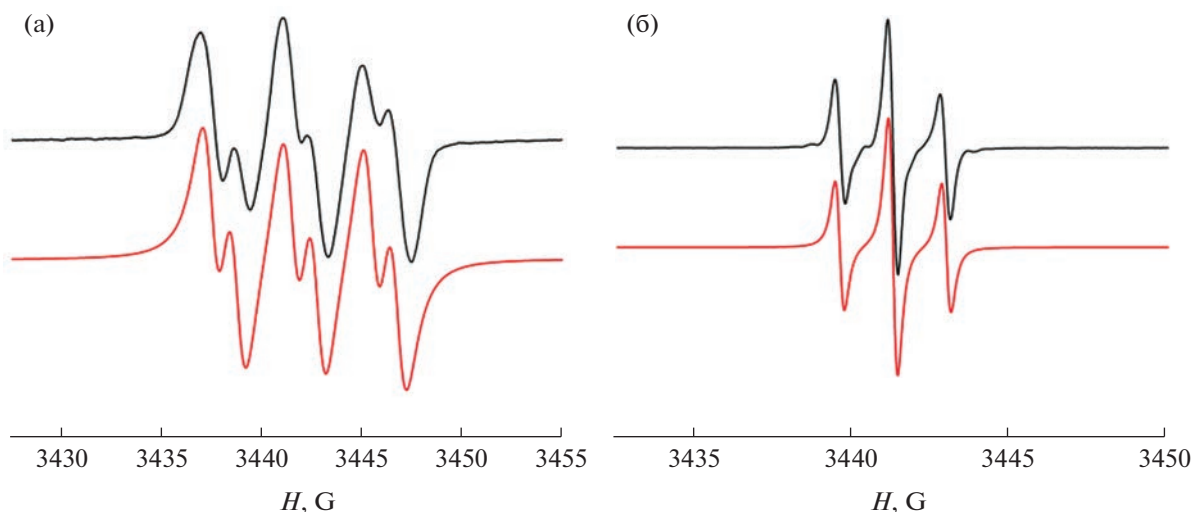


Рис. 4. Экспериментальные (черный) и расчетные (красный) спектры ЭПР радикала (а) и анион-радикала (б) соединения **1** ($a - g = 2.005$, $a^N = 4.00$ Гс, $a^H = 1.26$ Гс; б $-g = 2.005$, $a^{2H} = 1.26$ Гс).

калы и анион-радикалы за счет наличия экранированных гидроксильной и карбонильной групп является основой механизма связывания

активных форм кислорода и проявляется в виде выраженных антиоксидантных свойств (схема 5).

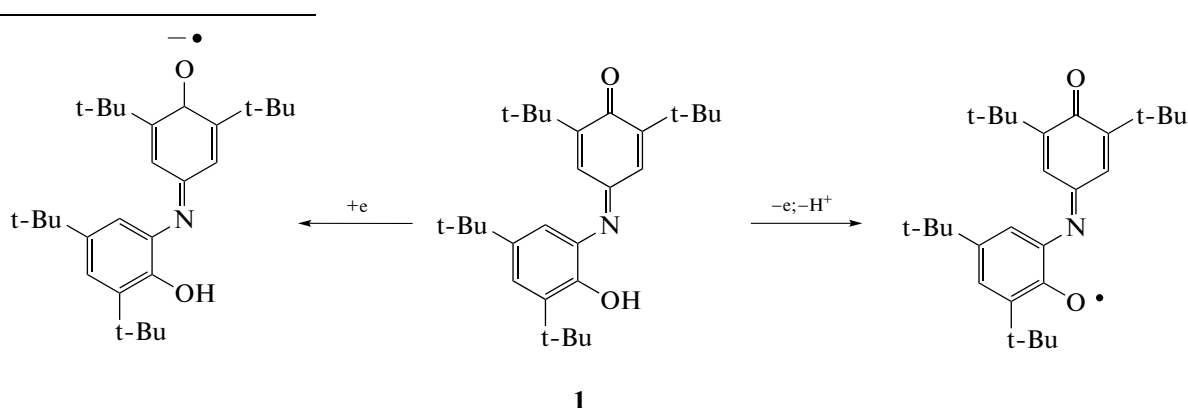


Схема 5. Редокс-превращения индофенола **1**.

Ранее было показано, что иминоксидин **4** способен к одноэлектронному окислению (PbO_2 , бензол) и восстановлению (на К-зеркале в растворе ТГФ) с образованием интенсивно окрашенной анион-радикальной формы индофенолов [29]. В этой связи представляло интерес исследовать антиоксидантную активность полученных *о*-индофенолов и их комплексов, которая была изучена на примере взаимодействия с дифенилпикрилгидразином (ДФПГ) в среде абсолютного толуола по методу, описанному в работе [30]. Методом ЭПР-спектроскопии зарегистрированы изменения интенсивности спектров радикала ДФПГ с исследуемыми соединениями (рис. 5а). Показано, что наиболее эффективно ингибируют радикальную активность ДФПГ лиганд **4** и его комплекс **5**, тогда как лиганд **1** и его комплексы **2** и **3**

менее эффективны (рис. 5б) из-за наличия объемных *трет*-бутильных групп в индофенольном фрагменте, способствующих стабилизации образующегося феноксильного радикала.

Взаимодействие соединений **1** и **8** с ДФПГ демонстрирует, что основной вклад в ингибирование радикальной активности ДФПГ несет феноксильный фрагмент, тогда как влияние фрагмента пространственно-экранированного хинона значительно меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы Zn(II) с редокс-активными лигандами *о*-индофенольного ряда. Тетракоординированный комплекс **2** легко присоединяет допол-

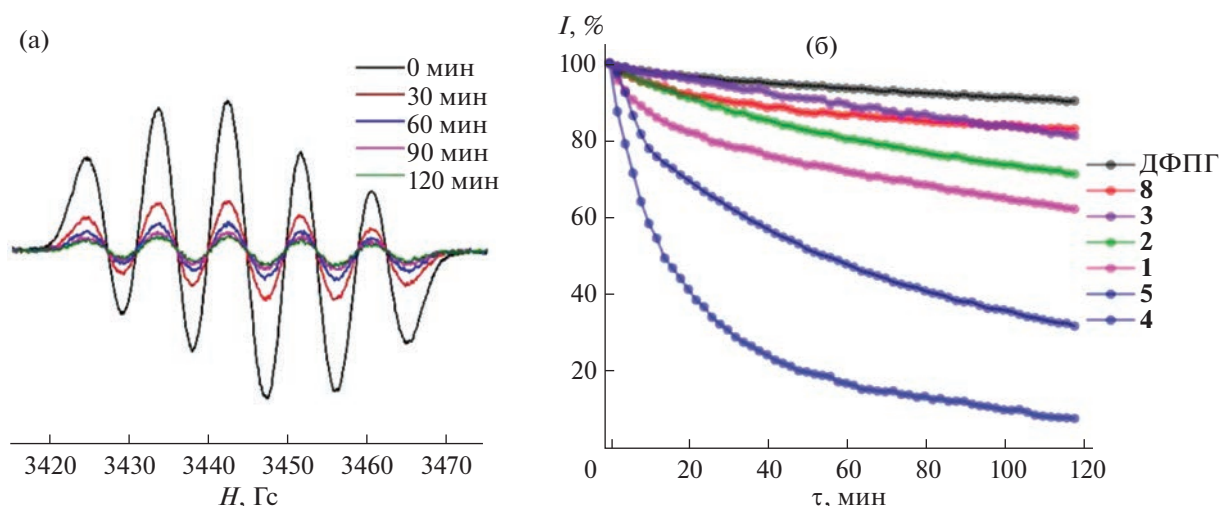


Рис. 5. ЭПР-спектр ДФПГ с лигандом **4** от времени (а); изменение интенсивности ЭПР-спектра ДФПГ с лигандами **1**, **4**, **8** и комплексами **2**, **3**, **5** от времени (б).

нительные пиридиновые лиганды, достраивая свою координационную сферу до октаэдрической. При помощи расчетов по методу DFT B3LYP (6-311++G(d,p)) изучены различные возможности внутримолекулярного распределения электронной и спиновой плотности в полученных комплексах, возникающие благодаря редокс-активным свойствам индофенольных лигандов. Показано, что на триплетной поверхности потенциальной энергии комплекса **2** существует локальный минимум, соответствующий электронному изомеру (электромеру), в котором на одном из двух лигандов находятся два неспаренных электрона. Однако найденная структура дестабилизирована относительно минимума на синглетной ППЭ на 14.7 ккал/моль, что практически исключает возможность ее экспериментального наблюдения. Комплексообразование исследованных индофенолов **1** и **4** приводит к повышению потенциала окисления в образующихся комплексах более чем на 0.84 В по сравнению с исходными индофенольными лигандами и ведет к образованию стабильных металлосодержащих органических радикалов, что создает возможность использования комплексов такого типа в качестве высокотемпературных антиоксидантов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любченко С.Н., Литвинов В.В., Рыскина Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 7. С. 1618.
2. Olekhnovich L.P., Ivakhnenko E.P., Lyubchenko S.N. et al. // Rossijskij Khimicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2004. V. 48. № 1. P. 103.
3. Erickson A.N., Brown S.N. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 15583. <https://doi.org/10.1039/C8DT03392G>
4. Bally T. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 165. <https://doi.org/10.1038/nchem.564>
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 16 (Revision A.03), Gaussian, Inc., Wallingford (CT), 2016.
7. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
9. Chegerev M.G., Starikova A.A., Starikov A.G. et al. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.015>
10. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5737. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
11. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.023>
12. Chemcraft, version 1.8, 2014: <http://www.chemcraft-prog.com>

13. *Ley K., Müller E.* // Chem. Ber. 1956. V. 89. P. 1402.
<https://doi.org/10.1002/cber.19560890607>
14. *Любченко С.Н., Ивахненко Е.П., Рыскина Т.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 5. С. 1104.
15. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 15. P. 2957.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
16. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014>
17. *Minkin V.I., Starikov A.G.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 475.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0891-9>
18. *Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. P. 1157.
<https://doi.org/10.1070/RCR4957>
19. *Ovcharenko V.I., Kuznetsova O.V.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. P. 1261.
<https://doi.org/10.1070/RCR4981>
20. *Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
<https://doi.org/10.1021/ic900022s>
21. *Fedushkin I., Maslova O., Morozov A. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
<https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
22. *Chegerev M.G., Starikova A.A., Piskunov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501155>
23. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 9. P. 1087. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701361>
24. *Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
25. *Chaudhuri P., Hess M., Hildenbrand K. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 12. P. 2781.
<https://doi.org/10.1021/ic990003g>
26. *Starikov A.G., Minkin V.I., Minyaev R.M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 29. P. 7780.
<https://doi.org/10.1021/jp101353m>
27. *Coppinger G.M.* // Tetrahedron. 1962. V. 18. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80024-6](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80024-6)
28. *Ivakhnenko E.P.* // Zh. Org. Khim. 1983. V. 19. № 4. P. 886.
29. *Prokof'ev A.I., Solodovnikov S.P., Nikiforov G.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1971. V. 2. P. 324.
30. *Ivakhnenko E.P., Knyazev P.A., Vitkovskaya Yu.G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 21. P. 2055.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100184>

УДК 551.464.797.9

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ЙОДИДНОГО КЛАСТЕРА МОЛИБДЕНА(II) И ПОРФИРИНАТА ЦИНКА(II)

© 2023 г. М. В. Волостных^{a, *}, П. А. Лобода^b, А. А. Синельщикова^a, П. В. Дороватовский^c,
Г. А. Киракосян^{a, d}, М. А. Михайлов^e, М. Н. Соколов^e, Ю. Г. Горбунова^{a, b, d}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной
физико-химической инженерии, ул. Колмогорова, 1с51, Москва, 119234 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
ул. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^eИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: marinavolostnykh@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Продемонстрирована возможность образования супрамолекулярных гибридов на основе двух фотосенсибилизаторов — октаэдрического йодидного кластера молибдена(II) с шестью терминальными изоникотинатными лигандами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_6]$ (PyMoC , **C**) и порфирина цинка(II) A_4 -типа (ZnTPP , **P**). Методами спектрофотометрического титрования и ЯМР показано, что формирование комплексов CP_n ($n = 1-6$) происходит в растворах некоординирующих хлорорганических растворителей за счет образования координационных связей металл–N-лиганд между компонентами. Использование октаэдрического кластера в качестве гексатопного N-лиганда и лабильность связей $\text{Zn}\dots\text{N}_{\text{Py}}$ в совокупности приводят к образованию серии комплексов CP_n ($n = 1-6$), находящихся в динамическом равновесии в растворе. Несмотря на это, удалось подобрать условия и получить монокристаллы индивидуальных форм CP_{4+2} и CP_{6+2} , методом рентгеноструктурного анализа определено их строение. Установлено, что кластер PyMoC координирует четыре или шесть молекул ZnTPP соответственно, при этом обе структуры содержат две “экстремолекулы” порфирина цинка(II), связанные с кластером за счет водородных связей между атомами кислорода изоникотинатных групп и протонами воды, аксиально координированной к порфириновому металлоцентру.

Ключевые слова: порфирин, гексаядерный галогенидный кластер молибдена(II), координационная химия, органо-неорганические материалы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X23600743, EDN: WRCTAX

ВВЕДЕНИЕ

Дизайн супрамолекулярных архитектур на основе соединений, обладающих ярко выраженными специфическими физико-химическими свойствами, является эффективной стратегией получения полифункциональных материалов [1–6]. Сочетание в единой системе компонентов различной природы (органических и неорганических) в результате синергизма может привести как к усилению имеющихся свойств, так и к появлению новых характеристик. Металлопорфирины являются фотосенсибилизаторами, которые

часто используют в качестве органического компонента в химии материалов. Указанные соединения обладают уникальными фотофизическими и фотохимическими свойствами, а именно: высокой химической и термической стабильностью, способностью поглощать свет в видимой области, долгоживущими возбужденными состояниями. При этом оптические и окислительно-восстановительные свойства порфиринов можно легко настраивать путем металлирования и/или функционализации тетрапиррольного макроцикла [1, 7–10]. Примеры гибридных композитов на основе порфиринов и различных неорганических суб-

стратов, таких как магнитные наночастицы [11, 12], углеродные наноматериалы (фуллерены, углеродные точки, оксид графена) [13–17], квантовые точки [18, 19] и полиоксометаллаты (ПОМ) [20–23], широко представлены в литературе в области химии материалов. В последнее время появились примеры дизайна и синтеза гибридных порфириновых архитектур, состоящих из более чем двух молекулярных компонентов [24, 25]. Показано, что сочетание порфиринов с ПОМ или кластерами иного строения, например халькогенидом германия, может приводить к усилению/появлению нелинейных оптических, фотоэлектрических и фотокаталитических свойств, возникающих в результате электронного взаимодействия между компонентами [26–28]. Для объединения строительных блоков в единую систему могут быть использованы разные подходы супрамолекулярной химии, среди которых наибольшее распространение получил метод образования координационных связей металл–лиганд [21, 25, 29, 30]. В этом случае сложные молекулярные архитектуры могут быть быстро получены в мягких условиях с помощью термодинамического контроля. В 2019 г. нашей группой была опубликована работа [31], в которой использование данного подхода впервые позволило сочетать в одной гибридной системе порфиринат цинка(II) A_2 -типа (5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка) и октаэдрический йодидный кластер молибдена(II), функционализированный терминальными изоникотинатными группами. Выбранный для исследования гексаэдрический галогенидный кластер обладает способностью к эффективной генерации синглетного кислорода, что позволяет отнести его к новому классу неорганических фотосенсибилизаторов [32–37]. Более того, большое октаэдрическое центральное ядро Mo_6I_8 может быть легко модифицировано различными функциональными группами, что очень важно с точки зрения получения супрамолекулярных гибридов [32, 38]. Два типа гибридов кластер–порфиринат цинка(II) (CP_2 и CP_6) были получены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на монокристаллах и порошке. При этом в растворе наблюдалось образование смеси неразличимых супрамолекулярных порфириновых комплексов CP_n , находящихся в динамическом равновесии, вследствие быстрого обмена координационных связей $Zn...N_{Py}$.

Известно, что комплексы Ru(II) также могут связывать N-гетероциклические лиганды, причем из-за медленного обмена связи $Ru...N_{Py}$ прочнее, чем Zn(II)-аналоги [29, 39–42]. Поэтому как один из вариантов расширения исследования [31] мы провели замену порфиринового металлоцентра с цинка(II) на рутений(II) и синтезировали новый строительный блок на основе порфирина A_2 -типа –

5,15-бис(*n*-толил)порфиринат (аква)(карбонил)рутения(II). Комбинируя его с октаэдрическим йодидным кластером молибдена(II), функционализированным изоникотинатными группами, мы получили серию стабильных трехмерных “side-to-face” супрамолекулярных архитектур CP_n , существующих в растворе в виде дискретных индивидуальных частиц [43]. Другим направлением нашей работы является переход от порфирината цинка(II) A_2 -типа к более стерически затрудненным порфиринатам цинка(II) A_4 -типа с целью определения влияния количества заместителей в порфириновом строительном блоке на состав гибридных систем CP_n .

Таким образом, в настоящей работе исследована возможность образования супрамолекулярных гибридных систем кластер–порфирин (CP_n) на основе двух фотосенсибилизаторов (схема 1) – порфирината цинка(II) A_4 -типа ZnTPP и октаэдрического йодидного кластера молибдена(II) с шестью терминальными изоникотинатными лигандами $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(OOC-C_5H_4N)_6]$ RuMoC с последующим детальным изучением продуктов в растворе и в твердом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реагенты были получены из коммерческих источников, кроме указанных отдельно. Подготовку растворителей осуществляли по стандартным методикам [44]. Исходные строительные блоки – 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат цинка(II) ZnTPP и $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(OOC-C_5H_4N)_6]$ RuMoC – синтезировали по опубликованным методикам [26, 37, 38]. Колоночную хроматографию проводили методом градиентного элюирования на силикагеле MN Kieselgel 60 (63–200 мкм; элюент CH_2Cl_2) в качестве неподвижной фазы.

Масс-спектры MALDI-TOF получены на масс-спектрометре Bruker Ultraflex II LRF 2000 в режиме положительных ионов с использованием дитранола в качестве матрицы.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрофотометре Helios фирмы Thermo Electron Corporation в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 1 см. Спектрофотометрическое титрование проводили путем поэтапного добавления раствора RuMoC (0.033 экв на одно добавление) к раствору ZnTPP (88 мкМ) в кварцевой кювете с тефлоновой пробкой. Дозирование титранта осуществляли с помощью шприцевого насоса LA-100 (Landgraf HLL). В качестве растворителя для титрования использовали CH_2Cl_2 . Условия записи спектров поглощения: скорость сканирования 600 нм/мин, ширина полосы 1 нм, время отклика 0.1 с, накопление – 1 сканирование.

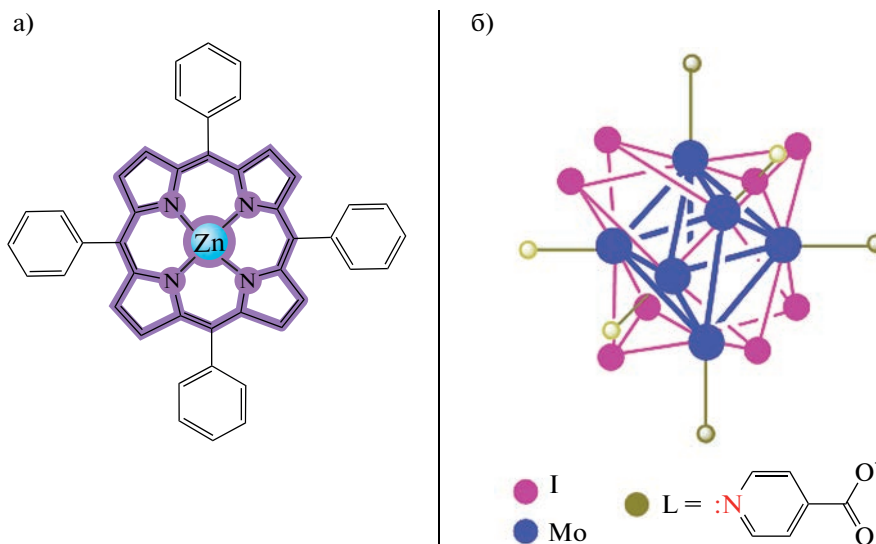


Схема 1. Строительные блоки для супрамолекулярных комплексов кластер–порфирин: 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат цинка(II) ZnTPP (a) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_6]$ RuMoC (катионы тетрабутиламмония не показаны для наглядности) (б).

Для изучения комплексообразования выбранного гексатопного кластерного N-лиганда с порфиринатом цинка(II) A_4 -типа и определения стехиометрии образующихся супрамолекулярных комплексов применяли метод изомольных серий (метод Джоба) [47]. Для измерения спектров поглощения готовили серию растворов, содержащих кластер и порфирин в различных соотношениях при фиксированной общей концентрации $45 \text{ } \mu\text{M}$ для обоих строительных блоков. Сумма мольных долей компонентов в каждом образце составляла 1, объем результирующего раствора – 3 мл. Изменения интенсивности поглощения Q-полосы при 548 нм были умножены на мольную долю порфирина и построен график Джоба.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance-III (600 МГц) в CDCl_3 с внутренней стабилизацией по дейтерию при 303 К. Химические сдвиги (δ , м.д.) в спектрах ЯМР ^1H приведены с использованием сигнала остаточных протонов растворителя (CDCl_3 , 7.28 м.д.) в качестве внутреннего стандарта.

Фиолетовые монокристаллы CP_{4+2} и CP_{6+2} были получены медленной диффузией гептана в раствор смеси ZnTPP и RuMoC ($\text{C} : \text{P} = 1 : 4$ и $1 : 7$ соответственно) в CH_2Cl_2 при 5°C . Рентгеноструктурный анализ монокристаллов супрамолекулярных гибридных систем CP_{4+2} и CP_{6+2} выполняли на синхротронной станции “БЕЛОК” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” [48, 49] с использованием двухкоординатного детектора Rayonix SX165 CCD ($T = 100 \text{ K}$, ф-сканирование с шагом 1.0). Для каждого набора данных записывали ~ 120 дифракционных кадров. Данные индексировали и обрабатывали с помощью

программного пакета XDS [50]. Для полученных данных учитывали поглощение рентгеновского излучения по программе Scala [51]. Из-за свободного пространства и низкой интенсивности высокоугловых отражений монокристаллов CP_{4+2} и CP_{6+2} тепловые эллипсоиды были высокими.

Структуры решены с использованием программного комплекса Olex2 [52], программы SHELXT [53] и уточнены методом полноматричных наименьших квадратов (SHELXL-2014 [54]) по F^2 по всему набору данных в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H помещены в геометрически рассчитанные позиции с изотропными температурными факторами, в 1.2 (группы CH) или в 1.5 раза (группа CH_3) превышающими эквивалентный изотропный температурный фактор связанных с ними атомов C. В обеих структурах использовали функцию Olex2 Solvent mask, чтобы вычесть электронную плотность разупорядоченных молекул хлористого метилена, которые не удалось уточнить. Для структуры CP_{6+2} таким образом удалены 10 молекул CH_2Cl_2 на элементарную ячейку, для структуры CP_{4+2} – четыре молекулы. В структуре CP_{4+2} вместо свободного изоникотинатного фрагмента на Mo(3) электронная плотность уточнена как OH-группа. По-видимому, частичный гидролиз приводит к смешанным заместителям на молибдене, в части ячеек все еще могут наблюдаться изоникотинатные фрагменты, но из-за разупорядочения уточнить их не удалось. В табл. S1, S5 приведены кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента, в табл. S2–S4, S6–S8 – длины связей и валентные углы.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2259979 для CP_{4+2} , 2259980 для CP_{6+2} ; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса сборки порфирина цинка(II) A_4 -типа $ZnTPP$ и октаэдрического йодидного кластера молибдена(II) $PuMoC$ в растворе начали с проведения спектрофотометрического титрования. ЭСП $ZnTPP$ в CH_2Cl_2 имеет характерный набор из двух Q -полос при 548 и 586 нм. Кластер в данном диапазоне (>500 нм) не поглощает [32]. Поэтапное добавление раствора $PuMoC$ к раствору порфирина (88 μM) приводит к значительным изменениям в видимой области спектра (рис. 1), а именно к батохромному сдвигу $Q(1,0)$ -полосы от 548 до 561 нм и уменьшению ее интенсивности с одновременным появлением новой длинноволновой полосы поглощения при 603 нм. Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения могут свидетельствовать о формировании супрамолекулярных гибридных комплексов различного состава (CP_{1-6}) за счет координации изоникотинатных групп кластера к металлоцентру порфирина и образования множественных связей $Zn...N_{Py}$ [31, 40].

Далее была проведена оценка стехиометрии наиболее стабильного из образующихся супрамолекулярных гибридов CP_{1-6} методом изомлярных серий (метод Джоба) [47], основанным на изменении интенсивности поглощения $ZnTPP$ (548 нм) при комплексообразовании с $PuMoC$ в CH_2Cl_2 (рис. 2а). Четкий максимум на полученном графике при значении мольной доли $ZnTPP$ 0.67 может свидетельствовать о том, что наиболее стабильным в данной системе является супрамолекулярный комплекс CP_2 . Подобный результат ранее был получен методом Джоба и для порфирина цинка(II) A_2 -типа [31], что логично, так как CP_2 — это наименее стерически нагруженная симметричная гибридная частица в растворе.

Более точный анализ данных спектрофотометрического титрования (рис. 2б–2г) с помощью программы НурСрес выявил наилучшее соответствие между экспериментальными значениями и расчетными кривыми титрования при допущении одновременного существования в растворе как частицы CP_2 с $lg\beta = 8.9694 \pm 0.0113$, так и CP_4 с $lg\beta = 17.5785 \pm 0.0364$ ($Sigma = 2.0802$ E-03), где β — кумулятивная константа связывания. При этом для порфирина цинка(II) A_2 -типа, согласно расчетной модели, второй наблюдаемой частицей в CH_2Cl_2 , помимо CP_2 ($lg\beta = 9.16 \pm 0.02$), является координационно-насыщенный комплекс CP_6 . Таким

образом, использование более объемной тетразамещенной молекулы $ZnTPP$ стерически затрудняет образование полностью координированных гибридов CP_6 и делает энергетически выгодным формирование в растворе частиц CP_4 , содержащих меньшее число молекул порфирина.

Супрамолекулярная сборка октаэдрического кластера молибдена(II) с $ZnTPP$ была исследована также в растворе $CDCl_3$ при 303 К с помощью ЯМР-спектроскопии. Спектр ЯМР 1H свободного кластера $PuMoC$ содержит характерные сигналы резонанса протонов пиридинных фрагментов в ароматической области (H_o и H_m при 8.60 и 7.75 м.д. соответственно) (рис. 3) и сигналы протонов тетрабутиламмонийных катионов Bu_4N^+ в алифатической области при 3.19, 1.63–1.57, 1.42–1.34 и 0.93 м.д. (рис. S1). Спектр ЯМР 1H $ZnTPP$ (рис. 3) полностью соответствует описанному в литературе [46, 55]. Добавление порфирина цинка(II) к раствору $PuMoC$ приводит к изменению спектров обоих строительных блоков. Сигналы протонов $ZnTPP$ в ароматической области незначительно смещаются в сильное поле, наибольший сдвиг наблюдается для H_β ($\Delta = 0.03$ м.д., рис. 3).

Более существенные изменения происходят в спектре $PuMoC$ при добавлении 2 экв порфирина: сигналы протонов пиридинных фрагментов H_o и H_m уширяются настолько, что фактически не наблюдаются. Однако при масштабировании можно заметить широкие слабые сигналы в области 7.25–5.50 м.д., которые с увеличением количества добавляемого $ZnTPP$ все больше смещаются в сильное поле. Значительное смещение в сильное поле и существенное уширение сигналов пиридинных протонов могут быть результатом экранирующего эффекта кольцевых токов координированных порфириновых макроциклов [56]. Для сигналов протонов Bu_4N^+ в алифатической области также наблюдается смещение в сильное поле в процессе титрования кластера порфирином цинка(II) (рис. S1). Подобный эффект, обнаруженный ранее для стерически менее затрудненных аналогов — порфиринов цинка(II) и рутения(II) A_2 -типа [31, 43], отражает близкое расположение тетрабутиламмонийных катионов к периферии порфириновых макроциклов в растворе некоординирующего $CDCl_3$. Все описанные выше наблюдения четко указывают на наличие аксиальной координации катионов $Zn(II)$ металлоцентра порфириновых молекул к октаэдрическому кластеру молибдена, содержащему терминальные N-лиганды.

Несмотря на существование в растворе смеси разных динамических супрамолекулярных комплексов CP_n ($n = 1-6$), кластер–порфириновые гибриды на основе порфиринов цинка(II) относительно хорошо кристаллизуются, что позво-

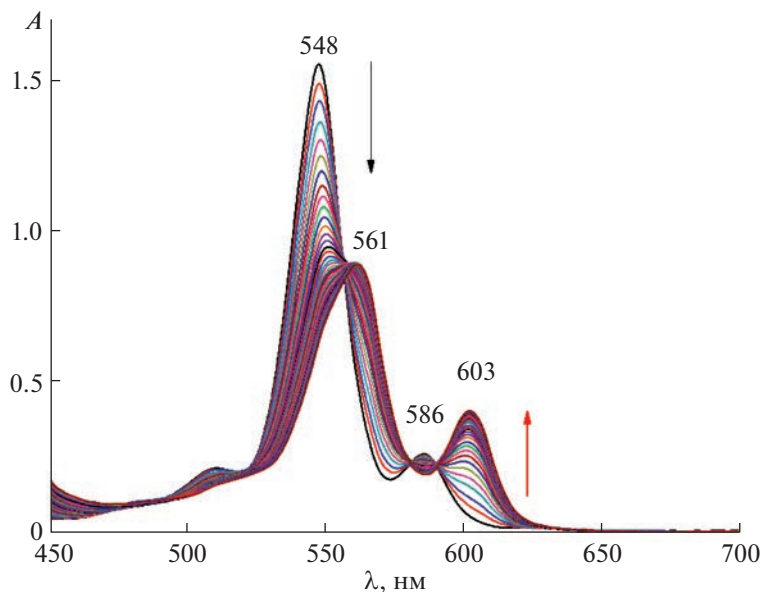


Рис. 1. Изменения ЭСП ZnTPP (88 μM) в CH_2Cl_2 при 298 К в процессе титрования раствором RuMoC (0.033 экв при каждом добавлении), $l = 1$ см.

ляет подобрать условия для получения индивидуальных форм, причем как координационно-насыщенных (CP_6), так и промежуточных форм, содержащих менее шести молекул порфирина.

Так, медленная диффузия *n*-гептана при 5°C в раствор смеси RuMoC–ZnTPP ($\text{C} : \text{P} = 1 : 7$) в CH_2Cl_2 приводит к образованию монокристаллов, обозначенных как CP_{6+2} , структура которых установлена методом РСА (рис. 4, табл. S2, S3). Кристаллы CP_{6+2} триклинные (пр. гр. $P\bar{1}$), параметры $a = 20.503(4)$, $b = 21.903(4)$, $c = 26.674(5)$ Å, $\alpha = 102.98(3)^\circ$, $\beta = 111.36(3)^\circ$, $\gamma = 99.37(3)^\circ$, $V = 10468.5$ Å³, $Z' = 0.5$, $Z = 1$ определены при 100 К (табл. S1). Элементарная ячейка CP_{6+2} состоит из массива CP_6 (рис. 4а), двух не координированных к кластеру порфиринов ZnTPP (рис. 4б), двух катионов тетра-*n*-бутиламмония и шестнадцати молекул хлористого метилена, из которых уточнены шесть (табл. S1).

Уникальность этой структуры заключается в том, что несмотря на стерическую затрудненность, максимально возможное число молекул Zn(II) A_4 -порфирина координировано к изоникотинатым группам кластера.

Более того, еще две дополнительные молекулы порфирина находятся вблизи кластерного ядра за счет образования водородных связей между карбоксильным атомом кислорода изоникотинатных групп и протоном аксиально координированной к Zn(II) молекулы воды ($\text{O}(41)\cdots\text{O}(12)$ 2.744(5) Å, угол $\text{O}(41)\text{—H}(41\text{A})\cdots\text{O}(12)$

150.2°; $\text{O}(41)\cdots\text{O}(22)$ 2.743(4) Å, угол $\text{O}(41)\text{—H}(41\text{B})\cdots\text{O}(22)$ 165.4°, рис. 4б, табл. S4). Структуры CP_{6+2} , аналогичные по составу, уже были ранее представлены в нашей группе для A_2 -порфиринов цинка(II) [31] и рутения(II) [43]. При этом молекулярная структура гибридного комплекса CP_{6+2} на основе Zn(II) A_2 -порфирина структурна полученной в настоящей работе структуре CP_{6+2} , содержащей тетразамещенные порфирины (табл. S1).

Интересно, что медленная диффузия *n*-гептана при 5°C в раствор смеси RuMoC–ZnTPP с соотношением компонентов $\text{C} : \text{P} = 1 : 4$ в CH_2Cl_2 приводит к образованию монокристаллов нового строения, обозначенных как CP_{4+2} , структура которых установлена методом РСА (рис. 5, табл. S6, S7). Полученные монокристаллы моноклинные (пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами $a = 21.347(4)$, $b = 25.990(5)$, $c = 33.172(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.19(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 17843(7)$ Å³, $Z' = 0.5$, $Z = 2$, определенными при 100 К (табл. S5). Гибридная структура CP_{4+2} содержит четыре Zn(II) A_4 -порфирина, координированных к кластерному ядру (рис. 5а). При этом в элементарную ячейку CP_{4+2} в удвоенном количестве ($Z = 2$) помимо массива CP_4 входят две некоординированные молекулы ZnTPP (рис. 6б), два катиона тетра-*n*-бутиламмония и четырнадцать молекул хлористого метилена, десять из которых уточнены (табл. S5). Две дополнительные молекулы порфирина, как и в описанной выше структуре CP_{6+2} , находятся вблизи кластерного ядра за счет образования водородных

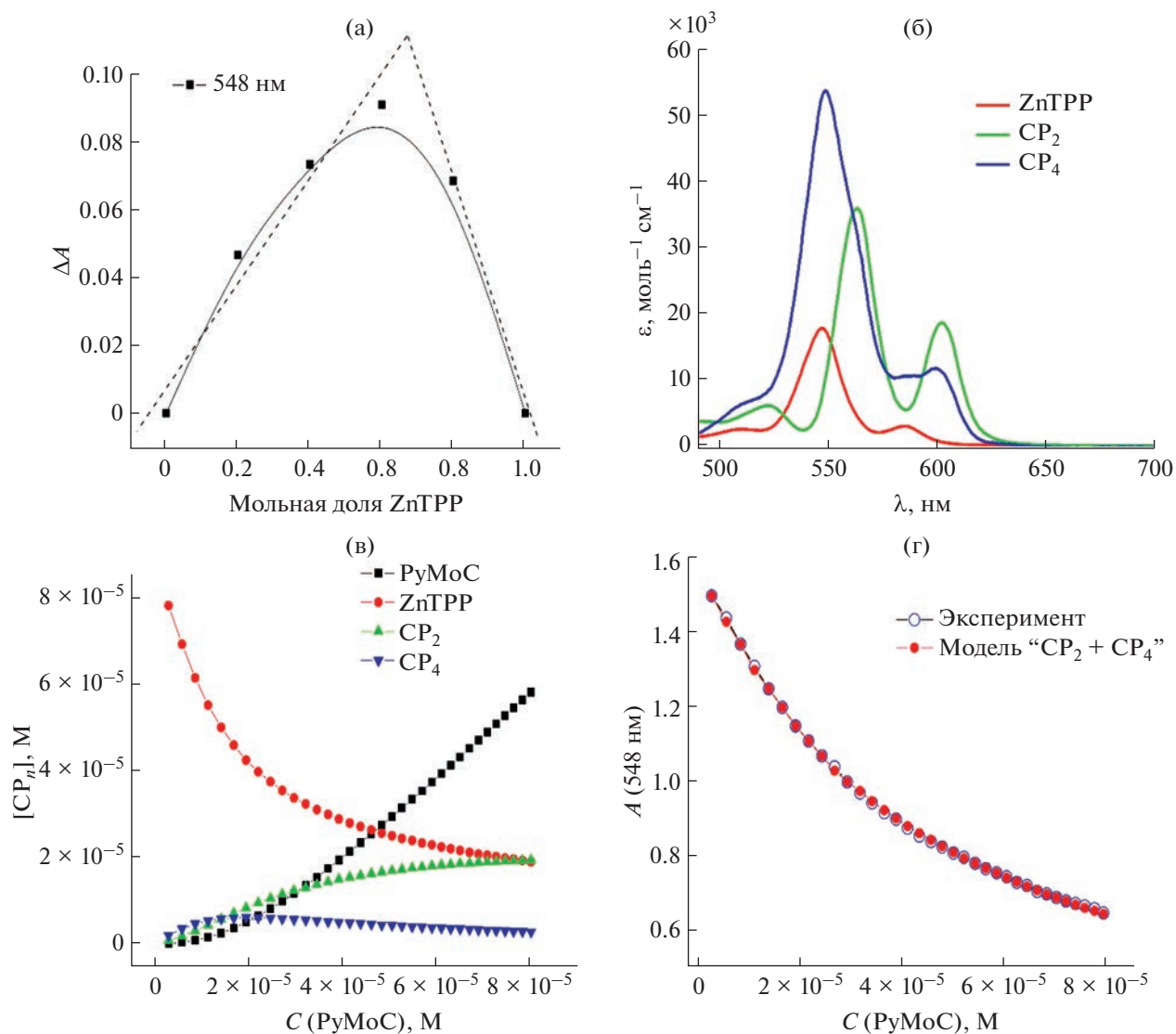


Рис. 2. График Дюбиа для ZnTPP при комплексообразовании с PyMoC в CH_2Cl_2 при 298 К и общей концентрации компонентов 45 μM (а); ЭСП ZnTPP и супрамолекулярных комплексов CP_2 и CP_4 (б); изменение концентрации ZnTPP, CP_2 и CP_4 при добавлении PyMoC (в); изменение поглощения ZnTPP при 548 нм при постепенном добавлении PyMoC (г). Представленные на рис. 2б–2г данные смоделированы и рассчитаны с помощью программы HypSpec (<http://www.hyperquad.co.uk/HypSpec.htm>) на основе результатов спектрофотометрического титрования (рис. 1).

связей между карбоксильным атомом кислорода изоникотинатных групп и протоном аксиально координированной к Zn(II) молекулы воды ($\text{O(6)}\cdots\text{O(4)}$ 2.716(8) Å, угол $\text{O(6)}-\text{H(6A)}\cdots\text{O(4)}$ 156.2°; $\text{O(6)}\cdots\text{O(2)}$ 2.810(9) Å, угол $\text{O(6)}-\text{H(6B)}\cdots\text{O(2)}$ 149.4°, рис. 5б, табл. S8). Получение кластер–порфириновой архитектуры CP_4 , хорошо коррелирует с результатами расчетов на основе данных спектрофотометрического титрования (см. выше). Однако помимо двух “экстремолекул” ZnTPP, находящихся вблизи кластерного ядра за счет образования водородных связей, полученная структура имеет еще одну особенность. Вместо двух свободных изоникотинатных фраг-

ментов, не участвующих в координации, обнаружены OH-группы с $d(\text{Mo(3)}-\text{O(5)}) = 2.213(9)$ Å (рис. 5, табл. S6), что может свидетельствовать о прохождении частичного гидролиза и замены двух ионных карбоксилатных лигандов на гидроксильные заместители. Подобный гидролиз ранее наблюдали для октаэдрических кластеров молибдена, содержащих азидные и галогенидные внешние ионные лиганды, во влажных растворителях [57–59].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения супрамолекулярных гибридных комплексов на основе тет-

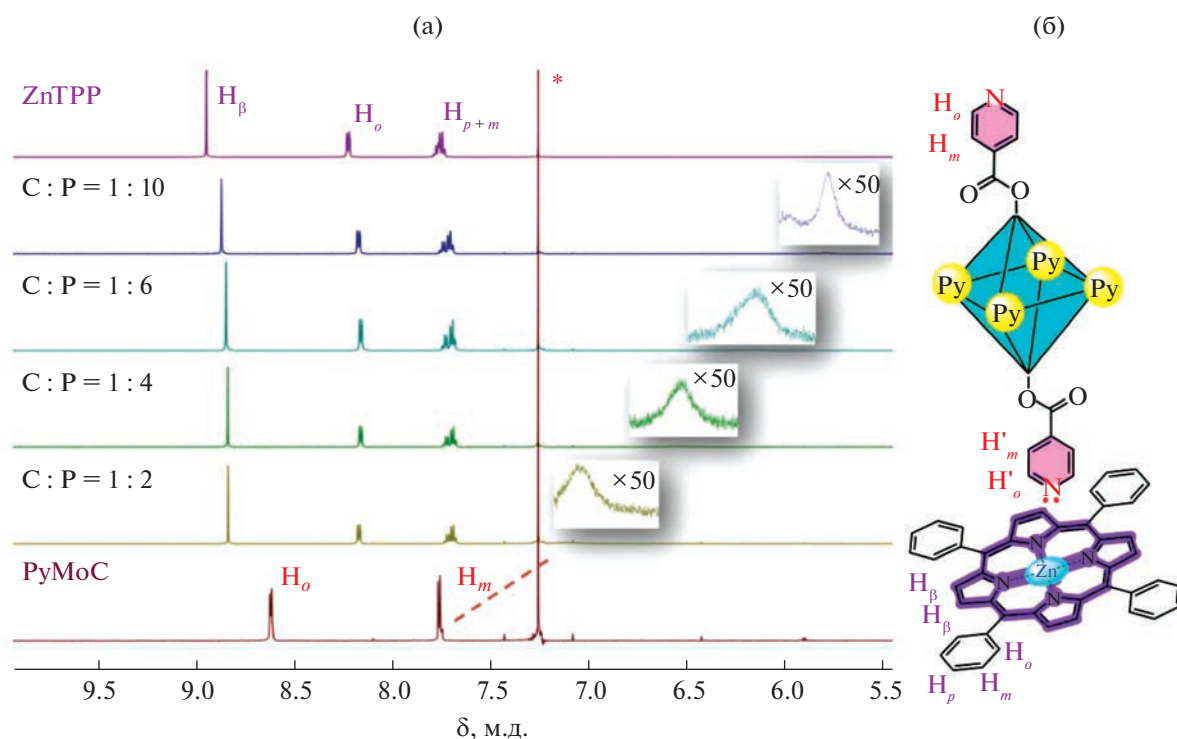


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600 МГц, 303 К, ароматическая область), полученные при титровании PyMoC (5×10^{-4} М) раствором ZnTPP (8×10^{-3} М) до достижения молярных соотношений С : Р = 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 10 (на вставках показана увеличенная область 7.25–5.50 м.д.); сигнал растворителя отмечен * (CHCl_3 , $\delta_{\text{H}} = 7.26$ м.д.) (а); обозначения протонов, используемые для описания спектров ЯМР ^1H кластера и порфирина (б).

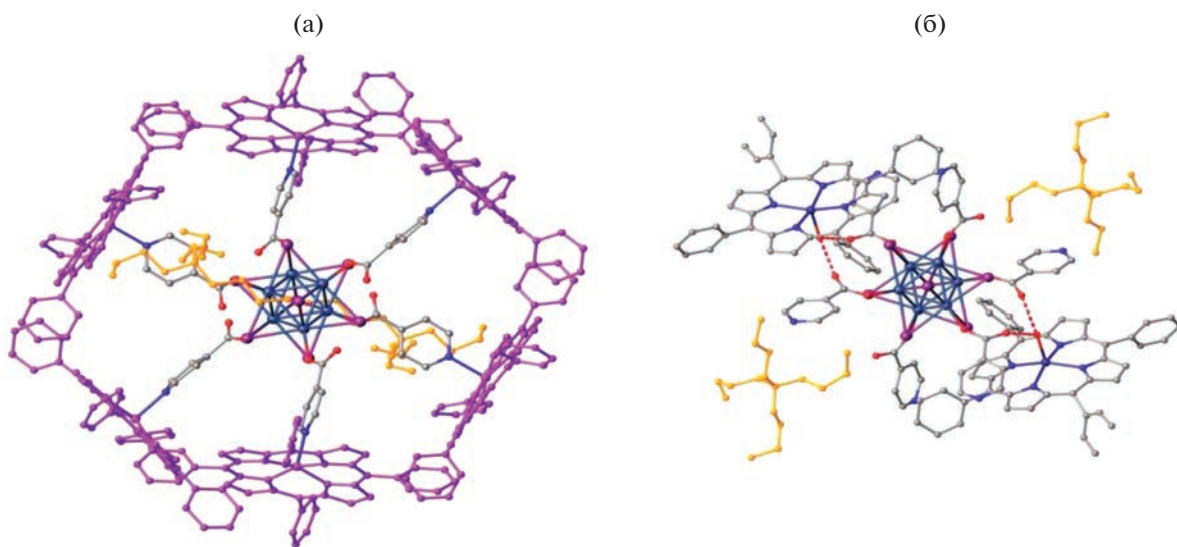


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса CP_{6+2} по данным РСА. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны. Порфирины, координированные к кластеру, показаны фиолетовым (а), дополнительные два порфирина – синим (б), два катиона тетра-*n*-бутиламмония – оранжевым.

разамещенного порфирина цинка(II) и октаэдрического йодидного кластера молибдена, содержащего изоникотинатные лиганды в шести позициях в растворе и в твердом виде. Обнаружено, что использование более объемного A_4 -пор-

фирина по сравнению с изученным ранее порфирином A_2 -типа приводит к смещению равновесия в растворе от координационно-насыщенной формы CP_6 к менее стерически затрудненным CP_2 и CP_4 . Однако в кристаллическом виде были выделены

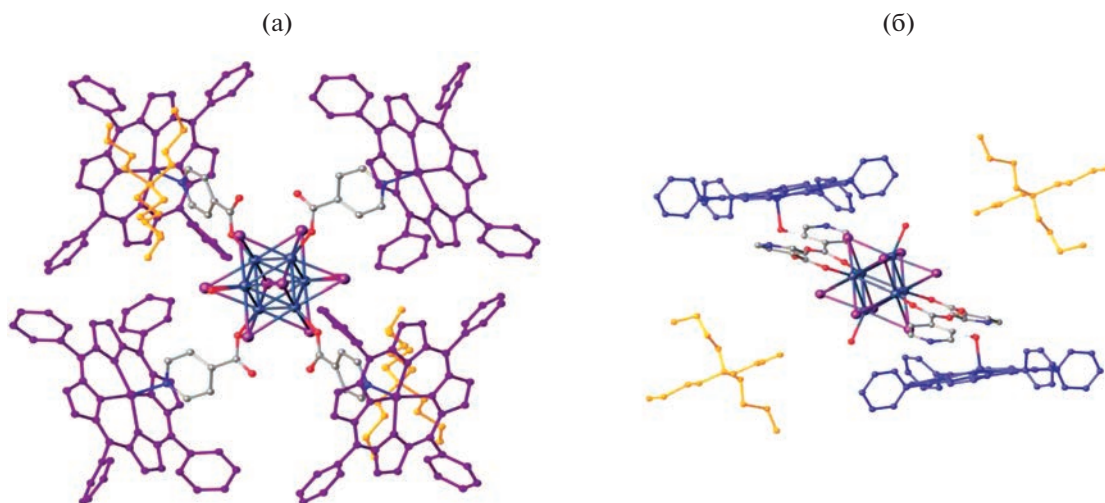


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса CP_{4+2} по данным РСА. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны. Порфирины, координированные к кластеру, показаны фиолетовым (а), дополнительные два порфирина – синим (б), два катиона тетра-*n*-бутиламмония – оранжевым.

обе формы – CP_{4+2} и координационно-насыщенная CP_{6+2} и проведен их РСА на монокристаллах. Согласно полученным данным, помимо аксиально координированных к кластерному ядру четырех или шести $Zn(II)$ -порфиринов, эти структуры содержат две дополнительные молекулы $ZnTPP$ за счет образования водородных связей. Более того, в структуре CP_{4+2} наблюдается замена двух некоординированных внешних изоникотинатных лигандов на гидроксильные группы, что свидетельствует об их лабильности и возможности гидролиза в присутствии следов воды в растворителе. В дальнейшем предполагается подробное изучение фотофизических свойств полученных супрамолекулярных гибридных комплексов с целью выявления их особенностей по сравнению с индивидуальными строительными блоками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом ЯМР выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00284).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Описание материалов (рис. S1. Спектры ЯМР 1H ($CDCl_3$, 600 МГц, 303 К, алифатическая область), полученные при титровании $PyMoC$ (5×10^{-4} М) раствором $ZnTPP$ (8×10^{-3} М) до достижения следующих молярных соотношений: C : P = 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 10; табл. S1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры CP_{6+2} ; табл. S2. Длины связей в CP_{6+2} ; табл. S3. Валентные углы в CP_{6+2} ; табл. S4. Длины водородных связей в CP_{6+2} ; табл. S5. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры CP_{4+2} ; табл. S6. Длины связей в CP_{4+2} ; табл. S7. Валентные углы в CP_{4+2} ; табл. S8. Длины водородных связей в CP_{4+2}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scandola F., Chiorboli C., Prodi A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. № 11–12. P. 1471. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.01.019>
2. La D.D., Ngo H.H., Nguyen D.D. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 463. P. 214543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214543>
3. Pöthig A., Casini A. // Theranostics. 2019. V. 9. № 11. P. 3150. <https://doi.org/10.7150/thno.31828>
4. Baroncini M., Canton M., Casimiro L. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 42. P. 4589. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800923>
5. Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 8. P. 895. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>
6. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 5. С. 535. https://doi.org/10.26902/JSC_id93211

7. Drain C.M., Hupp J.T., Suslick K.S. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2002. V. 6. № 4. P. 243. <https://doi.org/10.1142/S1088424602000282>
8. Cook L.P., Brewer G., Wong-Ng W. // Crystals. 2017. V. 7. № 7. P. 223. <https://doi.org/10.3390/cryst7070223>
9. Takagi S., Eguchi M., Tryk D. et al. // J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. 2006. V. 7. № 2–3. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.04.002>
10. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
11. Yu J., Zhu S., Pang L. et al. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1540. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.02.006>
12. Neamtu M., Nadejde C., Hodoroaba V.D. et al. // Appl. Catal., B: Environ. 2018. V. 232. № 2010. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.079>
13. D'Souza F., Ito O. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 13–14. P. 1410. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.002>
14. Menilli L., Monteiro A.R., Lazzarotto S. et al. // Pharmaceutics. 2021. V. 13. № 9. P. 1512. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13091512>
15. Ksenofontov A.A., Bichan N.G., Khodov I.A. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.069>
16. Ksenofontov A.A., Lukanov M.M., Bichan N.G. et al. // Dye. Pigment. 2021. V. 185. № A. P. 108918. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108918>
17. Hu R., Zhai X., Ding Y. et al. // Chinese Chem. Lett. 2022. V. 33. № 5. P. 2715. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.08.110>
18. Zenkevich E., Blaudeck T., Sheinin V. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. P. 131239. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131239>
19. Mandal H., Chakali M., Venkatesan M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 8. P. 4750. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08229>
20. Zhou Y., Lu Q., Liu Q. et al. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 15. P. 2112159. <https://doi.org/10.1002/adfm.202112159>
21. Lamare R., Ruppert R., Boudon C. et al. // Chem. A. Eur. J. 2021. V. 27. № 65. P. 16071. <https://doi.org/10.1002/chem.202102277>
22. Yang Y., Tao F., Zhang L. et al. // Chinese Chem. Lett. 2022. V. 33. № 5. P. 2625. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.09.093>
23. Wang C., Cai M., Liu Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 605. P. 727. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.137>
24. Yao B.-J., Zhang X.-M., Li F. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 10. P. 10360. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02276>
25. Hajian R., Bahrami E. // Catal. Letters. 2022. V. 152. № 8. P. 2445. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03827-x>
26. Zhu Y., Huang Y., Li Q. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 4. P. 2575. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03540>
27. Shehzad F.K., Zhou Y., Zhang L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 2. P. 1280. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11244>
28. Xu J., Xue L.-J., Hou J.-L. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 14. P. 8036. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00775>
29. Allain C., Favette S., Chamoreau L. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. № 22. P. 3433. <https://doi.org/10.1002/ejic.200701331>
30. Chandra B.K.C., D'Souza F. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 322. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.05.012>
31. Volostnykh M.V., Mikhaylov M.A., Sinelshchikova A.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 5. P. 1835. <https://doi.org/10.1039/c8dt04452j>
32. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8437. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01042>
33. Fujii S., Tanioka E., Sasaki K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 31. P. 2983. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000440>
34. Puche M., García-Aboal R., Mikhaylov M.A. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano10071259>
35. López-López N., Muñoz Resta I., De Llanos R. et al. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. V. 6. № 12. P. 6995. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00992>
36. Mikhaylov M.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 12. P. 2101. <https://doi.org/10.1134/S0022476622120216>
37. Mikhailov M.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 12. P. 1896. <https://doi.org/10.1134/S002247662112009X>
38. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 2. P. 1162. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02246K>
39. Fabrizi de Biani F., Grigiotti E., Laschi F. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 12. P. 5425. <https://doi.org/10.1021/ic7018428>
40. Satake A., Kobuke Y. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.10.073>
41. Chichak K., Walsh M.C., Branda N.R. // Chem. Commun. 2000. № 10. P. 847. <https://doi.org/10.1039/b001259i>
42. Gorbunova Y.G., Enakieva Y.Y., Sakharov S.G. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 795. <https://doi.org/10.1142/S1088424603000987>
43. Volostnykh M.V., Kirakosyan G.A., Sinelshchikova A.A. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 16. P. 5354. <https://doi.org/10.1039/D3DT00251A>
44. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. // Purification of Organic Chemicals, in: Purif. Lab. Chem. Elsevier, 2009. P. 88. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-567-8.50012-3>
45. Kieboom A.P.G. // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. 2010. V. 107. № 12. P. 685. <https://doi.org/10.1002/recl.19881071209>
46. Lindsey J.S., Schreiman I.C., Hsu H.C. et al. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 5. P. 827. <https://doi.org/10.1021/jo00381a022>

47. Renny J.S., Tomasevich L.L., Tallmadge E.H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 46. P. 11998. <https://doi.org/10.1002/anie.201304157>
48. Lazarenko V., Dorovatovskii P., Zubavichus Y. et al. // *Crystals*. 2017. V. 7. № 11. P. 325. <https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
49. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
50. Kabsch W. // *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2010. V. 66. № 2. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
51. Evans P. // *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2006. V. 62. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
52. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
53. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
54. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
55. Wang F., Xu L., Nawaz M.H. et al. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 106. P. 61378. <https://doi.org/10.1039/C4RA10087E>
56. Iwamoto H., Hori K., Fukazawa Y. // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. № 5. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.12.028>
57. Harada K., Nguyen T.K.N., Grasset F. et al. // *NPG Asia Mater.* 2022. V. 14. № 1. P. 21. <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00366-8>
58. Mikhaylov M.A., Abramov P.A., Komarov V.Y. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 122. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.011>
59. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Novozhilov I.N. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. № 2017. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.052>
60. Tat F.T., Zhou Z., MacMahon S. et al. // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. № 14. P. 4602. <https://doi.org/10.1021/jo049671w>

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

© 2023 г. Д. Е. Смирнов^a, С. В. Татарин^a, М. А. Киселева^{a, b},
И. В. Тайдаков^{c, d}, М. Т. Метлин^c, С. И. Беззубов^{a, *}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^dИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 03.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Получена серия бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с различными 2-арил-1-бензилбензимидазолами (арил = 4-хлорфенил, 4-*трет*-бутилфенил, 3,4-диметоксифенил) и 4,4'-ди-карбокси-2,2'-бипиридином. Синтезированные комплексы изучены методами спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа, спектрофотометрии, люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. В электронных спектрах комплексов полосы поглощения претерпевают заметный батохромный сдвиг при увеличении электронодонорных свойств бензимидазольного лиганда. В растворе комплексы обладают фотолюминесценцией в желто-красной области спектра с квантовым выходом в интервале 0.4–7.7% и временем жизни возбужденного состояния в диапазоне 71–408 нс. По данным циклической вольтамперометрии, в растворах изученных комплексов наблюдаются квазиобратимые редокс-переходы ($E_{ox} = 1.16–1.57$ В отн. СВЭ, ацетонитрил).

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, люминесценция, электронные спектры

DOI: 10.31857/S0044457X23601049, **EDN:** YFVIQG

ВВЕДЕНИЕ

Высокая устойчивость октаэдрических циклометаллированных комплексов иридия(III) и их уникальные оптические свойства, которые можно изменять в широких пределах путем варьирования лигандов, обеспечивают большой интерес исследователей к таким соединениям [1]. Яркая люминесценция, тонко “настраиваемое” время жизни триплетного возбужденного состояния и высокие молярные коэффициенты поглощения определяют применение комплексов иридия(III) в фосфоресцентных светоизлучающих диодах [2–4] и (фото)катализаторах [5, 6] и делают их перспективными агентами для биологического применения и сенсорики [7–10] и интересными в качестве сенсбилизирующих красителей [11–17]. Обычно для подобных задач комплексы конструируют, комбинируя вокруг иона металла три или два циклометаллированных лиганда. Во втором случае координационное окружение иона ири-

дия(III), находящегося в бис-циклометаллированном фрагменте, дополняют до октаэдрического за счет одного бидентатного или двух монодентатных вспомогательных лигандов [1].

С технологической точки зрения удобно создавать комплексы иридия(III) под конкретное практическое применение на базе одного класса лигандов, изменяя лишь заместители и/или размер сопряженной π -системы. Анализ литературных данных показывает, что 2-арилбензимидазолы, получаемые в одну–две стадии из простых и доступных реагентов, допускают широкое варьирование электронных свойств заместителей и протяженности π -системы [18–27], чем выгодно отличаются от прочих потенциальных кандидатов для циклометаллирования. В частности, изучено много бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с различными 2-арилбензимидазолами, на основе этого установлен ряд корреляций структура–свойство и направленно синтезирован-

ны комплексы, показавшие достаточно эффективное преобразование электричества в свет и наоборот в соответствующих устройствах [28–33]. Тем не менее существуют проблемы дизайна и синтеза иридиевых эмиттеров для диодов, излучающих в синем и ближнем ИК-диапазоне спектра [34–37], а также при конструировании сенсibilизирующих красителей, интенсивно поглощающих свет при длинах волн >500 нм [38–40]. Для их решения требуются дальнейшие фундаментальные исследования влияния строения лигандов на свойства иридиевых комплексов.

В связи с этим в данной работе получены 2-арил-1-бензилбензимидазолы и новые *бис*-циклометаллированные комплексы иридия(III) на их основе со вспомогательным лигандом 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином. Последний выбран из-за своей способности обеспечивать связь с поверхностью оксидных полупроводников, что важно для эффективной работы сенсibilизирующего красителя [13]. Изучена зависимость оптических и окислительно-восстановительных свойств комплексов от заместителей в арильном фрагменте лигандов, а также влияние N-бензильного заместителя по результатам сравнения свойств новых комплексов и полученных ранее соединений на основе N-фенилбензимидазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты марки “х. ч.” и выше, которые дополнительно не очищали. Растворители перего-

няли и высушивали согласно стандартным методикам. 4,4'-Дикарбокси-2,2'-бипиридин (H_2dcbpy) получали по методике [41]. Синтез проводили в атмосфере аргона. Очистку веществ и другие манипуляции выполняли на воздухе.

Синтез лигандов и комплексов. Бензимидазолы L_1 – L_4 получали по однотипной двухстадийной схеме (схема 1). К раствору соответствующего альдегида (5 ммоль) в 20 мл этилового спирта прибавляли насыщенный водный раствор $Na_2S_2O_5$ (0.95 г, 5 ммоль). К полученной суспензии спустя 10 мин добавляли 1,2-диаминобензол (0.54 г, 5 ммоль) и реакционную смесь кипятили в течение 5 ч. Полученный раствор отфильтровывали через бумажный фильтр и удаляли растворитель при пониженном давлении. Полученный осадок промывали водой, хлористым метилом и высушивали при пониженном давлении и $50^\circ C$. Твердое вещество суспендировали в 20 мл ацетонитрила, добавляли 1.5 эквивалента Cs_2CO_3 и 1.05 эквивалента бензиброма. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч, затем упаривали досуха, добавляли 50 мл хлористого метилена и 50 мл насыщенного раствора $NaHCO_3$. Органический слой отделяли, а водный слой 2 раза промывали CH_2Cl_2 (по 50 мл). Органические фракции объединяли и упаривали досуха. Далее полученное вещество перекристаллизовывали из смеси $EtOH/CH_2Cl_2$, отфильтровывали, промывали ледяным спиртом и высушивали при пониженном давлении и $50^\circ C$.

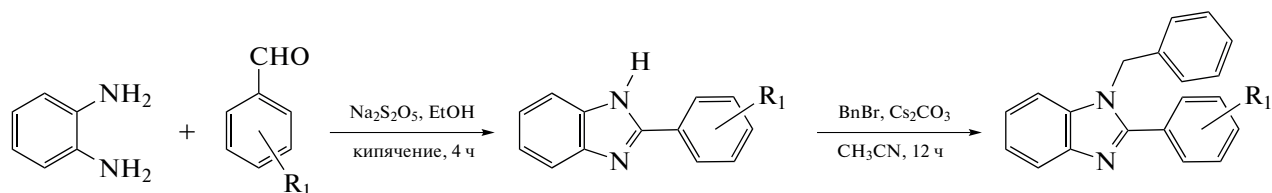


Схема 1. Синтез 2-арил-1-бензилбензимидазолов L_1 – L_4 (арил = 4-фенил (L_1 , 52%), 4-хлорфенил (L_2 , 82%), 4-*трет*-бутилфенил (L_3 , 63%), 3,4-диметоксифенил (L_4 , 78%)).

1-Бензил-2-фенилбензимидазол (L_1) представляет собой бледно-желтый порошок, выход составляет 52%.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 5.46 (с, 2H), 7.08–7.15 (м, 2H), 7.18–7.28 (м, 2H), 7.28–7.38 (м, 4H), 7.41–7.53 (м, 3H), 7.67–7.75 (м, 2H), 7.90 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ , м.д.: 47.96, 110.15, 119.59, 122.28, 122.65, 125.56, 127.38, 128.37, 128.67, 128.86, 129.52, 129.68, 135.67, 136.00, 142.79, 153.77.

1-Бензил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол (L_2), бежевые кристаллы, выход 82%.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 5.43 (с, 2H), 7.06–7.12 (м, 2H), 7.19–7.28 (м, 2H), 7.29–7.38 (м, 4H), 7.39–7.46 (м, 2H), 7.59–7.67 (м, 2H), 7.85–7.92 (м, 1H). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ , м.д.: 47.94, 110.12, 119.65, 122.48, 122.92, 125.45, 127.52, 128.13, 128.67, 128.76, 130.11, 135.76, 135.78, 142.69, 152.55.

1-Бензил-2-(4-*трет*-бутилфенил)бензимидазол (L_3), белый порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.35 (с, 9H), 5.48 (с, 2H), 7.10–7.16 (м, 2H), 7.16–7.26 (м, 2H), 7.28–7.39 (м, 4H), 7.44–7.51 (м, 2H), 7.62–7.70 (м, 2H), 7.90 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ , м.д.: 30.81, 34.46, 48.01, 110.10, 119.41,

122.26, 122.53, 125.37, 125.53, 126.51, 127.34, 128.55, 128.67, 135.63, 136.07, 142.63, 152.86, 153.83.

1-Бензил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол (**L**₄), бесцветные кристаллы, выход 78%.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.71 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 5.45 (с, 2H), 6.86–6.93 (м, 1H), 7.09–7.16 (м, 2H), 7.18–7.25 (м, 4H), 7.27–7.37 (м, 4H), 7.84–7.91 (м, 1H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 47.99, 55.31, 55.54, 109.86, 110.54, 111.78, 119.26, 121.45, 121.84, 122.35, 122.58, 125.38, 127.35, 128.72, 135.81, 136.22, 142.38, 148.59, 150.05, 153.67.

Комплексы **1–4** получали одинаково по следующей методике. На первой стадии 50 мг (0.142 ммоль) гидрата трихлорида иридия и 0.355 ммоль соответствующего лиганда суспендировали в смеси 2-этоксиэтанола (10 мл) и воды (3 мл). Реакционную

смесь кипятили в течение 12 ч в атмосфере аргона (схема 2). Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали при пониженном давлении и 50°C. Продукты обладали крайне низкой растворимостью в большинстве доступных растворителей, поэтому их не исследовали и использовали далее без дополнительной очистки. На второй стадии 0.04 ммоль полученного димера смешивали с 22 мг (0.09 ммоль) 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина в смеси метанол/хлороформ (1 : 1 по объему) и кипятили в атмосфере аргона в течение 5 ч. К полученному раствору добавляли 33 мг (0.2 ммоль) NH₄PF₆ и растворитель удаляли. Осадок перекристаллизовывали из смеси хлористого метилена и гексана, отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме при 50°C.

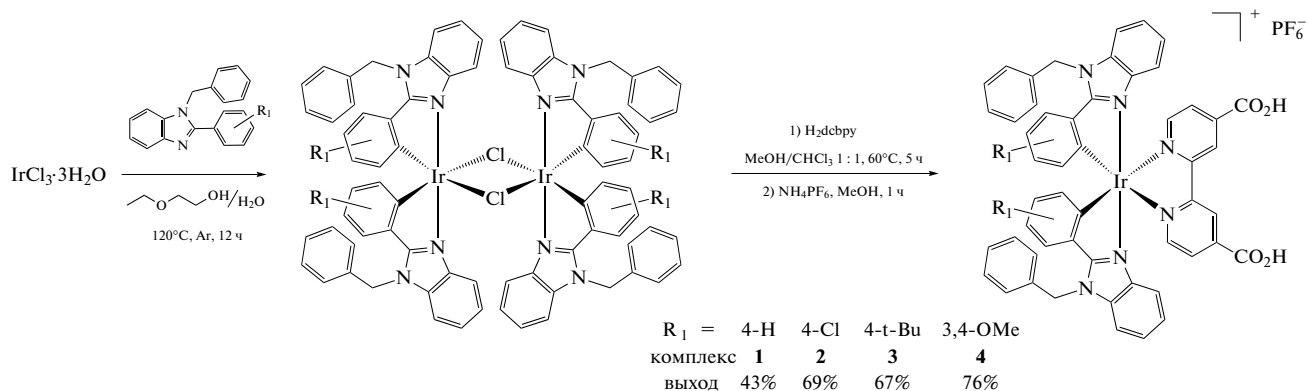


Схема 2. Синтез комплексов **1–4** состава [Ir(L)₂(H₂dcbpy)](PF₆).

[Ir(L₁)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**1**), вещество подвергли дополнительной очистке колоночной хроматографией (SiO₂, CH₂Cl₂ → MeOH), оранжевый порошок, выход 43%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₃OD, 25°C), δ, м.д.: 5.89 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 6.00–6.23 (м, 2H), 6.41 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 6.81 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 6.92–7.00 (м, 2H), 7.11 (д, *J* = 6.5 Гц, 2H), 7.26–7.36 (м, 4H), 7.61 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.80 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 8.11 (дд, *J* = 5.6, 1.5 Гц, 1H), 8.39 (д, *J* = 5.7 Гц, 1H), 9.19 (д, *J* = 0.8 Гц, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M]⁺. Для C₅₂H₃₈IrN₆O₄⁺ вычислено, %: 1003.2588. Найдено, %: 1003.2585.

[Ir(L₂)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**2**), оранжевый порошок, выход 69%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₃OD, 25°C), δ, м.д.: 5.87 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 6.05–6.20 (м, 2H), 6.31 (д, *J* = 2.1 Гц, 1H), 6.98–7.06 (м, 2H), 7.08 (д, *J* = 7.0 Гц, 2H), 7.28–7.38 (м, 4H), 7.64 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.76 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H), 8.16 (дд, *J* = 5.6, 1.5 Гц, 1H), 8.44 (д, *J* = 5.7 Гц, 1H), 9.22 (д, *J* = 0.9 Гц, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M]⁺.

Для C₅₆H₄₆IrN₆O₈⁺ вычислено, %: 1123.3006. Найдено, %: 1123.3003.

[Ir(L₃)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**3**), темно-красный порошок, выход 67%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, (CD₃)₂SO, 25°C), δ, м.д.: 0.84 (с, 9H), 5.80 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 5.98–6.21 (м, 2H), 6.35 (д, *J* = 1.9 Гц, 1H), 6.93–7.01 (м, 2H), 7.14–7.19 (м, 2H), 7.22–7.30 (м, 4H), 7.70 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.77 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.99–8.14 (м, 2H), 9.17 (с, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M]⁺. Для C₆₀H₅₄IrN₆O₄⁺ вычислено, %: 1115.3836. Найдено, %: 1115.3832.

[Ir(L₄)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**4**), коричневый порошок, выход 76%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, (CD₃)₂SO, 25°C), δ, м.д.: 3.08 (с, 3H), 3.53 (с, 3H), 5.73 (с, 1H), 5.76 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 6.03–6.24 (м, 2H), 6.97 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.10–7.14 (м, 2H), 7.19–7.24 (м, 2H), 7.27–7.33 (м, 3H), 7.81 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.93 (д, *J* = 5.9 Гц, 1H), 8.04 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.83 (с, 1H).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : $[M]^+$. Для $C_{52}H_{36}IrN_6O_4Cl_2^+$, вычислено %: 1071.1788. Найдено, %: 1071.1791.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали при 25°C на спектрометре Bruker Avance 400, химсдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов остатков растворителя. Масс-спектры высокого разрешения измеряли на масс-спектрометре Bruker microTOF-QTM ESI-TOF (электроспрей ионизация/времяпролетный детектор). Электронные спектры поглощения растворов комплексов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах (1 см) при комнатной температуре. Для регистрации спектров фотолюминесценции использовали спектрофлуориметр Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75-22-С с установленным ФЭУ-детектором Hamamatsu R13456 (200–950 нм). В качестве источника возбуждения применяли ксеноновую дуговую лампу ArcTune мощностью 75 Вт. Кинетику люминесценции регистрировали на том же приборе с использованием субнаносекундных импульсных диодных источников DeltaLed (Horiba). Квантовый выход измеряли абсолютным методом с помощью интегрирующей сферы G8 (GMP S.a.). Циклические вольтамперограммы снимали на полярографе Экотест-ВА в трехэлектродной ячейке с углесталловым рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и стандартным хлорсеребряным электродом сравнения. Комплексы растворяли в 0.1 М растворе (n -Bu₄N)ClO₄ в ацетонитриле, насыщенном аргоном. Измерения проводили при развертке потенциала 100 мВ/с, ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта. В переменноточковом режиме задавали модуляцию с амплитудой 30 мВ и частотой 20 Гц.

Кристаллы лиганда L₄ и комплексов 2–4 получены медленным упариванием растворов в смеси хлористого метилена и этанола, структура комплекса 1 получена ранее [42]. Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К с использованием MoK_α-излучения ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Учет поглощения введен по измерениям интенсивности эквивалентных отражений [43]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [44, 45]. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели “наездника”. В структуре 2 две сильно неупорядоченные молекулы этанола не уточняли и для удаления соответствующей электронной плотности использовали процедуру SQUEEZE [46], входящую в пакет Olex2 [47]. Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структур приведены в табл. S1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных

углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 2259779–2259782 (лиганд L₄, комплексы 2–4) (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и строение лигандов и комплексов

Лиганды L₁–L₄ получены в две стадии конденсацией *орто*-фенилендиамина с ароматическими альдегидами [22, 26, 48] с последующим N-алкилированием N–H бензимидазолов бензилбромидом в присутствии карбоната цезия (схема 1) и исследованы методом спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C (рис. S1–S8). Строение L₄ подтверждено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (рис. S17).

Целевые комплексы 1–4 синтезированы в три стадии посредством циклометаллирования трихлоридом иридия бензимидазолов L₁–L₄ (с образованием димерных *бис*-циклометаллированных хлоридных комплексов), расщепления димеров под действием H₂dcby и обмена хлорид-аниона на электрохимически инертный PF₆[–] действием избытка NH₄PF₆ (схема 2). Соединения 1–4 охарактеризованы данными 1H ЯМР-спектроскопии (рис. S9–S12), масс-спектрометрии высокого разрешения (рис. S13–S16) и PCA.

В спектрах ЯМР 1H три наиболее слабopольных сигнала соответствуют протонам 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина [22, 26, 31], а остальные сигналы относятся к протонам циклометаллированных лигандов. Заслуживают внимания бензильные протоны N-CH₂-Ph, которые в спектрах свободных некоординированных лигандов проявляются в виде синглета, а в спектрах комплексов 1–4 становятся диастереотопными, давая характерный мультиплет в области 6.00–6.20 м.д.

В масс-спектрах комплексов 1–4 можно выделить сигналы, соответствующие целым положительно заряженным комплексам, с изотопным распределением, совпадающим с теоретически предсказанным, а также ряд сигналов частиц, образованных при отщеплении H₂dcby ($[Ir(L)_2]^+$) и координации к циклометаллированному фрагменту молекулы ацетонитрила ($[Ir(L)_2(CH_3CN)]^+$). Подобное поведение при ионизации многократно наблюдали ранее для сходных *бис*-циклометаллированных комплексов иридия(III) [23, 25, 32, 33], что является следствием меньшей прочности связей металла со вспомогательным лигандом по сравнению со связями иридия с циклометаллированными лигандами.

В зависимости от степени протонирования дикарбоксибипиридина комплексы с ним могут иметь следующий состав: $[Ir(L)_2(H_2dcby)](PF_6)$ с полностью протонированными карбоксильными группами, $[Ir(L)_2(H_{1.5}dcby)](PF_6)_{0.5}$ с одной пол-

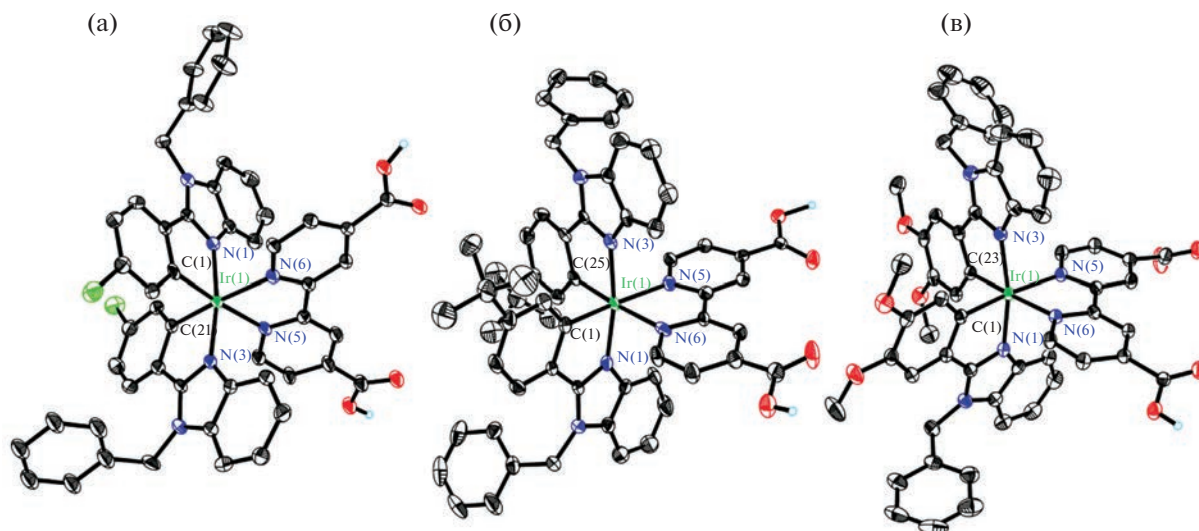


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **2** (а), **3** (б) и **4** (в). Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением принадлежащих карбоксильным группам, не приведены для ясности.

ностью, а другой наполовину протонированной карбоксильными группами и в виде цвиттер-иона $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{Hdc bpy})]$ с одной протонированной и одной депротонированной карбоксильными группами. В нашем случае комплексы **2** и **3** кристаллизовались по второму типу с половинными анионами, а комплекс **4** — в форме цвиттер-иона, этим он оказался схож с комплексом **1**, структура которого была изучена ранее [42].

Вне зависимости от заряда комплекса центральный ион расположен в искаженном октаэдрическом окружении, образованном парами атомов углерода и азота циклометаллированных бензимидазолов и двумя атомами азота дикарбоксибипиридина (рис. 1). Длины связей $\text{Ir}-\text{C}$ и $\text{Ir}-\text{N}_{(\text{L})}$ одинаковые в пределах погрешности (рис. S18) и не демонстрируют значимых изменений при вариации лигандов в ряду L_1-L_4 , тогда как расстояния $\text{Ir}-\text{N}_{(\text{dc bpy})}$ существенно больше из-за трансвлияния более прочных связей иридий–углерод [1, 22, 31].

Кристаллы **2** и **3** устроены сходным образом: посредством водородных связей комплексы образуют centrosymmetricheskie димеры, которые объединены в цепи также за счет H -связей между карбоксильными группами (рис. S19, S20). 3D-упаковка формируется при участии многочисленных $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -контактов. В кристалле комплекса **4** (рис. S21) H -связанные centrosymmetricheskie димеры образуют цепи при помощи сольватированных молекул воды, тогда как в остальном упаковке всех четырех кристаллов похожи (включая ранее описанный комплекс **1** [42]).

Оптические и электрохимические свойства

Ввиду существования нескольких кислотно-основных форм комплексов **1–4**, которые могут иметь сильно различающиеся свойства, измерения оптических характеристик комплексов проводили в растворах, подкисленных трифторметансульфоновой кислотой, чтобы зафиксировать кислотную форму с дважды протонированным дикарбоксибипиридином.

Электронные спектры поглощения комплексов имеют характерный для такого рода соединений вид [1, 22]; в них присутствует ряд перекрывающихся полос с максимумами в области 250–500 нм и молярными коэффициентами поглощения в интервале $1000\text{--}40000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, табл. 1). Поглощение в диапазоне 250–350 нм вызвано электронными переходами, локализованными на лигандах, тогда как более длинноволновые полосы отвечают переносу заряда с металла на лиганды и между лигандами [22, 31]. Усиление электронодонорных свойств заместителей металлизированного кольца мало сказывается на внутрилигандных электронных переходах, однако оно, по-видимому, приводит к повышению вероятности переходов с переносом заряда, что отражается в заметном увеличении светопоглощения в диапазоне 350–450 нм. В целом, электронные спектры комплексов **1–4** похожи на спектры аналогичных комплексов с N -фенилбензимидазолами, что, согласно [22, 31], свидетельствует о незначительном влиянии заместителя у атома азота на светопоглощение комплексов иридия(III).

Люминесцентные спектры растворов комплексов регистрировали в дегазированной смеси растворителей. Комплексы **1–3** испускают в жел-

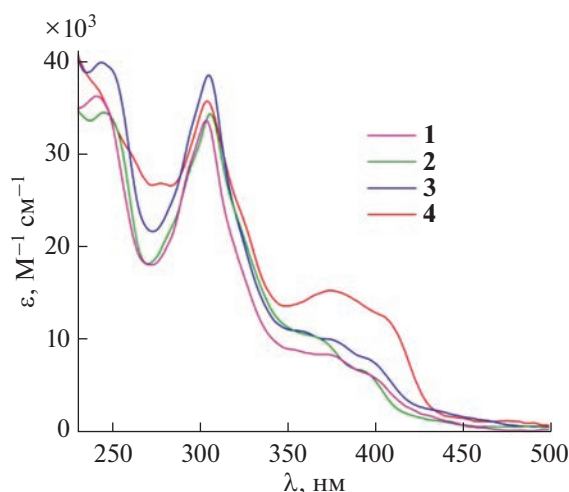


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов **1–4**, измеренные в 0.01 М растворе трифторметансульфоновой кислоты в смеси этанола и хлористого метилена (1 : 1) при 25°C.

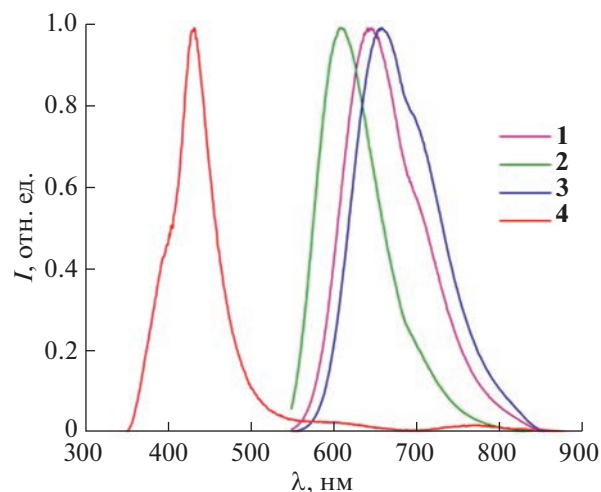


Рис. 3. Спектры люминесценции комплексов **1–4**, измеренные в 0.01 М дегазированном растворе трифторметансульфоновой кислоты в смеси этанола и хлористого метилена (1 : 1) при 25°C. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

то-оранжевой области спектра с квантовым выходом 3.8–7.7% и моноэкспоненциальной кинетикой затухания люминесценции (рис. 3, S22, табл. 1). Уменьшение времени жизни возбужденного состояния в ряду соединений **2–1–3** находится в согласии с увеличением электронодонорной активности лигандов и, как следствие, повышением доли орбиталей металла в триплетном излучательном состоянии комплексов [32]. Соединение **4** с наиболее электронодонорным бензимидазолом L_4 демонстрирует три полосы испускания при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм. Наиболее интенсивная из них, по всей вероятности, отвечает чисто лигандной люминесценции, тогда как оставшиеся слабые полосы возникают благодаря переходам с триплетных уровней, скорее всего, имеющих более существенный вклад орбиталей металла [22]. Испускание комплекса **4** при 600 нм, где очевидно, есть наложение хвоста более высокоэнергетической полосы, затухает по биэкспоненциальному закону с временем жизни 80 и 408 нс, где последнее, по всей ви-

димости, отвечает люминесценции лиганда при $\lambda_{\text{макс}} = 433$ нм.

Исследование комплексов **1–4** с помощью циклической вольтамперометрии в постоянно-токовом (рис. 4, табл. 1) и переменного-токовом (рис. 5, табл. 1) режимах показало, что в области положительных потенциалов комплекс **2** участвует в одном квазиобратимом одноэлектронном процессе, а комплексы **3** и **4** – в двух, причем потенциалы соответствующих редокс-процессов мало зависят от природы лигандов. Комплекс **1** претерпевает необратимое окисление, что видно по одному пику окисления и двум пикам восстановления на его переменного-токовой вольтамперограмме.

Измеренные редокс-характеристики комплексов **1–4** не согласуются с полученными ранее для аналогичных комплексов с N-фенилбензимидазолами [22]. Возможная причина заключается в том, что высшие занятые молекулярные орбитали (**ВЗМО**) комплексов **1–4** содержат значительно меньший вклад орбиталей циклометаллированных лигандов, чем их аналоги.

Таблица 1. Оптические и электрохимические характеристики комплексов **1–4**

Комплекс	$E_{1/2}$ (ΔE_p , мВ), В	$\lambda_{\text{полг}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{люм}}$, нм (кв. вых., %; τ , нс)
1	1.27 *	242 (36), 304 (34), 357 (9), 375 (9), 400 (6)	645 (3.8; 105)
2	1.16 (65)	246 (35), 306 (34), 365 (11), 392 (7)	611 (7.7; 307)
3	1.17 (110), 1.56 (15)	244 (40), 306 (39), 359 (11), 375 (10), 397 (8)	660 (6.9; 71)
4	1.20 (30), 1.58 (15)	242 (37), 278 (27), 305 (36), 375 (15), 405 (13)	433, 606 (0.4; 80/408), 775

* Необратимое окисление.

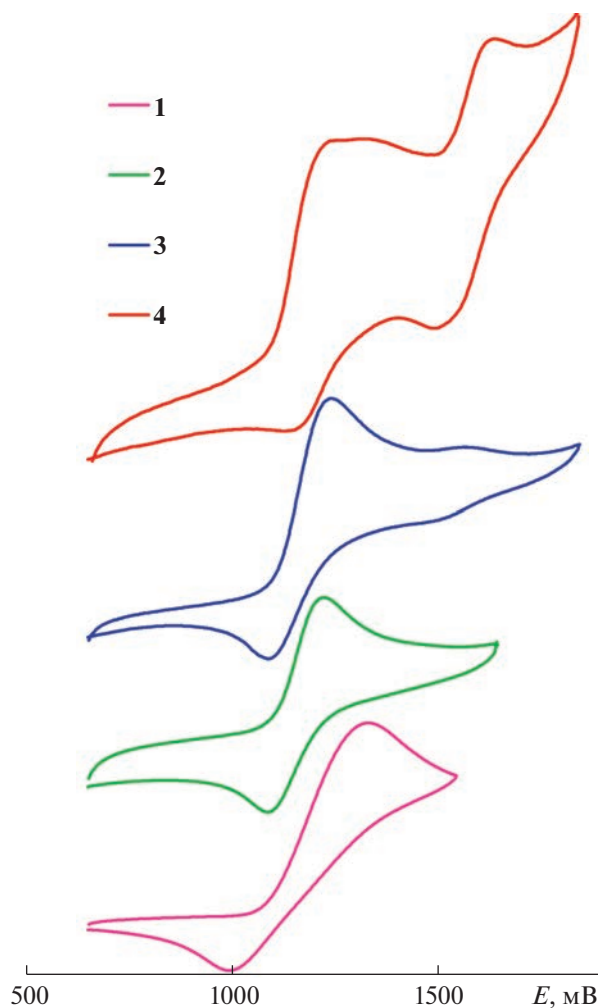


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы комплексов 1–4, измеренные в 0.1 М растворе $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ в ацетонитриле, насыщенном аргонem. Развертка потенциала 100 мВ/с, ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Циклометаллирование 2-арил-1-бензилбензимидазолов с последующим введением вспомогательного 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина приводит к ряду новых комплексов иридия(III), демонстрирующих в кристаллическом состоянии зависимость характера водородных связей от степени протонирования вспомогательного лиганда. В подкисленных растворах цвет комплексов меняется от оранжевого до красного при усилении электронодонорных свойств заместителей в циклометаллированных лигандах. В спектрах испускания растворов комплексов наблюдается схожая зависимость, однако для комплекса с наиболее электронодонорным лигандом зафиксировано несколько полос испускания, причем квантовый выход фотolumинесценции полосы при 600 нм на порядок ниже, чем у остальных ком-

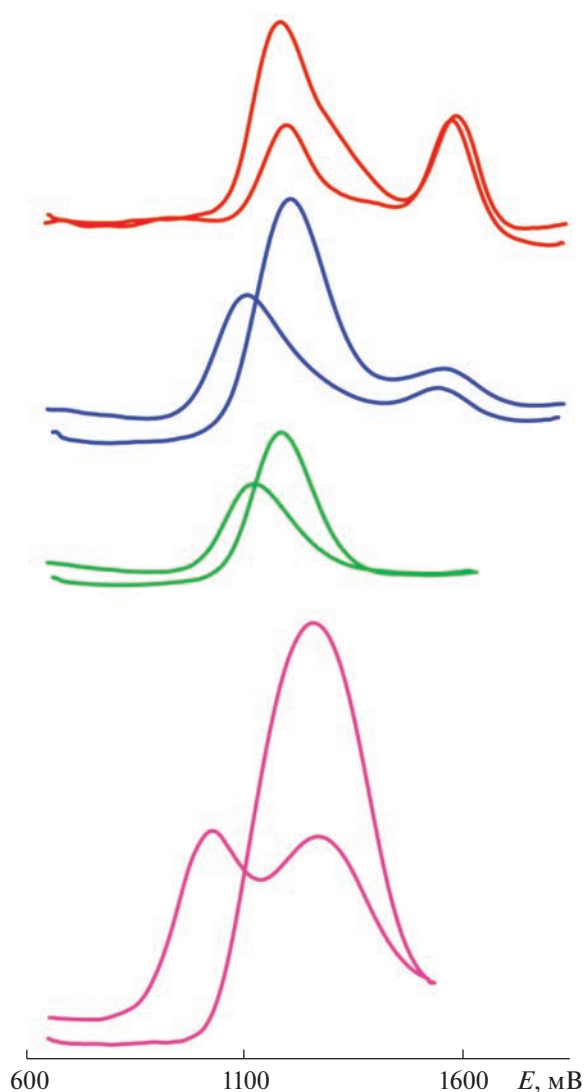


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы комплексов 1–4, измеренные в 0.1 М растворе $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ в ацетонитриле, насыщенном аргонem, измеренные с модуляцией с амплитудой 30 мВ и частотой 20 Гц. Развертка потенциала 100 мВ/с, ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта.

плексов, по-видимому, за счет внутрелигандных безызлучательных переходов. В отличие от структурно близких комплексов иридия(III) с N-фенилбензимидазолами и тем же вспомогательным лигандом, полученные в работе соединения показывают квази- или необратимое редокс-поведение и незначительное изменение редокс-потенциалов при варьировании заместителей, что может свидетельствовать о большей доли орбиталей металла в ВЗМО комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеновские исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН. Авторы выражают благодарность к. х. н. И.М. Вацуру за регистрацию спектров ЯМР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01171), <https://rscf.ru/project/22-23-01171/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Описание материалов (рис. S1–S12). Спектры ЯМР полученных соединений, рис. S13, S16. Масс-спектры высокого разрешения полученных комплексов, табл. S1. Кристаллографические параметры для структур **L**₄, **2–4**, рис. S17. Молекулярная структура **L**₄, рис. S18. Длины связей металл-лиганды в структурах **1–4**, рис. S19–S21. Фрагменты кристаллических упаковок кристаллов **2–4**, рис. S22. Кривые затухания люминесценции комплексов **1–4**).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zysman-Colman E.* (ed.). Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications. Chichester: Wiley, 2017. 753 p. <https://doi.org/10.1002/9781119007166>
2. *Zhang C., Liu R., Zhang D. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 33. P. 1907156. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907156>
3. *Kabir E., Wu Y., Sittel S. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 6. P. 1362. <https://doi.org/10.1039/C9QI01584A>
4. *Zhang Y., Qiao J.* // iScience. 2021. V. 24. № 8. P. 102858. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102858>
5. *Schreier M.R., Guo X., Pfund B. et al.* // Acc. Chem. Res. 2022. V. 55. № 9. P. 1290. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00075>
6. *Hassan M.M., Guria S., Dey S. et al.* // Sci. Adv. 2023. V. 9. № 16. P. 3311. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adg3311>
7. *Fan Z., Xie J., Sadhukhan T. et al.* // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. № 3. P. e202103346. <https://doi.org/10.1002/chem.202103346>
8. *Ho P.-Y., Lee S.-Y., Kam C. et al.* // Adv. Healthcare Mater. 2021. V. 10. № 24. P. 2100706. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100706>
9. *Busto N., Viguera G., Cutillas N. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 25. P. 9653. <https://doi.org/10.1039/D2DT00752E>
10. *He P., Chen Y., Li X.-N. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 3. P. 177. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11030177>
11. *Legalite F., Escudero D., Pellegrin Y. et al.* // Dyes Pigm. 2019. V. 171. P. 107693. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107693>
12. *Cai Y., Zhang Y., Wang H. et al.* // ACS Appl. Bio Mater. 2021. V. 4. № 8. P. 6103. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00445>
13. *Sen A., Putra M.H., Biswas A.K. et al.* // Dyes Pigments. 2023. V. 213. P. 111087. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111087>
14. *Wahyuono R.A., Anthor S., Müller C. et al.* // ChemPhotoChem. 2020. V. 4. № 8. P. 618. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000038>
15. *Bobo M.V., Paul A., Robb A.J. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 9. P. 6351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00456>
16. *Zhou Y., He P., Mo X.-F. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 9. P. 6266. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03812>
17. *Kobayashi A., Muramatsu E., Yoshida M. et al.* // Energies. 2021. V. 14. № 9. P. 2425. <https://doi.org/10.3390/en14092425>
18. *Zhao J.-H., Hu Y.-X., Lu H.-Y. et al.* // Org. Electron. 2017. V. 41. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.039>
19. *Liao H.-S., Xia X., Hu Y.-X. et al.* // Synth. Met. 2022. V. 291. P. 117195. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117195>
20. *Laha P., Husain A., Patra S.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118446. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118446>
21. *Lavrova M.A., Mishurinskiy S.A., Smirnov D.E. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 46. P. 16935. <https://doi.org/10.1039/D0DT03564E>
22. *Bezzubov S.I., Doljenko V.D., Troyanov S.I. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 415. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.024>
23. *Tatarin S.V., Kalle P., Taydakov I.V. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 20. P. 6889. <https://doi.org/10.1039/D1DT00820J>
24. *Martinez-Vollbert E., Ciambone C., Lafargue-Dit-Hauret W. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 7. P. 3033. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02968>
25. *Билялова А.А., Татарин С.В., Калле П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 172.
26. *Беззубов С.И., Долженко В.Д., Куселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 749.
27. *Brunen S., Grell Y., Steinlandt P.S. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 7. P. 1822. <https://doi.org/10.3390/molecules26071822>
28. *Fu-Quan H., Chun-Miao H., Hui X.* // Chin. Chem. Lett. 2016. V. 27. P. 1193. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2016.07.009>
29. *Martínez-Alonso M., Cerdá J., Momblona C. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 17. P. 10298. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01167>
30. *Liao H.-S., Hu Y.-X., Xia X. et al.* // J. Organomet. Chem. 2022. V. 957. P. 122157. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122157>
31. *Bezzubov S.I., Kiselev Y.M., Churakov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 3. P. 347. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501068>
32. *Bezzubov S.I., Zharinova I.S., Khusyainova A.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 34. P. 3277. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000372>

33. *Tatarin S.V., Smirnov D.E., Taydakov I.V. et al.* // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 19. P. 6435.
<https://doi.org/10.1039/D3DT00200D>
34. *Zijian L., Si-Wei Z., Meng Z. et al.* // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 758357.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.758357>
35. *Henwood A.F., Pal A.K., Cordes D.B. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 37. P. 9638.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03110F>
36. *Penconi M., Cazzaniga M., Kesarkar S. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2017. V. 16. P. 1220.
<https://doi.org/10.1039/c7pp00119c>
37. *Park Y., Lee G.S., Lee W. et al.* // Sci. Rep. 2023. V. 13. P. 1369.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-27487-6>
38. *Hasan K., Zysman-Colman E.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 22. P. 12560.
<https://doi.org/10.1021/ic301998t>
39. *Henwood A.F., Hu Y., Sajjad M.T. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 52. P. 19128.
<https://doi.org/10.1002/chem.201503546>
40. *Kalle P., Kiseleva M.A., Tatarin S.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 10. P. 3201.
<https://doi.org/10.3390/molecules27103201>
41. *Oki A.R., Morgan R.J.* // Synth. Commun. 1995. V. 25. № 24. P. 4093.
<https://doi.org/10.1080/00397919508011487>
42. *Беззубов С.И., Билялова А.А., Кузнецова И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1087.
43. *Sheldrick G.M.* // SADABS. Version 2008/1. 2008. Bruker AXS Inc. Germany.
44. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
45. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. *Spek A.L.* // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 9.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
47. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
48. *He Y., Chen J., Yu X. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 1264.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080162>

УДК 546.650+546.02+546.05

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-BH}_4)_2]$

© 2023 г. Д. А. Баширов^a, Т. С. Сухих^a, С. Н. Конченко^a, *^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: snkonch@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Комплекс $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-BH}_4)_2]$ (**1**) получен реакцией $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**4**; Mes — мезитил) с избытком NaBH_4 в ТГФ. Установлено, что для полного замещения хлоридных лигандов на BH_4^- необходимо нагревание реакционной смеси при 70°C в течение 14 сут. При прерывании реакции через 5 и 7 сут выделены поликристаллические фазы $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-BH}_4)_x(\mu\text{-Cl})_{2-x}]$ ($x \sim 1.2$ (**2**); 1.4 (**3**)), а также соответствующие этим составам монокристаллические образцы. Строение **1–3** установлено методом монокристалльного РСА. Исследованы фотолюминесцентные свойства растворов комплексов в ТГФ, установлено, что замещение Cl^- на BH_4^- приводит к увеличению квантового выхода люминесценции.

Ключевые слова: тербий, силандиамиды, синтез, кристаллическая структура, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X23601025, EDN: YFSWIF

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно развивается химия координационных соединений редкоземельных элементов (Ln) с боргидридными лигандами, что обусловлено возможностью их использования в качестве катализаторов в реакциях полимеризации циклических сложных эфиров [1]. Для этого процесса могут быть использованы *трис*-боргидридные комплексы $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_x]$ [1], соединения $[\text{LnL}_y(\text{BH}_4)_{3-y}(\text{thf})_x]$, содержащие дополнительные анионные лиганды (L^- — циклопентадиениды [2], β -дикетиминаты [3–5], амидинаты [6, 7] и др. [8]), а также различные “атные” комплексы [9, 10]. Помимо применения в катализе боргидридные соединения Ln интересны как прекурсоры для синтеза других про-

изводных. Чаще всего их используют как аналоги галогенидных комплексов в реакциях ионного обмена с солями щелочных металлов различных пролигандов, а также в реакциях с акцепторами гидрид-иона ($[(\text{Et}_3\text{Si})_2(\mu\text{-H})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ или $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), приводящих к катионным комплексам $[\text{LnL}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [11, 12].

Для синтеза гетеролигандных $[\text{LnL}_y(\text{BH}_4)_{3-y}(\text{thf})_x]$ применяют два подхода, основанных на реакциях ионного обмена: замещение BH_4^- в $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_x]$ на L^- при взаимодействии с ML (M — щелочной металл) [2, 4, 6, 7] или реакции галогенидных комплексов $[\text{LnL}_y\text{Cl}_{3-y}(\text{thf})_x]$ с NaBH_4 [3, 5] (схема 1):

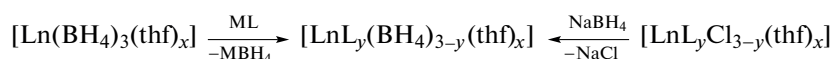


Схема 1.

Ранее нами была получена серия галогенидных соединений Ln с силандиамидными лигандами состава $[\{\text{Ln}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NAryl})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (Aryl = Dipp (2,6-диизопропилфенил), Ln = Y, Gd, Tb, Sm; Aryl = Mes (мезитил), Ln = Y, Gd, Tb) [13].

Несмотря на то, что комплексы Ln с силандиамидами известны с 1999 г. [14], их химия на сегодняшний день представлена небольшим количеством работ [13–23] и остается малоизученной, а координационные соединения Ln, содержащие

одновременно силандиамидный лиганд и BH_4^- , до настоящего времени не были получены.

В настоящей работе исследована реакция $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-Cl})_2\}]$ с NaBH_4 , в результате которой происходит постепенное замещение Cl^- на BH_4^- , полнота которого достигается через ~14 сут. Строение финального продукта – комплекса $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-BH}_4)_2\}]$ (**1**), а также соединений промежуточного состава $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-BH}_4)_x(\mu\text{-Cl})_{2-x}\}]$ ($x = 1.2$ (**2**), 1.4 (**3**)) установлено с помощью монокристалльного РСА. Исследование фотолуминесцентных свойств растворов комплексов **1–4** в ТГФ показало, что наблюдается тенденция увеличения квантового выхода эмиссии с ростом содержания BH_4^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции с чувствительными к воздуху и влаге веществами проводили в атмосфере очищенного аргона или в вакууме с использованием сосудов Шленка, ампул или в перчаточном боксе. Загрузку веществ, растворителей и центрифугирование растворов осуществляли в аргонном перчаточном боксе. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере инертного газа с помощью соответствующих осушителей [24]. NaBH_4 использовали в коммерчески доступном виде, синтез $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-Cl})_2\}]$ [13] проводили по известной методике. ИК-спектры снимали на спектрометре FT-801 (Simex) в таблетках KBr, спрессованных в перчаточном боксе и хранившихся до измерений в атмосфере аргона. Электронные спектры поглощения записывали с помощью спектрометра Cary 60 UV-Vis (Agilent), снабженного ксеноновой импульсной лампой (80 Гц) в качестве источника возбуждения. Спектры регистрировали для разбавленных растворов в ТГФ со средней концентрацией $\sim 10^{-4}$ моль/л в кварцевых кюветах ($l = 1$ см и 1 мм). Спектры излучения и возбуждения для тех же растворов записывали с помощью спектрометра Cary Eclipse (Agilent) в кварцевых кюветах 1 см. Кюветы закрывали в инертной атмосфере навинчивающимися крышками с силиконовой прокладкой или пробками, смазанными тефлоновой смазкой. Соотношение относительных квантовых выходов оценивали по формуле: $Q_1/Q_2 = S_1 D_2 / (S_2 D_1)$, где Q – квантовый выход, S – суммарная площадь пиков эмиссии, D – оптическая плотность на длине волны возбуждения ($\lambda = 300$ нм) соответствующего образца. Анализ образцов на C, H, N, S проводили на анализаторе vario MICRO cube. Энергодисперсионный анализ (ЭДС) выполняли на электронном микроскопе Hitachi TM-3000, оснащенный анали-

затором Bruker Nano EDS. Рентгенодифракционные данные для кристаллов **1–3** получены при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture ($0.5^\circ \omega$ - и ϕ -сканирование, трехкружный гониометр с фиксированным χ , КМОП-детектор PHOTON III, Mo- $\text{K}\alpha$ 3.0 микрофокусный источник, фокусировка с помощью зеркал Монтея, MoK_α с $\lambda = 0.71073$ Å, азотный термостат). Кристаллические структуры были решены с помощью ShelXT [25] и уточнены с использованием программ ShelXL [26] с графическим интерфейсом Olex2 [27]. Атомные смещения для неводородных атомов уточнены в гармоническом анизотропном приближении. Для разупорядоченных атомов В и Cl, занимающих близкие позиции, были введены ограничения на равенство параметров атомного смещения (EADP). Атомы водорода расположены геометрически, за исключением BH_4^- , в котором они были локализованы из карты остаточной электронной плотности и уточнялись свободно с ограничениями на длины связи В–Н (DFIX 1.1). Атомные смещения для всех атомов Н уточняли в модели “наездника”. Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами 2260128–2260130.

Синтез $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-BH}_4)_2\}]$ (1**).** Смесь твердых $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-Cl})_2\}]$ (0.100 г, 0.075 ммоль) и NaBH_4 (0.010 г, 0.264 ммоль) помещали в сосуд Шленка, снабженный тефлоновым краном (J. Young), и добавляли 6 мл ТГФ, после чего сосуд Шленка с реакционной смесью охлаждали до температуры жидкого азота и вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. После нагревания до комнатной температуры смесь в течение 14 сут нагревали при 70°C (температура масляной бани). Образовавшийся хлорид натрия отделяли центрифугированием, к раствору добавляли 4 мл толуола. Медленное концентрирование раствора в ~ 10 раз приводило к образованию бесцветных кристаллов **1**. После декантирования раствора и высушивания кристаллов в вакууме общая масса составила 0.070 г (72%).

	C	H	N
Найдено, %:	51.9;	7.7;	4.2.
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2\text{Tb}_2$			
вычислено, %:	52.3;	7.5;	4.4.

При прерывании реакции через 5 и 7 сут после обработки реакционной смеси по аналогичной схеме были выделены поликристаллические фазы $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-BH}_4)_{1.2}(\mu\text{-Cl})_{0.8}\}]$ (**2**) и $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2(\mu\text{-BH}_4)_{1.4}(\mu\text{-Cl})_{0.6}\}]$ (**3**) соответственно. Монокристаллические образцы были обнаружены в кристаллических массах.

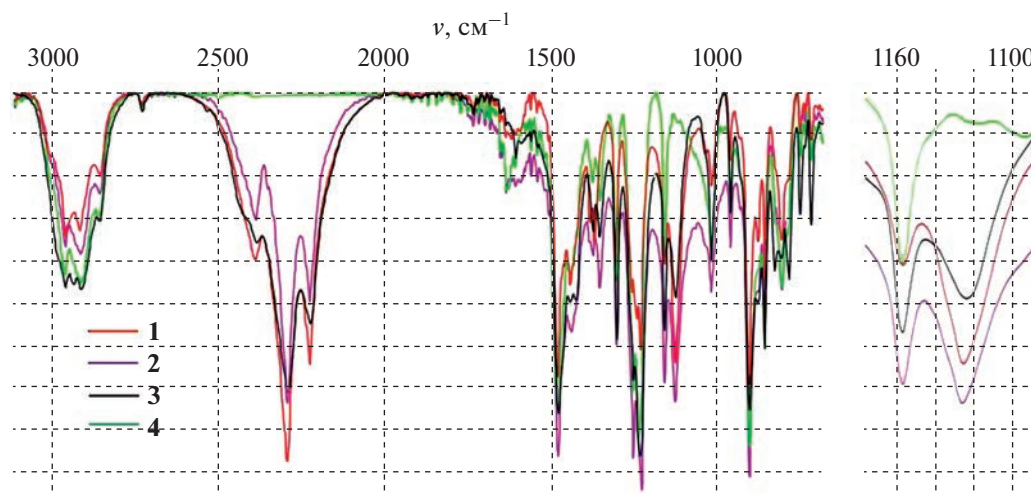


Рис. 1. ИК-спектры соединений 1–4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие хлоридного лиганда позволяет рассматривать комплекс $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (4) как подходящий реагент для получения различных гетеролигандных комплексов путем замещения Cl^- на другие анионные лиганды. В данной работе с целью разработки методики синтеза боргидридного комплекса $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-BH}_4)_2]$ (1) нами исследована реакция 4 с избытком NaBH_4 . Для этого выполнено несколько экспериментов, в которых реакцию смесь нагревали в ТГФ при 70°C в течение длительного времени. Прерывание реакции через 5, 7 и 14 сут с последующей обработкой реакционных смесей, как описано в экспериментальной части, приводит к выделению кристаллических фаз, которые, по данным ЭДС, содержат тяжелые элементы Cl, Si и Tb в следующих соотношениях: 0.4 : 1 : 1 (2) через 5 сут, (0.3 : 1 : 1) (3) через 7 сут и (0 : 1 : 1) (1) через 14 сут. Таким образом, продукт полного замещения хлора гарантированно может быть получен нагреванием реакционной смеси в течение 14 сут. Прерывание реакции в течение первой недели приводит к соединениям, содержащим как Cl^- , так и BH_4^- , причем наблюдается постепенное уменьшение хлора со временем. Изменение степени замещения хлорида на боргидрид можно проследить по изменению ИК-спектров: в ряду 3–2–1 наблюдается увеличение интенсивности полос валентных колебаний B–H ($2100\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) по сравнению с интенсивностью валентных колебаний C–H ($2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) силандиамидного лиганда, а также синхронное увеличение интенсивности деформационных колебаний B–H ($\sim 1130\text{ см}^{-1}$) по сравнению с C–H ($\sim 1150\text{ см}^{-1}$) (рис. 1).

Монокристаллические образцы были получены как для финального соединения 1, так и для фаз 2 и 3. По данным РСА (табл. 1), все три соединения изоструктурны исходному галогенидному комплексу 4 (кристаллографические параметры 4: $Pbca$, $a = 17.3121(4)$, $b = 15.9196(4)$, $c = 21.8917(5)\text{ Å}$, $V = 6033.4(2)\text{ Å}^3$, $Z = 4$ [13]). В структуре $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-BH}_4)_{1.2}(\mu\text{-Cl})_{0.8}]$ (2) и $[\{\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-BH}_4)_{1.4}(\mu\text{-Cl})_{0.6}]$ (3) лиганды BH_4^- и Cl^- разупорядочены, они занимают близкие позиции. Строение молекулы комплекса 1 (рис. 2а) подобно строению 4 [13]. К ионам Tb хелатно координированы силандиамиды, в координационную сферу входят также два мостиковых боргидридных лиганда, расположенных аналогично Cl^- в исходном комплексе 4 (рис. 2б), и две молекулы ТГФ. BH_4^- координируется двумя атомами Н к одному из ионов Tb и одним атомом Н ко второму. Вследствие подобного строения молекул хлоридного и боргидридного комплексов возможно образование твердых растворов на их основе, что и демонстрируют промежуточные фазы 2 и 3, в которых BH_4^- и Cl^- расположены в одинаковых позициях с соотношением 0.6 : 0.4 и 0.7 : 0.3 соответственно. Длины связей в молекулах 1–4 близки друг к другу (табл. 2), но из-за большего размера ионов BH_4^- по сравнению с Cl^- в ряду 4, 2, 3, 1 наблюдается увеличение расстояний Tb...Tb. Расстояния Tb...В не коррелируют с содержанием бора, по-видимому, из-за недостаточно точной локализации атомов В в соединениях 2 и 3 вследствие влияния более тяжелого атома хлора.

Ранее нами были изучены фотолюминесцентные свойства комплексов Ln с силандиамидными лигандами $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NAr})_2)^{2-}$ (Aryl = Dipp (2,6-дип-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур

Параметр	1	2	3
Брутто-формула	$C_{56}H_{96}B_2N_4O_4Si_2Tb_2$	$C_{56}H_{92.9}B_{1.2}Cl_{0.8}N_4O_4Si_2Tb_2$	$C_{56}H_{93.6}B_{1.4}Cl_{0.6}N_4O_4Si_2Tb_2$
M	1285.00	1300.97	1297.36
Пр. гр.	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a , Å	17.4679(5)	17.4543(4)	17.4543(4)
b , Å	16.0018(4)	15.9872(3)	15.9872(3)
c , Å	21.8088(6)	21.8043(5)	21.8043(5)
V , Å ³	6095.9(3)	6084.4(2)	6084.4(2)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.400	1.420	1.416
μ , мм ⁻¹	2.385	2.424	2.416
$F(000)$	2640.0	2665.0	2659.0
Диапазон сбора данных по 2θ , град	4.664–57.396	5.09–61.036	4.668–55.776
Диапазоны h, k, l	$-21 \leq h \leq 23, -21 \leq k \leq 21, -28 \leq l \leq 29$	$-24 \leq h \leq 23, -22 \leq k \leq 22, -31 \leq l \leq 31$	$-21 \leq h \leq 22, -20 \leq k \leq 21, -28 \leq l \leq 28$
Число измеренных рефлексов	76700	91301	73587
Число независимых рефлексов [$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}}$]	7877 [0.0452, 0.0229]	9273 [0.0451, 0.0246]	7254 [0.0355, 0.0178]
Число ограничений/уточняемых параметров	4/336	4/340	4/340
GOOF по F^2	1.005	1.022	1.027
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0228, wR_2 = 0.0464$	$R_1 = 0.0237, wR_2 = 0.0461$	$R_1 = 0.0202, wR_2 = 0.0430$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0415, wR_2 = 0.0519$	$R_1 = 0.0441, wR_2 = 0.0512$	$R_1 = 0.0315, wR_2 = 0.0472$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	0.49/–0.43	0.38/–0.49	0.45/–0.39

Таблица 2. Некоторые расстояния, длины связи (Å) и углы (град) в комплексах

Связь, угол	1	2	3	4 [13]
Tb–Cl	—	2.82 2.74	2.80 2.75	2.80 2.71
Tb–O	2.43 2.43	2.42 2.43	2.43 2.43	2.42 2.43
Tb–N	2.24 2.24	2.24 2.25	2.24 2.24	2.24 2.24
Tb...B	2.85 2.86	2.83 2.78	2.89 2.78	—
Tb...Tb	4.39	4.32	4.34	4.26
Si–N	1.72 1.73	1.72 1.73	1.72 1.73	1.72 1.73
N2Tb1N1	70.35	70.24	70.24	70.06
N2Si1N1	96.66	96.77	96.64	96.79

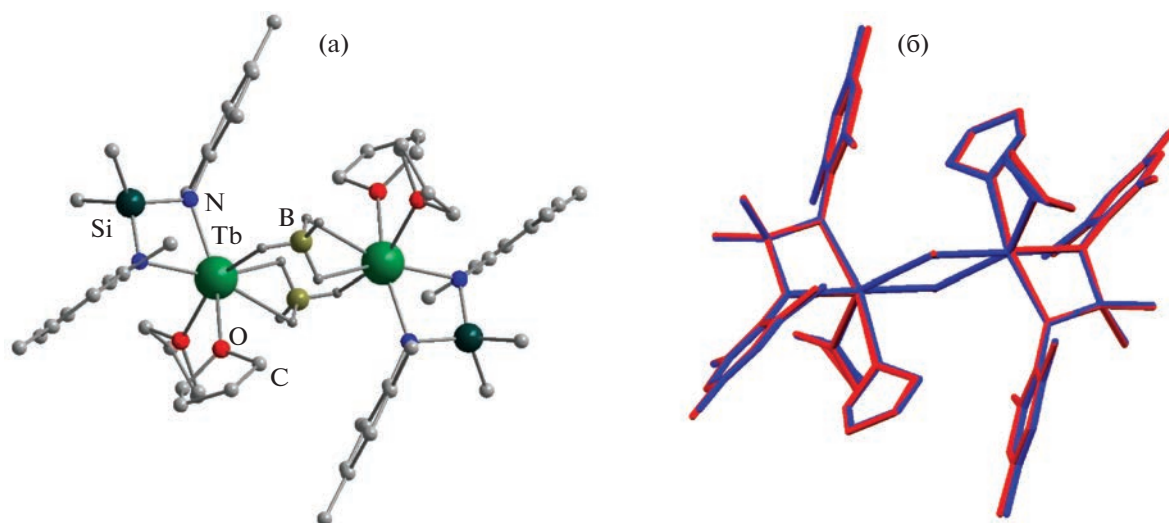


Рис. 2. Строение $[\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2]_2(\mu\text{-BH}_4)_2$ (**1**), атомы водорода показаны только для фрагмента BH_4^- (а); сравнение строения $[\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2]_2(\mu\text{-Cl})_2$ (синий) и $[\text{Tb}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)(\text{thf})_2]_2(\mu\text{-BH}_4)_2$ (красный) (б).

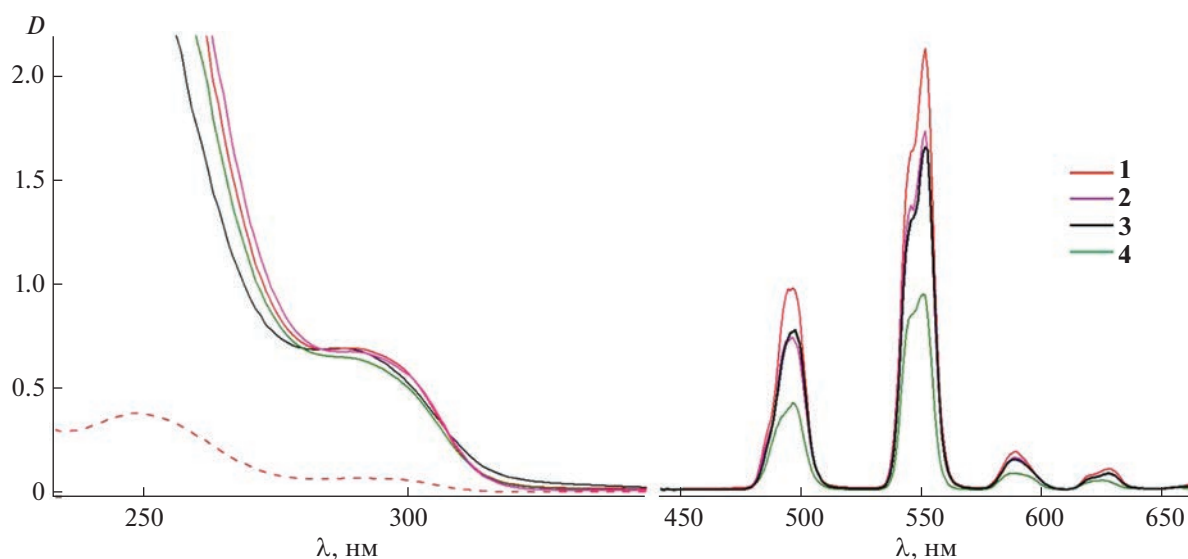


Рис. 3. Спектры поглощения растворов соединений **1–4** в ТГФ ($C \sim 10^{-4}$ моль/л) в кюветах 1 см (сплошные линии) и 1 мм (прерывистая линия, приведен только для **1**) (а); спектры фотолюминесценции растворов соединений **1–4** в ТГФ ($C \sim 10^{-4}$ моль/л) (б).

зопропилфенил), Mes [13], pbt (2-фенилбензотиазол) [22]) и показано, что силандиамиды с заместителями Dipp и Mes выступают в качестве “антенны” для сенсibilизации люминесценции Tb(III), а комплекс **4** проявляет металл-центрированную эмиссию в твердом виде и в растворе [13]. В настоящей работе были записаны электронные спектры поглощения (рис. 3а) и спектры фотолюминесценции (рис. 3б) для растворов **1–4** в ТГФ ($C \sim 10^{-4}$ моль/л). Спектры поглощения соединений **1–3** практически идентичны и совпадают со

спектром **4** [13]. В них наблюдаются полосы при 250 и 290 нм, соответствующие электронным переходам внутри силандиамидного лиганда $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2)^{2-}$. Сравнение спектров фотолюминесценции **1–3** со спектром исходного хлоридного комплекса (рис. 3б) показывает, что замещение Cl^- на BH_4^- приводит к увеличению интенсивности эмиссии и относительного квантового выхода в растворе, а при полном замещении Cl^- квантовый выход люминесценции увеличивается в два раза по сравнению с **4**.

Таким образом, установлено, что комплекс $[\{Tb(Me_2Si(NMes)_2)(thf)_2\}_2(\mu-BH_4)_2]$ (**1**) может быть получен с выходом 72% обработкой $[\{Tb(Me_2Si(NMes)_2)(thf)_2\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**4**) избытком $NaBH_4$ в ТГФ при 70°C в течение 14 сут. Более раннее прерывание реакции не дает гарантии полного замещения хлорид-ионов. Так, завершение синтеза на первой неделе позволяет выделить только смешанные хлоридно-боргидридные соединения $[\{Tb(Me_2Si(NMes)_2)(thf)_2\}_2(\mu-BH_4)_x(\mu-Cl)_{2-x}]$. Все выделяемые по мере протекания реакции соединения изоструктурны исходному комплексу **4**. Мониторинг степени прохождения реакции возможен с помощью ИК-спектроскопии. В спектрах люминесценции растворов комплексов в ТГФ наблюдается увеличение квантового выхода эмиссии при увеличении доли BH_4^- в координационной сфере Tb(III).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00287). Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (121031700321-3, 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 392. P. 83.
2. Palard I., Soum A., Guillaume S.M. // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. P. 4054.
3. Zhu L., Xu Y., Yuan D. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 934. P. 121662.
4. Schmid M., Guillaume S.M., Roesky P.W. // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 5392.
5. Shen X., Xue M., Jiao R. et al. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 6222.
6. Seifert T.P., Brunner T.S., Fischer T.S. et al. // *Organometallics*. 2018. V. 37. P. 4481.
7. Skvortsov G.G., Shavyrin A.S., Kovylyina T.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 5008.
8. Fadlallah S., Jothieswaran J., Capet F. et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 15644.
9. Скворцов Г.Г., Яковенко М.В., Фукин Г.К. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* Т. 56. № 9. С. 1680.
10. Skvortsov G.G., Yakovenko M.V., Castro P.M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. P. 3260.
11. Guo F.-Sh., Day B.M., Chen Y.-C. et al. // *Science*. 2018. V. 362. P. 1400.
12. Goodwin C.A.P., Reta D., Ortu F. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 9182.
13. Mironova O.A., Lashchenko D.I., Ryadun A.A. et al. // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 2351.
14. Wang Sh., Yang Q., Mak T.C.W., Xie Z. // *Organometallics*. 1999. V. 18. P. 5511.
15. Zhu X., Guo D., Zhang Y. et al. // *Organometallics*. 2020. V. 39. P. 4584.
16. Zhu X., Fan J., Wu Y. et al. // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 3882.
17. Pan C.L., Pan Y.S., Wang J., Song J.F. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 6361.
18. Pan C.L., Chen W., Song J.-F. // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 2252.
19. Pan C.L., Sheng S.D., Hou C.M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. P. 779.
20. Zhou L., Yao Y., Li Ch. et al. // *Organometallics*. 2006. V. 25. P. 2880.
21. Lu Ch.-R., Zhao B., Zhou L.-Y. et al. // *Chin. J. Chem.* 2007. V. 25. P. 670.
22. Mironova O.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S. et al. // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 3406.
23. Баширов Д.А., Лащенко Д.И., Сухих Т.С., Конченко С.Н. // *Журн. структур. химии*. 2022. Т. 63. № 12. С. 103654.
24. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 541 с. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: a Handbook of Practical Data, Techniques and References*, New York, 1976.
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2015. V. 71. P. 3.
26. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2015. V. 71. P. 3.
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.

УДК 546.633:547.442.3:544.332:548.31

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА СКАНДИЯ(III)

© 2023 г. А. В. Сартакова^{a, b}, А. М. Макаренко^a, Н. В. Куратьева^a,
Д. П. Пишур^a, С. В. Сысоев^a, Е. С. Викулова^a, К. В. Жерикова^{a, *}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 13.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Синтезирован, очищен и изучен методами элементного анализа и ПМР-спектроскопии бензоилтрифторацетонат скандия(III) [Sc(btfac)₃]. Методом РСА при 150 К определена его структура. Комплекс имеет молекулярное строение и является *ос*-изомером. Все лиганды координированы по бидентатно-циклическому типу, скандий находится в искаженно-октаэдрическом окружении, $d(\text{Sc}-\text{O}) = 2.0681(2) - 2.094(2)$ Å. Реализуются два вида стэкинг-взаимодействий. Термические свойства в конденсированной фазе исследованы методами термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, определены температура (399.1 ± 0.5 К), энтальпия ($\Delta_{\text{пл}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 36.8 \pm 1.3$ кДж/моль) и энтропия плавления ($\Delta_{\text{пл}} S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 92.2 \pm 3.3$ Дж/(К моль)) комплекса. Методом потока (переноса) получена температурная зависимость давления насыщенного пара [Sc(btfac)₃] в интервале температур 413–443 К, на основании которой рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения при средней температуре: $\Delta_{\text{исп}} H_{430}^{\circ} = 135 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta_{\text{исп}} S_{430}^{\circ} = 212 \pm 9$ Дж/(К моль). Проведено сравнение строения и термических свойств бензоилтрифторацетоната скандия(III) с *трис*-β-дикетонатными комплексами скандия.

Ключевые слова: β-дикетонат скандия, синтез, рентгеноструктурный анализ, термический анализ, давление насыщенного пара

DOI: 10.31857/S0044457X23600718, EDN: YDKTCT

ВВЕДЕНИЕ

Одно из основных практических применений β-дикетонатов скандия(III) — процессы химического осаждения из газовой фазы (МОСVD), использующие их в качестве прекурсоров с целью получения функциональных Sc-содержащих пленочных материалов. Покрытия, содержащие оксид скандия, применяют в сфере оптики (фотоэлектрические преобразователи, высокоомощные УФ-лазеры, светоизлучающие диоды и пр.) [1–9]. Скандий также рассматривается в качестве легирующей добавки для целого спектра перспективных материалов микроэлектроники (диэлектрические слои МДП-структур) [10, 11], энергетики (ТОТЭ) [12] и оптоэлектроники (высокоэмиссионные покрытия) [13].

Существенное влияние на состав получаемых покрытий, в особенности многокомпонентных,

оказывают термические свойства прекурсоров. Это прежде всего летучесть, количественным выражением которой являются температурные зависимости давления насыщенных паров, и поведение в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) используемых соединений. В случае β-дикетонатов металлов одним из важнейших факторов, отвечающих за термические свойства прекурсора, является его строение в кристаллической фазе: именно выраженные зависимости структура–свойство позволяют посредством варьирования заместителей (R^1 , R^2 , R') в лиганде ($[\text{R}^1\text{C}(\text{O})(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{CR}^2]^-$) получать соединения с разнообразными термическими свойствами.

Структуры некоторых мооядерных β-дикетонатов скандия(III) (Кембриджская база структурных данных (КБСД), последнее обновление 07.09.2023) уже установлены по простейшему из

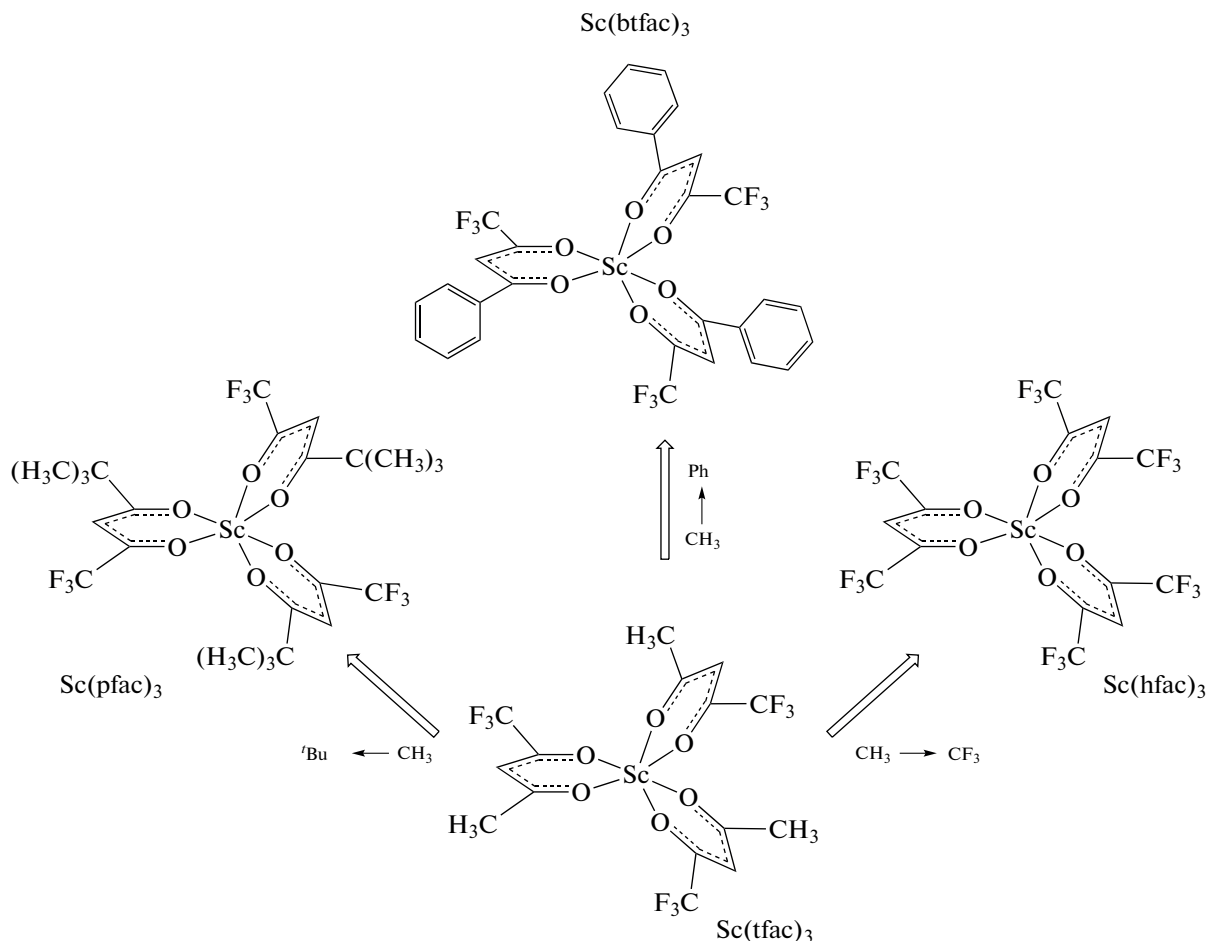


Рис. 1. Структурные формулы соединений: $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ – бензоилтрифторацетонат/1-фенил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионат скандия(III), $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ – трифторацетиацетонат/1,1,1-трифторбутан-2,4-дионат скандия(III), $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ – пивалоилтрифторацетонат/1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионат скандия(III), $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ – гексафторацетиацетонат/1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат скандия(III).

них ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [14], трифторацетиацетонату скандия(III) $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [15], пиваилтрифторацетиацетонату $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ ($\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [16], аква-трис-гексафторацетиацетонату $[\text{Sc}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [17], 3-метил-2,4-пентандионату ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{tBu}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) [18] и дипивалоилметанату ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [19]. Термодинамические исследования процессов сублимации, испарения и плавления проведены по большому количеству соединений [18, 20], тем не менее ограниченному молекулами, имеющими в качестве заместителей преимущественно алифатические группы (CH_3 -, CF_3 -, tBu -). Работы по изучению структурных и термических, в том числе термодинамических, свойств β -дикетонатов скандия(III) с арильными концевыми заместителями отсутствуют.

Настоящая работа посвящена синтезу, кристаллохимическому анализу и исследованию термиче-

ских свойств комплекса скандия(III) с бензоилтрифторацетоном $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (рис. 1), включая изучение термической устойчивости, измерение давления насыщенных паров и определение термодинамических характеристик процессов испарения и плавления. Впервые полученные физико-химические данные в совокупности с уже имеющимися в литературе по трис-комплексам $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$, $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ и $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ позволят сопоставить эффект введения фенильной, трифторметильной и трет-бутильной групп на структурные и термические свойства соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дистиллированную воду, этанол (ОАО “Флора Кавказа”, 95%), гексагидрат хлорида скандия(III) (ООО “Далхим”, 99%), 1-фенил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион (ООО НПО “ПиМ-Инвест”, 97%), гидроксид на-

трия (ООО “Торговая компания АНТ”, 98%) без дополнительной очистки.

Элементный анализ на содержание С, Н, F выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН на элементном экспресс-анализаторе Carlo Erba 1106 (Италия) по методикам [21]. Стандартная ошибка определения не превышала 0.5%.

ПМР-спектроскопия. Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (1H: 500 МГц), химические сдвиги (δ , м.д.) отнесены к сигналам растворителя ($\delta\text{H} = 7.26$ для CDCl_3), стандартное отклонение составило 0.01 м.д.

Синтез $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$. Навески Hbtfac (1.876 г, 8.60 ммоль) и NaOH (0.344 г, 8.60 ммоль) растворяли в 40 мл водно-этанольной смеси (1 : 1 по объему) при 310 К. К полученному раствору добавляли $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.748 г, 2.88 ммоль) в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 сут при комнатной температуре, после чего образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Очистку проводили в вакуумной печи при 450 К и остаточном давлении 6.7 Па. Выход 1.40 г (40%). Соединение является кристаллическим веществом, нерастворимым в воде, растворимым в диэтиловом эфире и хлороформе.

	С	Н	F
Найдено, мас. %:	52.5;	3.1;	25.1.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{O}_6\text{Sc}$			
вычислено, мас. %:	52.2;	2.6;	24.8.

Химические сдвиги ПМР: 6.76 с (1H, C_αH), 7.47 т (2H, $2\text{C}_m\text{H}$), 7.56 т (1H, C_nH), 8.01 д (2H, $2\text{C}_o\text{H}$), где C_m , C_n , C_o – ароматические углероды, соответствующие *мета*-, *пара*- и *орто*-положениям, C_α – мостиковый атом в хелатном кольце бензоилтрифторацетонат-аниона ($[\text{CF}_3\text{C}_\beta(\text{O})\text{C}_\alpha\text{HC}_\beta(\text{O})\text{CPh}]^-$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, получены в зоне конденсации вещества в процессе очистки. Рентгеноструктурный анализ комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [22], детали экспериментов и уточнения для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{O}_6\text{Sc}$ ($M = 690.4 \text{ г/моль}$): пр. гр. $P2_1/c$,

$a = 20.8069(4)$, $b = 17.6279(4)$, $c = 16.8835(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.134(1)^\circ$, $V = 6005.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1.527 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.343 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.10 \times 0.08 \times 0.03 \text{ мм}^3$, диапазон сбора данных по θ 1.698° – 27.132° , диапазон h, k, l : $-25 \leq h \leq 24$, $-22 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 21$, число измеренных рефлексов 34 389, число независимых рефлексов 12 944 [$R(\text{int}) = 0.0585$], из них сильных отражений 7297, полнота сбора данных по $\theta = 25.250^\circ$ составляет 98.2%, количество ограничений 48 (зафиксированы длины связей C–F разупорядоченной группы CF_3 и анизотропные параметры смещения этих атомов F), число уточняемых параметров 867, S -фактор по F^2 0.952, R -фактор для $I > 2\sigma(I)$: $R_1 = 0.0532$, $wR_2 = 0.1211$, R -фактор по всем данным: $R_1 = 0.1081$, $wR_2 = 0.1404$, максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.680 и $-0.462 \text{ е/}\text{\AA}^3$. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные для $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2259398; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>). Основные межатомные расстояния и валентные углы координационных узлов представлены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 3^\circ$ – 40° , шаг 0.03° , накопление 1 с, комнатная температура). Однофазность полученных соединений установлена в результате индифференцирования порошковых рентгенограмм путем сравнения с расчетными дифрактограммами комплексов, изученных методом РСА.

Комплексный термический анализ (ТГ/ДТА), включающий одновременное проведение термogravиметрического и дифференциального термического анализа, выполняли на приборе Iris Netzsch TG 209 F1. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 303–620 К (10 град/мин) в тиглях (Al_2O_3) открытого типа, масса образца составляла $5 \pm 1 \text{ мг}$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Термодинамику фазовых превращений в конденсированной фазе исследовали на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Измерения проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 9 град/мин, масса образцов 8–10 мг, Al-тигли закрытого типа. Детали эксперимента, обработки и калибровки представлены в работе [18]. Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (Hg, In, Sn, Bi, Zn), составила $<3\%$ (Свидетельство о поверке № С-С/02-02-2022/129404261).

Тензиметрическое исследование. Давление насыщенных паров над жидким $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ измеряли методом потока на оригинальной установке в атмосфере сухого инертного газа-носителя (ге-

Таблица 1. Основные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ при 150(2) К

Связь	$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{Ph}}$, Å	Связь	$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{CF}_3}$, Å
Sc(1)–O(122)	2.091(2)	Sc(1)–O(121)	2.0681(18)
Sc(1)–O(132)	2.0923(19)	Sc(1)–O(131)	2.0792(19)
Sc(1)–O(112)	2.0877(18)	Sc(1)–O(111)	2.094(2)
Sc(2)–O(232)	2.0862(18)	Sc(2)–O(231)	2.074(2)
Sc(2)–O(222)	2.072(2)	Sc(2)–O(221)	2.0756(18)
Sc(2)–O(212)	2.077(7)	Sc(2)–O(211)	2.090(2)
$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{Ph}}$, ср.	2.084(7)	$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{CF}_3}$, ср.	2.080(9)
$\omega(\text{OScO})$, град			
O(121)Sc(1)O(122)	81.54(7)	O(222)Sc(2)O(221)	81.40(8)
O(112)Sc(1)O(111)	80.51(7)	O(231)Sc(2)O(232)	80.70(7)
O(131)Sc(1)O(132)	81.31(8)	O(212)Sc(2)O(211)	80.77(8)
$\omega(\text{OScO})$, ср	81.0(4)		

Таблица 2. Давление насыщенных паров над жидким $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, полученное методом потока: $p_{\text{эксп}}$ найдено из экспериментальных данных, $p_{\text{расч}}$ вычислено по соответствующему уравнению, $\Delta = p_{\text{эксп}} - p_{\text{расч}}$, $p_0 = 10^5$ Па

T , К	$\Delta m_{\text{исп}}$, мг	$\Delta m_{\text{конд}}$, мг	v° (He), л/ч	τ , ч	$p_{\text{эксп}}$, Па	$p_{\text{расч}}$, Па	Δ , Па
$\ln \frac{p}{p_0} = 25.47 - \frac{16262}{T}$							
413.2	5.7	6.2	2.015	95.0	0.107	0.094	0.013
417.2	8.6	7.2	2.015	93.0	0.127	0.137	–0.010
423.0	7.1	6.1	0.923	93.2	0.235	0.233	0.002
427.9	6.0	4.4	2.015	23.0	0.315	0.362	–0.047
430.2	7.1	5.1	2.015	20.0	0.414	0.444	–0.030
433.2	7.9	8.0	2.015	22.0	0.607	0.577	0.030
438.2	10.9	11.0	2.015	19.7	0.922	0.885	0.037
440.2	15.0	15.1	2.015	22.0	1.128	1.048	0.080
443.2	7.5	8.0	0.923	21.0	1.352	1.345	0.007
443.2	5.3	5.6	5.520	2.5	1.320	1.345	–0.025

лия). Подробное описание экспериментальной установки и методики эксперимента можно найти в работе [23]. Величину давления пара $p_{\text{эксп}}$ рассчитывали по формуле:

$$p_{\text{эксп}} = \frac{p_{\text{общ}} n}{n + N_{\text{He}}}; \quad N_{\text{He}} = \frac{v^\circ t}{22.4},$$

где $p_{\text{общ}}$ – общее давление в системе (атмосферное), N_{He} – количество молей газа-носителя (He),

протекающего со скоростью потока v° (л/ч) за время эксперимента t (ч), n – количество молей $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, перешедшего в газовую фазу или сконденсированного в холодной зоне. Количество определяли взвешиванием источника ($\Delta m_{\text{исп}}$) или приемника ($\Delta m_{\text{конд}}$) до и после эксперимента в предположении, что образец переходит в газовую фазу

в мономолекулярной форме. Погрешность взвешивания составляла ± 0.5 мг. Измерения проводили в квазиравновесных условиях. Погрешность определения давления пара составляла $\pm 10\%$ при точности измерения температуры ± 0.5 К и ошибке измерения расхода гелия $\pm 2\%$. В табл. 2 представлены первичные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и исследование. Методика, получившая широкое распространение для получения α - β -дикетонатов металлов, заключается в постепенном добавлении щелочи к водно-этанольному раствору соли металла и β -дикетона [24, 25]. При синтезе $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ мы модифицировали методику, предварительно нейтрализовав β -дике-

тон гидроксидом натрия, что позволило получить комплекс с выходом 80% после синтеза. Конечный выход 40% связан с выбором метода очистки в вакуумной печи. Он позволяет добиться высокой степени чистоты образца, необходимой для термодинамических исследований, однако подразумевает длительный нагрев (в течение 5 ч в случае $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$), что приводит к значительному разложению вещества. Чистота очищенного комплекса, по результатам ПМР-спектроскопии и элементного анализа, составляет не менее 99%.

В ПМР-спектре $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ присутствуют четыре сигнала. Синглет при 6.76 м.д. от атома водорода при мостиковом атоме углерода в хелатном кольце смещен в сторону больших значений δ по сравнению с $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (δ 6.05 с (1H, C_αH)) [26] и $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (δ 6.43 с (1H, C_αH)) [26] на 30–70 м.д. Два триплета при 7.47 и 7.56 м.д. и дуплет при 8.01 м.д. относятся к атомам водорода в *мета*-, *пара*- и *орто*-положениях соответственно. Расщепление и соотношение этих пиков слабого поля (2 : 1 : 2) и значения их химических сдвигов соответствуют таковым, описанным для β -дикетонатных комплексов с фенильным кольцом в составе [27].

Описание кристаллической структуры. Комплекс имеет молекулярное строение. В независимой части кристаллической структуры представлены две нейтральные молекулы, строение которых показано на рис. 2. В обеих молекулах атомы скандия находятся в искаженно-октаэдрическом окружении шести атомов кислорода трех бидентатных β -дикетонатных лигандов. Взаимное расположение трифторметильных и фенильных заместителей соответствует *ос*-изомеру. Средние значения расстояний Sc–O со стороны CF_3 - (2.080(9) Å) и Ph-заместителей (2.084(7) Å) отличаются незначительно (табл. 1). Хелатные углы OScO составляют 81.0(4)°. Координационный полиэдр имеет заметное пространственное искажение: среднее значение угла между противоположными вершинами октаэдра составляет 165.8(2)° (в идеальной фигуре 180°). В металлоциклах средние значения длин связей со стороны CF_3 - и Ph-заместителей соответственно составляют: для O– C_β 1.276(5) и 1.268(6) Å, для C_β – C_α 1.368(4) и 1.419(5) Å, для C_β – $\text{C}_{\text{CF}_3/\text{Ph}}$ 1.522(5) и 1.478(6) Å. В обеих независимых молекулах один из лигандов имеет больший угол перегиба металлоцикла по линии донорных атомов (13.5° и 20.2°) по сравнению с остальными (1.5°–7.3°). При этом сопряженные части циклов слабо отклонены от плоскости, углы перегиба по линии C– C_β лежат в диапазоне 0.8°–5.6°. Значения углов между плоскостями хелатного и Ph-кольца составляют 5.6°–17.6°.

Кристаллическая упаковка стабилизирована стэкинг-взаимодействиями, в которых участвуют Ph-кольца всех лигандов первой независимой мо-

лекулы, содержащей Sc(1), и одного лиганда второй, содержащей Sc(2). Контакты реализуются двумя способами: между двумя или тремя ароматическими фрагментами (рис. 3). В “парном” взаимодействии участвуют Ph-кольца лигандов Sc(1), связанных центром инверсии. Кольца расположены по принципу “голова к хвосту” со смещением таким образом, что во взаимодействии участвуют три центра. Плоскости параллельны, расстояние между ними составляет 3.37 Å. Следует отметить, что лиганды, участвующие в этом взаимодействии, характеризуются максимальными углами перегиба хелатных металлоциклов. В “тройном” взаимодействии участвуют ароматические фрагменты двух лигандов молекул Sc(1) и одного лиганда Sc(2), расположенные со смещением и разворотом. В этих взаимодействиях участвуют три и четыре центра соответственно, расстояния между плоскостями составляют 3.45 и 3.58 Å, углы – 1.45° и 1.64°. Кратчайшее расстояние между атомами скандия (8.45 Å) реализуется между атомами молекул одного типа (Sc(1) и Sc(1) или Sc(2) и Sc(2)).

В КБСД доступны кристаллохимические данные о четырех комплексах скандия(III) с β -дикетонами, имеющими в составе CF_3 -терминальную группу. Определены две структуры комплексов состава $\text{Sc}(\text{L})_3$ – $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ [15] и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ [16], для $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ получены только параметры ячейки [17]. Последнее связано с крайне высокой гигроскопичностью наиболее фторированного из соединений, что приводит к мгновенному поглощению воды комплексом $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ с образованием кристаллогидрата $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{hfac})_3]$, строение которого удалось определить [17].

Комплексы $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$, как и обсуждаемый в данной статье $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, имеют молекулярное строение, их координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Средние величины длин связей Sc–O и хелатных углов в комплексах сравнения близки к таковым в $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$: 2.080(6) ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) и 2.08(1) Å ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$) со стороны CF_3 -заместителя, 2.09(1) и 2.101(5) Å со стороны CH_3 - и ^iBu -заместителей, 82.1(3)° ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) и 81.3(1)° ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$). Молекулы комплексов сравнения имеют меньший, чем в $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, диапазон углов перегиба металлоцикла и величин этих углов как по O–O (0.5°–4.7° для $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и 13.8°–17.8° для $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$), так и по C– C_β (0.4°–1.5° для $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и 2.3°–2.8° для $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$). Средние значения углов между противоположными вершинами октаэдра в молекулах $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ составляют 170(1)° и 168(3)° соответственно. Таким образом, наименьшим искажением обладает $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ с небольшими CH_3 - и CF_3 -заместителями. Молекула $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ имеет самое большое искажение в строении за счет участвующих в

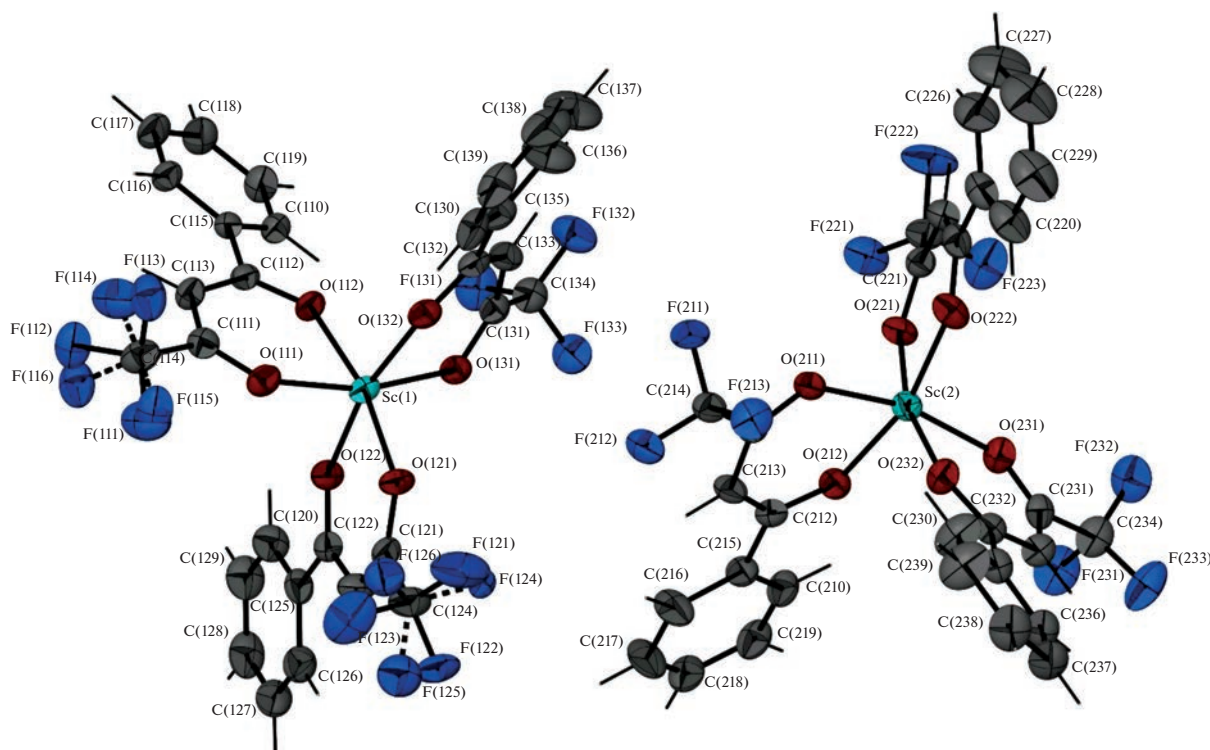


Рис. 2. Независимая часть кристаллической структуры комплекса $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ в эллипсоидном представлении, вероятность 50%, атомы водорода изображены с нулевым радиусом сферы.

стэкинг-взаимодействиях больших Ph-заместителей, структурно более жестких, чем ^iBu . Поскольку в $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{hfac})_3]$ металлоцентр дополнительно координирует молекулу воды [17], образуя координационный полиэдр другого типа — одношапочную тригональную антипризму, сравнение с этой структурой будет некорректным.

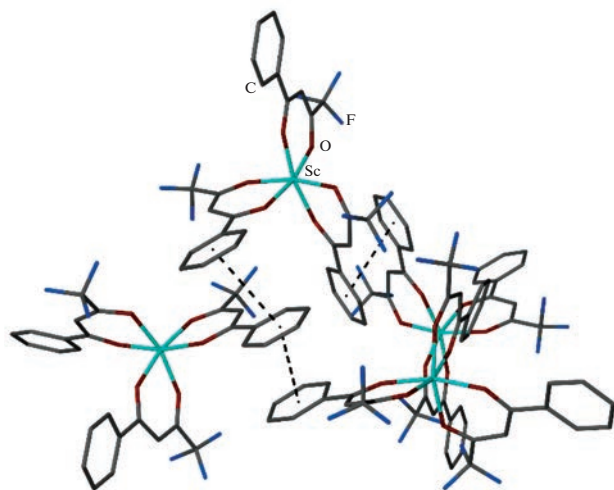


Рис. 3. Изображение межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в упаковке $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (пунктир).

Все четыре комплекса имеют гексагональную укладку молекулярных частиц, однако, в отличие от $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, в комплексах отсутствуют специфические π – π -взаимодействия. Это, безусловно, должно оказывать влияние на летучесть комплексов, а в совокупности с описанными отличиями в уровнях искажения геометрических параметров — и на их стабильность.

Термическое исследование. Образец $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ сохраняет первоначальную массу до ~ 460 К, при дальнейшем повышении температуры начинается парообразование вещества, завершающееся при 570 К (рис. 4). Масса нелетучего остатка составляет $\sim 1.8\%$, а гладкая одноступенчатая ТГ-кривая, свидетельствующая о быстрой потере массы, имеет типичный вид для этого класса соединений.

Комплексный термический анализ в одинаковых экспериментальных условиях также был проведен и для комплексов сравнения (рис. 4). Потеря массы образцов начинается после плавления. ТГ-кривые свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента все соединения переходят в газовую фазу количественно (потеря массы 98%). Получен следующий ряд летучести (T 50%-ной потери массы): $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (367 К) > $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (432 К) $\sim$ $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (436 К) > $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (553 К).

Обнаруженные на ДТА-кривых эндоэффекты при 399 К ($[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$), 379 К ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) и 328 К

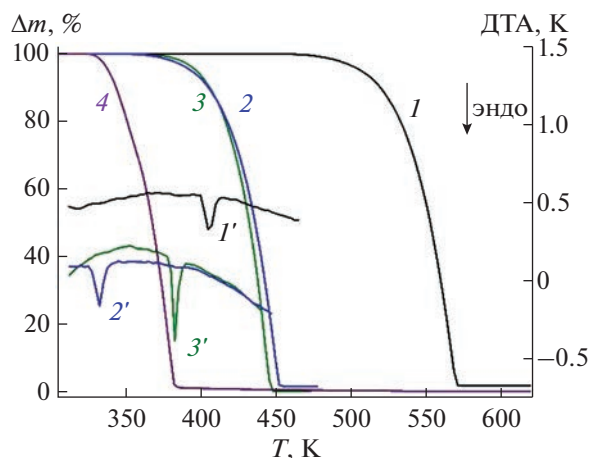


Рис. 4. ТГ/ДТА-кривые $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (1), $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (2), $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (3), $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (4).

($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$) относятся к плавлению согласно визуальным наблюдениям за комплексами на столике Кофлера и данным ДСК (данные калориметрических исследований комплексов сравнения опубликованы нами в [25, 26]). Других фазовых переходов на ДТА-кривых не обнаружено, что также согласуется с данными ДСК.

Согласно калориметрическим исследованиям, комплекс $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ плавится при $T_{\text{пл}} = 399.1 \pm 0.5$ К. Определены значения термодинамических величин энтальпии ($\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^\circ$) и энтропии ($\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^\circ$) плавления с погрешностями для 95% доверительного интервала: $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^\circ = 36.8 \pm 1.3$ кДж/моль,

$\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^\circ = 92.2 \pm 3.3$ Дж/(К моль). Температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) комплексов сравнения составляют: 378.7 ± 0.5 К ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) [26], 369.2 ± 0.4 К ($[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$) [26], 331.7 ± 0.5 ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$) К [25]. Сопоставление температур плавления показало, что решающее влияние на процесс имеет введение несимметричного заместителя: замена метильной группы на ^tBu ($\text{tfac} \rightarrow \text{ptac}$) приводит к значительному понижению $T_{\text{пл}}$, в то время как введение Ph-заместителя ($\text{tfac} \rightarrow \text{btfac}$), наоборот, — к умеренному повышению.

Давление насыщенных паров над жидким $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ определено методом потока в интервале температур 413–443 К (рис. 5). Давление рассчитывали из массы как сконденсированного в холодной зоне вещества, так и испарившегося из горячей зоны. Этот подход позволяет контролировать конгруэнтность испарения образца. Превышение второй массы над первой (~10%) свидетельствует о частичном разложении вещества с образованием газообразных продуктов, не осаждающихся в зоне приемника. В этом случае точ-

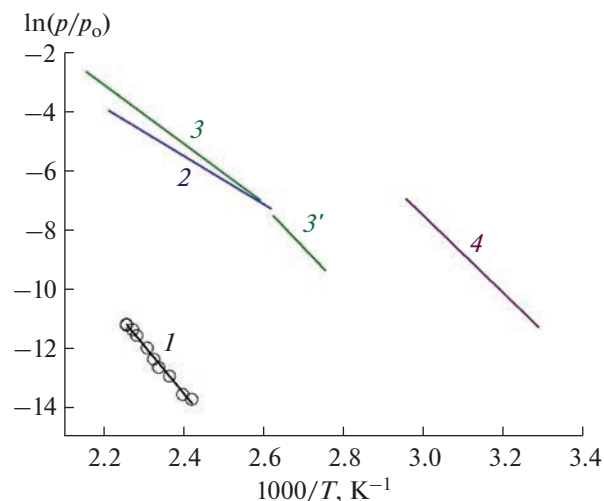


Рис. 5. Температурные зависимости логарифмов давления насыщенного пара над жидкими $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (1), $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (2) [25], $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (3) [26] и твердыми $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (3') [28], $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (4) [18], $p_0 = 10^5$ Па.

ки в обработку не принимали. Результаты тензOMETРИЧЕСКОГО эксперимента свидетельствуют о том, что вещество не обладает термической стабильностью, достаточной для проведения исследований в широком температурном интервале. При температурах >443 К начинается активное разложение вещества, при температурах <413 К давление его паров имеет столь низкие значения (0.09 Па), что необходимо увеличивать длительность эксперимента (95 ч) и, следовательно, нагрева, что тоже ведет к деструкции образца.

Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клайперона. Полученная температурная зависимость представлена в табл. 2. Значения термодинамических величин энтальпии и энтропии испарения рассчитаны при средней температуре экспериментального ин-

тервала: $\Delta_{\text{исп}}H_{430}^\circ = 135 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta_{\text{исп}}S_{430}^\circ = 212 \pm 9$ Дж/(К моль) (погрешности приведены для 95% доверительного интервала).

Сравнение полученных данных для $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ проводили с величинами, доступными в литературе для $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ [26, 28], $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ [26] и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ [25]. Ряд летучести ($[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (314 К) $>$ $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (339 К) $>$ $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (357 К) $>$ $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (459 К) при $\ln(p/p_0) = -10$, $p_0 = 10^5$ Па) в целом аналогичен оцененному по ТГ-кривым, но разница в давлениях более очевидна при этих рабочих температурах, которые чаще всего используются в экспериментах МОСVD с участием β -дикетонатных комплексов (330–390 К).

Значительное повышение давления паров при практически не изменяющейся температуре плав-

ления при замене метильной группы на трифторметильную ($\text{tfac} \rightarrow \text{hfac}$) хорошо известно. Введение разветвленной $^{\text{t}}\text{Bu}$ -группы ($\text{tfac} \rightarrow \text{ptac}$) не столь заметно повышает летучесть, однако существенно понижает температуру плавления комплекса ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$). И хотя для фторированных β -дикетонатов металлов свойственны высокие летучесть и термическая стабильность [25, 26], введение ароматического заместителя ($\text{tfac} \rightarrow \text{btfac}$) оказывает противоположный эффект — давление насыщенных паров комплекса ($[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$) и его термическая стабильность значительно падают, а температура плавления возрастает. Это вполне согласуется с данными по строению и упаковке комплекса, в котором сильные стэкинг-взаимодействия между Ph-заместителями отвечают за понижение летучести, а значительное по сравнению с другими комплексами искажение структуры молекулы вследствие этих взаимодействий приводит к термической неустойчивости соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и исследован комплекс скандия(III) с бензоилтрифторацетоном. Впервые определена кристаллическая структура соединения и изучены его термические свойства: поведение в конденсированной фазе и давление насыщенных паров. Сравнение с аналогичными комплексами скандия с β -дикетонами, имеющими в составе трифторметильную группу в терминальном положении, позволило проследить эффект введения фенильной группы на кристаллохимические параметры и термические свойства соединений. Показано, что ее присутствие оказывает критическое влияние на структурные параметры молекулы преимущественно из-за возникновения стэкинг-взаимодействий с участием ароматических колец, что приводит к искажению геометрических характеристик молекулы и, как следствие, понижению термической стабильности и летучести соединения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ и правительства Новосибирской области (проект № 22-23-20182).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Song X., Chang M.H., Pecht M.* // JOM. 2013. V. 65. P. 1276.
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0737-6>
2. *Xu Z., Daga A., Chen H.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3782.
<https://doi.org/10.1063/1.1424072>
3. *Al-Kuhaili M.F.* // Thin Solid Films. 2003. V. 426. № 1–2. P. 178.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00015-4)
4. *Takaichi K., Yagi H., Becker P. et al.* // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. P. 507.
<https://doi.org/10.1002/lapl.200710020>
5. *Lupei V., Pavel N., Lupei A.* // Laser Phys. 2014. V. 24. № 4. P. 045801.
<https://doi.org/10.1088/1054-660X/24/4/045801>
6. *Selvakumar J., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S.* // Chem. Vap. Depos. 2009. V. 15. № 10–12. P. 262.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200906792>
7. *Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P. et al.* // Phys. Procedia. 2013. V. 46. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.068>
8. *Kong P., Pu Y., Ma P. et al.* // Thin Solid Films. 2020. V. 714. P. 138357.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138357>
9. *Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1178.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080186>
10. *De Rouffignac P., Yousef A.P., Kim K.H. et al.* // Electrochem. Solid State Lett. 2006. V. 9. № 6. P. F45.
<https://doi.org/10.1149/1.2191131>
11. *Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. et al.* // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1573.
<https://doi.org/10.1134/S0022476617080145>
12. *Jeong D., Kim J., Kwon O. et al.* // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 11. P. 2217.
<https://doi.org/10.3390/app8112217>
13. *Jung E.Y., Park C.S., Hong T.E. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 3. P. 036002.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.53.036002>
14. *Anderson T.J., Neuman M.A., Melson G.A.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 4. P. 927.
<https://doi.org/10.1021/ic50122a046>
15. *Bennett D.W., Siddiquee T.A., Haworth D.T. et al.* // J. Chem. Crystallogr. 2007. V. 37. P. 207.
<https://doi.org/10.1007/s10870-006-9171-8>
16. *Zherikova K.V., Kuratieva N.V.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1622.
<https://doi.org/10.1134/S002247661910007X>
17. *Smolentsev A.I., Zherikova K.V., Trusov M.S. et al.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 1070.
<https://doi.org/10.1134/S0022476611060059>
18. *Makarenko A.M., Kuratieva N.V., Pischur D.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2. P. 183.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602215>

19. *Rossini A.J., Schurko R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 32. P. 10391.
<https://doi.org/10.1021/ja060477w>
20. *Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V.* // Coatings. 2023. V. 13. P. 535.
<https://doi.org/10.3390/coatings13030535>
21. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N.* // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S1061934808110142>
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Vikulova E.S., Cherkasov S.A., Nikolaeva N.S. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. P. 2573.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7371-z>
24. *Eisenbraut K., Sievers R., Coucouvanis D. et al.* // Inorganic syntheses. USA: McGraw-Hill, 1968. P. 94.
<https://doi.org/10.1002/9780470132425.ch17>
25. *Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 101. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.020>
26. *Zelenina L.N., Zherikova K.V., Chusova T.P. et al.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178639.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178639>
27. *Stathatos E., Lianos P., Evgeniou E. et al.* // Synth. Met. 2003. V. 139. № 2. P. 433.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00204-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00204-2)
28. *Matsubara N., Kuwamoto T.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 17. P. 2697.
<https://doi.org/10.1021/ic00211a022>

УДК 544.169;544.653

ОСНОВНОСТЬ И ГИДРИДОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРИДНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С ДИАРИЛАМИДО-БИС-ФОСФИНЫМ ПИНЦЕТНЫМ ЛИГАНДОМ

© 2023 г. В. А. Куликова^а, В. А. Киркина^а, Е. И. Гуцул^а, З. Н. Гафуров^б, А. А. Кагилев^{б, с}, И. Ф. Сахапов^б, Д. Г. Яхваров^{б, с}, О. А. Филиппов^а, Е. С. Шубина^а, Н. В. Белкова^{а, *}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
“Казанский научный центр РАН”, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^сХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский)
федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Ключевыми стадиями реакций (де)гидрирования, дегидросочетания, получения H_2 , восстановления CO_2 с участием гидридов переходных металлов являются перенос гидрид-иона и перенос протона, а катализаторами данных превращений часто выступают комплексы с бифункциональными лигандами. Целью настоящей работы было исследование гидридодонорных свойств пинцетного гидрида палладия(II) (PNP)PdH (**1**; PNP = бис(2-диизопропилфосфино-4-метилфенил)амид). Для этого методами ИК- и ЯМР-спектроскопии исследовано его взаимодействие с кислотами Льюиса ($BF_3 \cdot Et_2O$, $B(C_6F_5)_3$) с привлечением квантово-химических расчетов (DFT/M06/def2-TZVP), а также использованы предложенные в литературе корреляции потенциалов электрохимического восстановления соответствующих катионов с термодинамической гидридностью. [(PNP)Pd(MeCN)][BF₄]

претерпевает необратимое двухэлектронное восстановление в ацетонитриле ($E_p^{red} = -1.82$ В). Для полученного потенциала корреляции дают завышенное значение гидридодонорной способности

$\Delta G_{H^-}^\circ$. Установлено, что реакция **1** с борсодержащими кислотами Льюиса неожиданно приводит к протонированию атома азота пинцетного лиганда примесью воды, а не к взаимодействию с гидридным лигандом. По данным DFT-расчетов, сродство к протону атома азота значительно выше, чем PdH, что обуславливает его более высокую активность в процессах протонирования.

Ключевые слова: электрохимический потенциал восстановления, циклическая вольтамперометрия, сродство к протону, активация воды, кислота Льюиса

DOI: 10.31857/S0044457X23600858, EDN: WPORKM

ВВЕДЕНИЕ

Гидридные комплексы переходных металлов являются важным классом металлоорганических соединений как для лабораторного, так и для промышленного применения в различных каталитических и стехиометрических превращениях, включая реакции (де)гидрирования, дегидросочетания, гидросилилирования, изомеризации олефинов и гидроформилирования [1–3]. С точки зрения современных концепций водородной энергетики и возобновляемых источников энергии особый интерес представляет использование гидридов переходных металлов для электрохимического по-

лучения H_2 [4, 5] и химического или электрокаталитического восстановления CO_2 [6–11]. Ключевыми стадиями этих реакций, как и реакций (де)гидрирования, является перенос гидрид-иона (H^-) от гидридного металлокомплекса к субстрату, а также перенос протона (H^+) к металлу, лиганду или субстрату. Такая реакционная способность гидридов переходных металлов хорошо известна (Схема 1). Является ли связь М–Н источником протона или гидрид-иона зависит от свойств металлокомплекса и реагента-партнера. Нами показано, что полярность связи М–Н настраивается на стадии образования нековалентного комплекса,

предшествующей гетеролитической диссоциации связи М–Н [12].

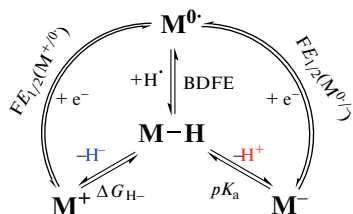
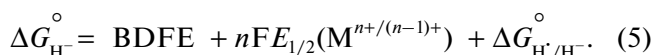
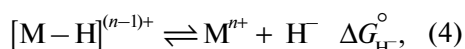
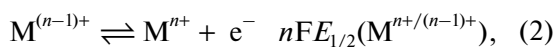
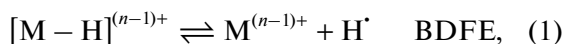


Схема 1.

Общепризнанной характеристикой основности, в том числе металлокомплексов, является константа равновесия реакции протонирования pK_b , хотя часто ее заменяют константой диссоциации соответствующей сопряженной кислоты pK_a . В качестве аналогичной по смыслу характеристики реакционной способности гидрида металла как источника H^- в последние годы используют термодинамическую гидридность — свободную энергию Гиббса для реакции отрыва гидрид-иона — $\Delta G_{H^-}^\circ$ или HDA (hydride donating ability) [13, 14]. Разрыв связи металл–гидрид также может происходить посредством гомолитической диссоциации атома водорода ($H^\bullet$), характеристикой которой является свободная энергия диссоциации связи (BDFE). Эти три характеристики — гидридность $\Delta G_{H^-}^\circ$, BDFE и pK_a гидрида металла — взаимосвязаны через термодинамические циклы, включающие одноэлектронные потенциалы восстановления исходного комплекса металла $[M]^{n+}$ и известные термодинамические параметры для гидрида, атома водорода и протона (уравнения (1)–(5)) [6, 13]:



Связь гидридности или pK_a гидрида металла и потенциала восстановления катионной формы соответствующего комплекса $[M]^{n+}$ хорошо известна [13]. Недавно авторы [6] сгруппировали и обобщили данные для большого ряда гидридов переходных металлов с известными значениями $\Delta G_{H^-}^\circ$ и pK_a и продемонстрировали их линейную зависимость от потенциалов одноэлектронного восстановления катионной формы $[M]^{n+}$ ($E_{1/2}(M^{n+/(n-1)+})$ и $E_{1/2}(M^{(n-1)+/(n-2)+})$ соответственно), полученных в ацетонитриле и приведенных относительно

редокс-пары ферроцена. Следует отметить, что полученная сходимость справедлива только для значений потенциалов процессов восстановления, являющихся обратимыми, однако и в случае необратимых электрохимических реакций полу-

ченные значения $\Delta G_{H^-}^\circ$ и pK_a могут быть использованы для оценки реакционной способности рассматриваемого гидрида.

В качестве катализаторов описанных выше реакций (де)гидрирования и др. часто используют комплексы с так называемыми бифункциональными лигандами, в которых металлический центр и лиганд взаимодействуют в процессах образования и разрыва связи [2, 15–18]. Во многих случаях такие лиганды содержат дополнительный протонноакцепторный центр либо в составе пендантной функциональной группы, либо непосредственно координированный к атому металла. Исследуя реакционную способность одного из таких комплексов — гидрида палладия(II) с амидо-бис-фосфиновым пинцетным лигандом (PNP)PdH (**1**) [19], где PNP — бис(2-диизопропилфосфино-4-метилфенил)амид (схема 2), мы показали [20] существенное увеличение основности атома азота при координации с образованием комплекса **1** по сравнению с соответствующими аминами ($pK_a(\text{Ph}_2\text{NH}_2^+) = 5.98$, $pK_a(\text{Ph}_2\text{MeNH}^+) = 6.52$ в MeCN [21]). В результате комплекс **1** протонируется по атому азота относительно слабыми кислотами — фторированными спиртами $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ ($pK_a = 20.5$ в MeCN [22]), $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ ($pK_a = 29.9$ в MeCN [23]) и даже $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($pK_a = 35.3$ в MeCN [23]). Об образовании продукта протонирования — катионного комплекса $[(\text{PN}(\text{H})\text{P})\text{PdH}]^+$ (**2**) — свидетельствует не только появление новых сигналов в спектрах ЯМР ($\delta_{\text{PdH}} = -12.26$ м.д., $\delta_{\text{NH}} = 7.07$ м.д., $\delta_p = 55.8$ м.д. в чистом $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$), но и высокочастотное смещение полосы валентных колебаний Pd–H в ИК-спектрах ($\Delta\nu_{\text{PdH}} = 68–92$ см $^{-1}$) [20]. Согласно данным ЯМР ^1H , при низких температурах/большом избытке спирта наблюдается сильнополюное смещение гидридного резонанса (например, в толуоле- d_8 при 190 К $\delta_{\text{PdH}}(\mathbf{1}) = -10.18$ м.д., в присутствии $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ $\delta_{\text{PdH}}^{\text{H}\cdots\text{H}} = -10.46$ м.д.) и уменьшение времени его спин-решеточной релаксации T_1 (784.0–605.4 мс) [20], свидетельствующие об образовании диводородной связи $(\text{PNP})\text{PdH}\cdots\text{HOR}$ [24]. Однако, согласно данным квантово-химических расчетов, водородно-связанные по атому азота $(\text{OH}\cdots\text{N})$ комплексы характеризуются той же энергией, что и $\text{PdH}\cdots\text{HOR}$ [20]. Это не позволяет однозначно говорить об их отсутствии в условиях экспери-

¹ Рассчитано из значения pK_a в ДМСО по уравнению $pK_a(\text{MeCN}) = 12.31 + 0.98pK_a(\text{ДМСО})$ из работы [23].

мента и характеризовать протоноакцепторную способность E_j [24] гидридного лиганда комплекса **1**. В настоящей работе нами предпринята попытка охарактеризовать гидридность данного комплекса, исследуя его взаимодействие с кислотами Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), а также используя предложенные в литературе [6] корреляции потенциалов электрохимического восстановления с $\Delta G_{\text{H-}}$ и квантово-химические расчеты.

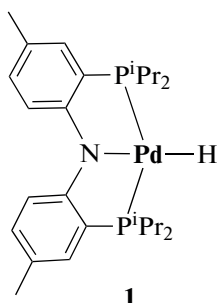


Схема 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил очищали по стандартной методике и хранили в инертной атмосфере азота над молекулярными ситами 4 Å. Коммерчески доступные дейтеробензол (99.5 ат. % D, Carl Roth) и дейтеротолуол (99.8 ат. % D, Carl Roth) перегоняли над металлическим натрием и хранили в инертной атмосфере аргона. D_2O дегазировали и также хранили в инертной атмосфере аргона. Соединения $(\text{PNP})\text{PdCl}$ и $(\text{PNP})\text{PdH}$ получали по ранее опубликованной методике [19]. Коммерческие препараты AgBF_4 (98%, Aldrich), $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (98%, Acros Organics), ферроцен (99%, Alfa Aesar) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Aldrich) хранили в инертной атмосфере азота и использовали без дополнительной очистки. Коммерчески доступный $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (95%, Aldrich) перед проведением реакции очищали методом возгонки.

Масс-спектральные исследования с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Масс-спектры с ИЭР регистрировали на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных ионов осуществляли в интервале $m/z = 100\text{--}2800$. Напряжение на капилляре составляло -4500 В. В качестве газа-осушителя использовали азот с температурой 250°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца выполняли со скоростью 4 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Данные ИЭР-экспериментов обрабатывали с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия).

Исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). В исследованиях методом ЦВА концентрация комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ составляла 0.005 М в 3 мл ацетонитрила в качестве

растворителя с $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) в качестве поддерживающего электролита. Все эксперименты проводили в атмосфере инертного газа (азота) в трехканальной электрохимической ячейке, оснащенной рабочим электродом, вспомогательным и электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод (рабочая поверхность 3.14 мм^2). В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку диаметром 1 мм. Ag/AgNO_3 (0.01 М раствор в ацетонитриле) использовали в качестве электрода сравнения. ЦВА-кривые записывали при постоянной скорости развертки потенциала рабочего электрода 100 мВ/с при помощи потенциостата E2P фирмы BASi Epsilon (США) с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200. Значения потенциалов были откалиброваны относительно потенциала редокс-пары ферроцена Fc^+/Fc .

Синтез комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$. К раствору комплекса $(\text{PNP})\text{PdCl}$ (8.5 мг, 0.015 ммоль) в 2 мл ацетонитрила по каплям добавляли раствор AgBF_4 (2.9 мг, 0.015 ммоль) в 1 мл ацетонитрила. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин. В ходе реакции одновременно с изменением цвета раствора от ярко-красного до фиолетового в реакционной смеси наблюдали образование белого осадка, который далее отделяли фильтрацией. Полученный раствор анализировали методом масс-спектрометрии ИЭР и использовали в ЦВА-исследованиях.

ЯМР- и ИК-спектральные исследования. ЯМР-спектральные исследования проводили с использованием приборов Bruker Avance 300 (Bruker, Billerica, MA, USA; рабочая частота для ^1H 300.13 МГц, для $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 121.49 МГц) и Varian Inova 400 (Varian, Palo Alto, CA, USA; рабочая частота для ^1H 400.01 МГц, для $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 161.94 МГц, для $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 128.34 МГц).

ИК-спектральные исследования проводили на приборе Nicolet iS50 FTIR (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) с использованием кюветы из CaF_2 ($l = 0.1$ см), строение которой позволяет наполнять ее реакционной смесью в инертной атмосфере аргона.

Стандартная процедура проведения спектральных исследований взаимодействия **1 с кислотами Льюиса.** Все операции выполняли с использованием техники Шленка в инертной атмосфере аргона.

Раствор $(\text{PNP})\text{PdH}$ (**1**, $c = 0.02\text{--}0.06$ М) в дейтеробензоле или дейтеротолуоле готовили в трубке Шленка, для лучшего растворения **1** использовали ультразвуковую баню. Затем к полученному раствору добавляли необходимое количество (1–1.1 экв) чистой кислоты Льюиса ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) или предварительно приготовленного ее стокового раствора (1 М). После этого раствор помещали в

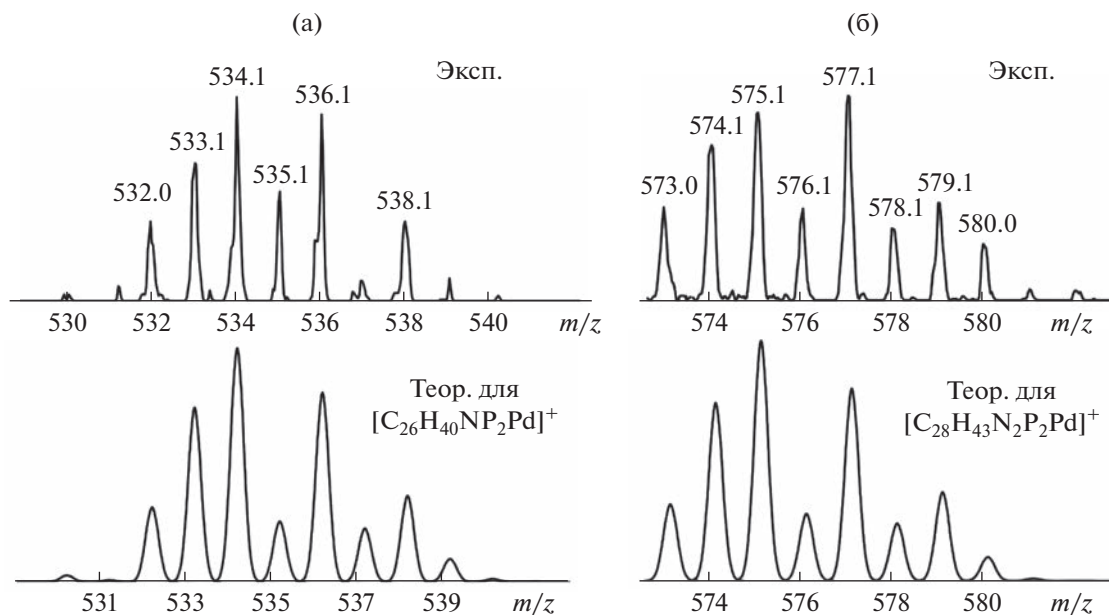


Рис. 1. Теоретические и экспериментальные изотопные распределения для катионных комплексов $[(\text{PNP})\text{Pd}]^+$ (а) и $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})]^+$ (б).

ИК-кювету или ЯМР-ампулу и регистрировали спектры.

При исследовании взаимодействия с D_2O к раствору **1**, приготовленному описанным выше способом, добавляли 5 экв D_2O , после чего полученный раствор помещали в ЯМР-ампулу, снабженную септой. После регистрации спектра в ампулу через септу добавляли 1 экв $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и регистрировали новый спектр.

DFT-расчет. Для расчета гидридодонорной способности была применена модификация подхода, использованного нами ранее для гидридов бора [14, 25, 26]. Модификация заключается в смене базиса с 6-311++G(d, p) на def2-TZVP и вызвана наличием переходного металла в системе. Таким образом, оптимизацию геометрии исследуемых гидридов проводили в программе Gaussian09 [27] с использованием функционала M06 [28] и базисного набора def2-TZVP [29], снабженного ECP для остовных электронов атома Pd [30]. Неспецифическое влияние растворителя — ацетонитрила — учитывали с использованием SMD-модели [31]. Гидридодонорная способность, или термодинамическая гидридность, определенная как энергия Гиббса реакции отрыва гидрид-иона от исходного гидрида ($\text{MH} = \text{M}^+ + \text{H}^-$), была рассчитана для $(\text{PNP})\text{PdH}$ ($\Delta G_{\text{H}}^\circ(\text{MeCN}) = 62.8$ ккал/моль), а также для сравнения с полученными ранее данными для серии гидридов бора: $\text{Li}[\text{BF}_3\text{H}]$ ($\Delta G_{\text{H}}^\circ(\text{MeCN}) = 55.0$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BCl}_3\text{H}]$

($\Delta G_{\text{H}}^\circ(\text{MeCN}) = 70.8$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BH}_4]$

($\Delta G_{\text{H}}^\circ(\text{MeCN}) = 65.9$ ккал/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое исследование комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})]^+$

С целью оценки основности (значений $\Delta G_{\text{H}}^\circ$ и pK_a) гидрида палладия $(\text{PNP})\text{PdH}$ (**1**) были исследованы электрохимические параметры комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ (**3**). Этот катионный комплекс получен из хлоридного аналога $(\text{PNP})\text{PdCl}$ путем обработки тетрафтороборатом серебра в ацетонитриле. Для подтверждения образования комплекса **3** был использован метод масс-спектрометрии ИЭР. В масс-спектрах реакционной смеси наблюдаются два пика положительно заряженных ионов, соответствующих катионным комплексам состава $[(\text{PNP})\text{Pd}]^+$ ($m/z = 534.1$) и $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})]^+$ ($m/z = 575.1$) (рис. 1).

На ЦВА полученного комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле (рис. 2) наблюдается один необратимый двухэлектронный пик восстановления ($E_p^{\text{red}} = -1.82$ В). Препаративное восстановление комплекса при потенциале этого пика приводит к образованию частиц металлического палладия вследствие полного разрушения исходной структуры комплекса. Электрохимическая стадия, сопровождаемая таким химическим процессом, является необратимой, и зафик-

сировать соответствующий ей пик реокисления на ЦВА-кривой не удается даже в экспериментах с пониженной температурой (до -45°C) и высокой скоростью развертки потенциала (до 25000 мВ/с). Таким образом, наблюдаемый пик восстановления отнесен к $\text{M}^{\text{II}/0}$ -превращению катионного комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^+$.

Для комплексов, претерпевающих двухэлектронное восстановление, в работе [6] была получена линейная корреляция гидридности с потенциалом восстановления (уравнение (6)):

$$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ} = 20.75E_{1/2}(\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-2)+}) + 79.53. \quad (6)$$

Расчет по этому уравнению с использованием экспериментально полученных электрохимических данных дает значение гидридности для $(\text{PNP})\text{PdH}$ 41.8 ккал/моль, что предполагает очень высокую реакционную способность комплекса **1** в качестве донора гидрид-иона. Сопоставимые значения

$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN})$ были получены, например, для комплексов $[\text{Pd}(\text{depe})_2\text{H}]^+$, где $\text{depe} = \text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ (43.0 ккал/моль), $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2\text{H}]^+$, где $\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (41.4 ккал/моль) и $[\text{W}(\text{CO})_5\text{H}]^-$ (40.0 ккал/моль) [13]. Однако значение

$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN})$, полученное нами по уравнению (6), значительно отличается от данных, полученных методом DFT. Расчет методом DFT M06/def2-TZVP для $(\text{PNP})\text{PdH}$ дает значение

$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN}) = 62.8$ ккал/моль. Для сравнения с полученными ранее данными [14] нами также была рассчитана гидридодонорная способность для серии гидридов бора: $\text{Li}[\text{BF}_3\text{H}]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN}) = 55.0$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BCl}_3\text{H}]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN}) = 70.8$ ккал/моль), $\text{Li}[\text{BH}_4]$ ($\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN}) = 65.9$ ккал/моль).

Следует отметить, что уравнение (6) вытекает из уравнения (5) при условии, что в ряду комплексов переходных металлов с бидентатными лигандами, рассмотренных в работе [6], изменение BDFE незначительно по сравнению с влиянием на гидридность окислительно-восстановительного потенциала $E_{1/2}(\text{M}^{n+}/(n-1)^+)$. Однако в пинцерных системах в *транс*-положении к гидриду обычно находятся сильные σ -доноры, что приводит к лабилизации гидридного лиганда, тем самым увеличивая значение BDFE [32]. Потому использование корреляции, представленной в уравнении (6), становится ненадежным. Действительно, расчет BDFE для комплекса **1** по уравнению

(5) с использованием значения $\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}$, полученного методом DFT, и потенциала восстановления, полу-

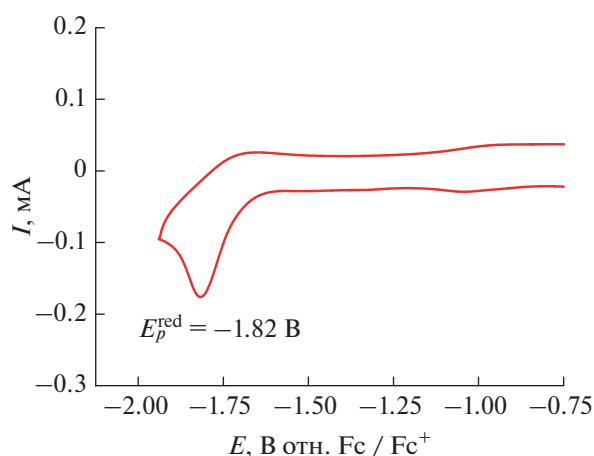


Рис. 2. ЦВА комплекса $[(\text{PNP})\text{Pd}(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М). Развертка потенциала от -0.75 до -1.90 В и далее до -0.75 В.

ченного из ЦВА на рис. 2, дает значение 78.8 ккал/моль при том, что авторы [6] допустили среднюю величину BDFE, равную 51 ккал/моль. Таким образом, более реалистичной оценкой гидридодонорной способности комплекса $(\text{PNP})\text{PdH}$

является значение $\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN}) = 62.8$ ккал/моль, полученное методом DFT. Соединения бора характеризуются близкими расчетными значениями

$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN})$: $[\text{BF}_3\text{H}]^-$ является чуть более сильным донором гидрид-иона, чем комплекс **1**, а $[\text{BH}_4]^-$ и аналогичный ему по величине

$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}(\text{MeCN})$ комплекс $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{H}]^-$ [14] — немного более слабыми. Таким образом, BF_3 и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ представляются перспективными кислотами Льюиса для исследования нековалентных взаимодействий и переноса гидрид-иона с участием $(\text{PNP})\text{PdH}$. Эти соединения недавно были успешно использованы нами при исследовании гидридности комплексов марганца $\text{L}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$ [33, 34].

Экспериментальное исследование взаимодействия $(\text{PNP})\text{PdH}$ с кислотами Льюиса

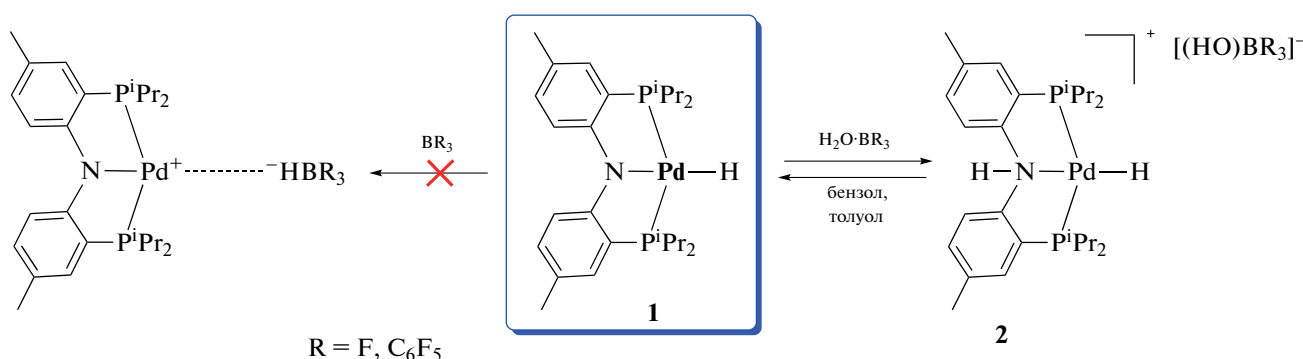
Для установления гидридных свойств $(\text{PNP})\text{PdH}$ нами исследовано взаимодействие гидрида палладия с кислотами Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в некоординирующих растворителях (бензол, толуол). Установлено, что в результате взаимодействия гидрида палладия с 1.1 экв $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в дейтеротолуоле в ИК-спектрах в области валентных колебаний связи $\text{Pd}-\text{H}$ появляется новая полоса ν_{PdH} при 1992 см^{-1} , смещенная в более высокочастотную область по сравнению с ее положением в спектре исходного гидрида **1** ($\nu_{\text{PdH}}(\text{PdH}) = 1923\text{ см}^{-1}$) (табл. 1, рис. 3), и полоса ν_{NH} в области 2800 см^{-1} .

Таблица 1. Основные ИК- и ЯМР-спектральные характеристики комплексов палладия(II) в толуоле- d_8

Комплекс	$\nu_{\text{PdH}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\delta_{\text{PdH}}, \text{м.д.}$	$\delta_{\text{NH}}, \text{м.д.}$	$\delta_{\text{P}}, \text{м.д.}$
(PNP)PdH	1923		–10.42		59.1
(PNP)PdH + HBF ₄ · Et ₂ O	1992	3140	–12.12	9.53	56.9
(PNP)PdH + BF ₃ · Et ₂ O	1992	3140	–12.16	9.41	56.6
(PNP)PdH + B(C ₆ F ₅) ₃	1988	3670	–11.95	11.27	56.4

В спектрах ЯМР ^1H в аналогичных условиях наблюдается смещение резонанса гидридного лиганда в сильное поле ($\delta_{\text{PdH}} = -12.16$ по сравнению с $\delta_{\text{PdH}}(\mathbf{1}) = -10.42$), а также появление нового слабого сигнала $\delta_{\text{H}} = 9.41$ (рис. 4). Указанные спектральные изменения аналогичны наблюдае-

мым при добавлении к комплексу $\mathbf{1}$ HBF₄ · Et₂O [20] и свидетельствуют о протонировании атома азота с образованием комплекса $\mathbf{2}$ (Схема 3). При взаимодействии гидрида палладия с эквимолярным количеством B(C₆F₅)₃ спектральные изменения аналогичны (табл. 1).

**Схема 3.**

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что источником протонов является остаточная вода (из растворителя и/или BF₃ · Et₂O/B(C₆F₅)₃), “активированная” за счет координации к кислоте Льюиса. Известно, что в системе BF₃–H₂O наблюдается сложное равновесие, приводящее к образованию различных кислотных соединений, таких как HBF₃OH, HBF₄, HBF₂(OH)₂ и даже HF [35]. Вероятно, образование $\mathbf{2}$ происходит за счет депротонирования молекул воды, координированных атомом кислорода к атому бора H₂O · BR₃, или HBR₃OH (R = F, C₆F₅), образующихся в результате гидролиза борных соединений при достаточно малом содержании воды. Анализ спектров ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ позволяет предположить образование [BF₃OH][−] ($\delta_{\text{B}} = -0.13$ [36]) и [B(C₆F₅)₃OH][−] ($\delta_{\text{B}} = -2.9$ м.д. [37]) в условиях реакции с комплексом $\mathbf{1}$.

Для подтверждения выдвинутого нами предположения было исследовано взаимодействие гидрида палладия с дейтерированной водой. Добавление 5 экв D₂O к раствору (PNP)PdH в C₆D₆ не приводит к какому-либо взаимодействию (рис. 5): по данным спектров ЯМР ^1H , ни протонирования атома азота пинцетного лиганда, ни обмена Pd–H

на дейтерий не наблюдается. Добавление же к этой смеси 1 экв BF₃ · Et₂O приводит к количественному расходованию гидрида палладия $\mathbf{1}$, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах ЯМР соответствующих сигналов $\delta_{\text{PdH}} = -10.31$ м.д. и $\delta_{\text{P}} = 59.1$ м.д. При этом в спектре ЯМР ^1H появляются сигналы, аналогичные наблюдаемым при взаимодействии комплекса $\mathbf{1}$ с BF₃ · Et₂O и HBF₄ · Et₂O и отнесенные к продукту протонирования по атому азота пинцетного лиганда: $\delta_{\text{PdH}} = -12.07$ м.д. и $\delta_{\text{NH}} = 9.54$ м.д. (рис. 5). Интегрирование этих сигналов относительно сигналов ароматического кольца лиганда ($\delta_{\text{H}} = 7.64$ м.д.) показывает, что в данных условиях 90% комплекса протонировано именно D⁺, что говорит о взаимодействии с D₂O. Также 40% Pd–H в процессе реакции обменивается на дейтерид, что подтверждается как интегрированием гидридного резонанса в спектре ЯМР ^1H (0.6 : 2.0 для $\delta_{\text{H}} = 7.64$ м.д.), так и наличием в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ двух близко расположенных синглетов ($\delta_{\text{P}} = 56.8$ и 56.7 м.д.) в соотношении 0.6 : 0.4, которые относятся к комплексам гидрида и дейтерида палладия соответственно (рис. 5).

Таким образом, показано, что реакция комплекса $\mathbf{1}$ с борсодержащими кислотами Льюиса

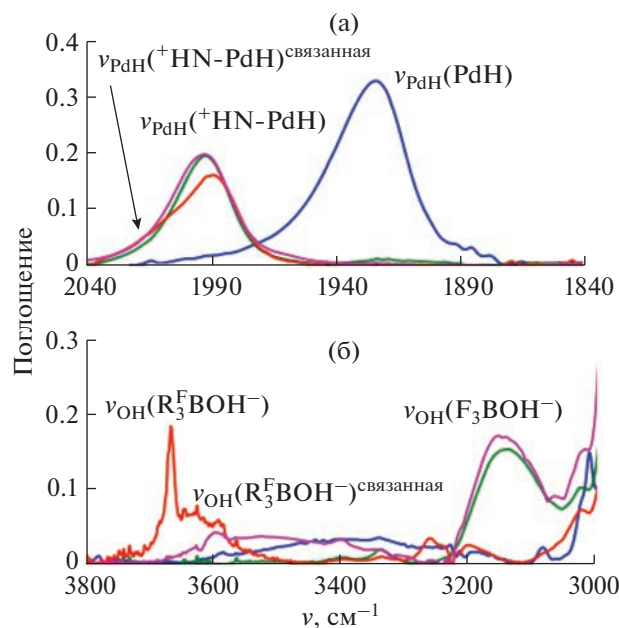


Рис. 3. ИК-спектры в области валентных колебаний ν_{PdH} (а) и ν_{OH} (б) (PNP)PdH ($c = 0.02$ М, синий) и при взаимодействии с 1.1 экв $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (розовый) и кислот Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (зеленый) и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (красный); 295 К, толуол- d_8 , $l = 0.1$ см.

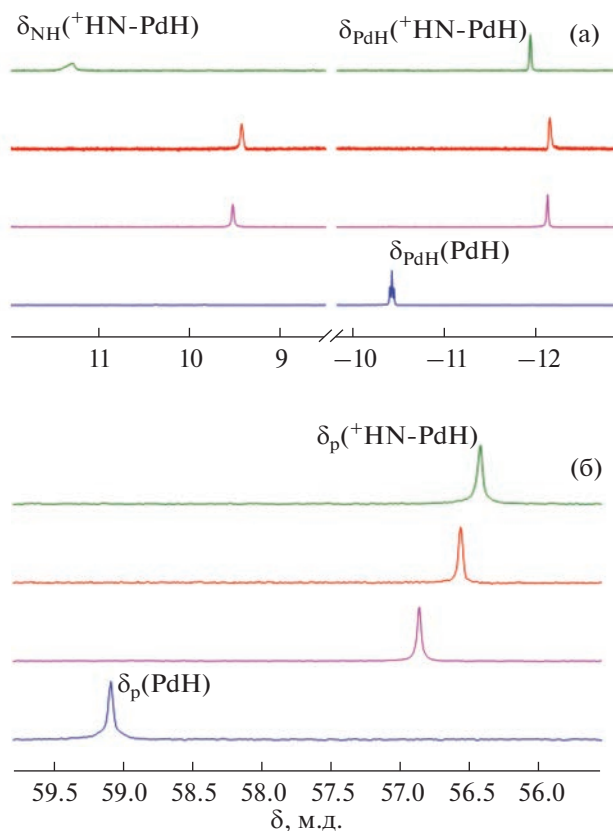


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H (а) и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (б) (PNP)PdH ($c = 0.02$ М, синий) и при взаимодействии с 1.1 экв $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (розовый) и кислот Льюиса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (зеленый) и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (красный); 295 К, толуол- d_8 .

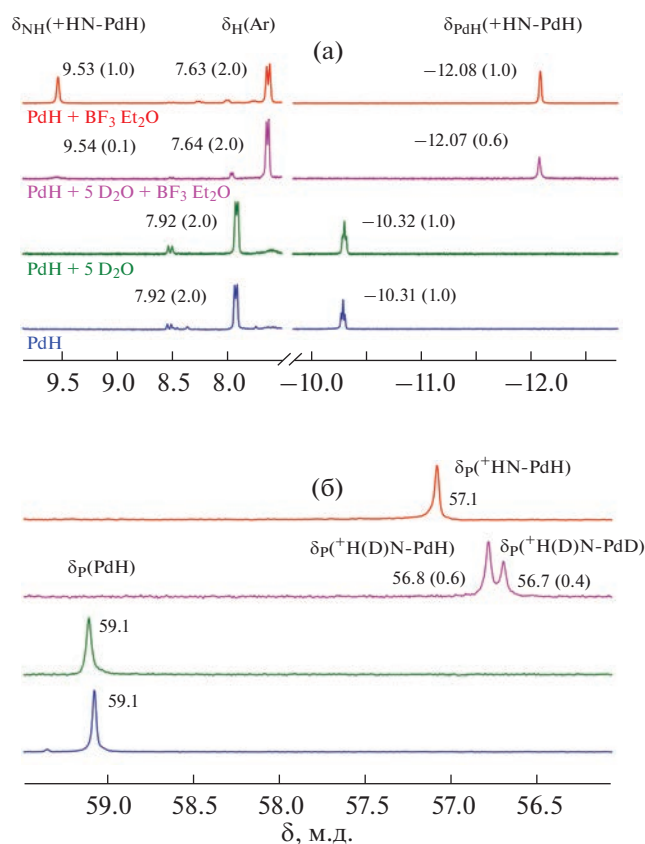


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H (а) и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (б) комплекса (PNP)PdH (**1**; $c = 0.04$ М, синий), **1** в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($c = 0.04$ М, красный) или D_2O ($c = 0.2$ М, зеленый) и их трехкомпонентной смеси (розовый); C_6D_6 , 295 К. Указаны положения сигналов (хим. сдвиги, м.д.) и значения интегралов (в скобках).

неожиданно приводит к протонированию атома азота пинцетного лиганда, а не к взаимодействию с гидридным лигандом. Вероятной причиной является большая основность/протоноакцепторная способность атома азота по сравнению с PdH. Действительно, данные DFT-расчетов показывают, что величины сродства к протону (РА, энтальпия присоединения протона $-\Delta H_{298.15}$ К для реакции $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$, где В — основание) различаются для N и PdH (табл. 2). При этом рассчитанное в газовой фазе [38] сродство к протону атома азота оказывается на уровне других гидридов переходных металлов [39], в то время как РА(PdH) — существенно ниже. Расчет сродства к протону с учетом растворителя (MeCN) дает более высокие значения РА и уменьшает разницу в характеристиках двух центров (табл. 2). В литературе описаны и различные корреляции сродства к протону органических оснований и $\text{p}K_a$ их сопряженных кислот в растворе [40–42]. Применение этих подходов для оценки кислотности $[(\text{PN}(\text{H})\text{P})\text{PdH}]^+$ и $[(\text{PNP})\text{Pd}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ дает сильно различающиеся

Таблица 2. Сродство к протону (РА, ккал/моль)^a атома азота (N–Pd) и гидридного лиганда (Pd–H) комплекса (PNP)PdH (**1**) и оценочные величины констант кислотности (pK_a) соответствующих протонированных форм [(PN(H)P)PdH]⁺ и [(PNP)Pd(η²-H₂)]⁺

Параметр	N–Pd	Pd–H	N–Pd	Pd–H
РА	253.6 ^b	236.8 ^b	279.1 ^c	269.5 ^c
pK _a (H ₂ O) ^d	20.8	11.5		
pK _a (MeCN) ^e	32.0	19.8		
pK _a (MeCN) ^f			18.4	13.8

^a Сродство к протону (РА) рассчитано как энтальпия присоединения протона в газе $-\Delta H_{298.15\text{ К}}$ для реакции $B + H^+ \rightarrow BH^+$, где В – основание.

^b Данные DFT-расчета в газовой фазе из работы [38].

^c DFT-расчет в MeCN в настоящей работе.

^d Оценка с использованием корреляции pK_a(H₂O)–РА(газ) из работы [40].

^e Оценка с использованием корреляции pK_a(MeCN)–pK_a(H₂O) из работы [21].

^f Оценка с использованием корреляции РА(MeCN)–pK_a(MeCN) из работы [41].

значения pK_a, которые тем не менее объясняют протонирование (PNP)PdH (**1**) слабыми кислотами именно по атому азота. При этом [(PNP)Pd(η²-H₂)]⁺ является более сильной кислотой и может участвовать в качестве интермедиата/кинетического продукта в процессах активации H₂ или депротонирования [(PN(H)P)PdH]⁺. В случае реакции с кислотами Льюиса для BF₃, чья рассчитанная гидридодонорная способность

$\Delta G_{H^-}^\circ$ (MeCN) несколько выше, чем **1**, можно было ожидать образования нековалентно связанного комплекса PdH...BF₃. Для более сильной кислоты Льюиса B(C₆F₅)₃ также не наблюдается ожидаемой реакции переноса гидрид-иона. В обоих случаях происходит протонирование активированной водой (R₃B · OH₂), которое, по-видимому, энергетически более выгодно, чем отрыв гидрида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присоединение бис(арилфосфин)амида к атому Pd(II) с образованием пинцетного комплекса приводит к повышению основности атома азота по сравнению с диариламинами (например, Ph₂NH и Ph₂MeN) и обуславливает парадоксальную реакционную способность гидридного комплекса (PNP)PdH. Результаты эксперимента и квантово-химических расчетов показывают, что более высокое сродство к протону атома азота по сравнению с гидридным лигандом является движущей силой его протонирования различными кислотами, включая не только фторированные спирты, но и примеси воды в присутствии кислот Льюиса BF₃ и B(C₆F₅)₃. Трансвлияние атома азота повышает энергию связи Pd–H, для которой получены достаточно высокие значения как гомолитического (BDFE), так и гетеролитического разрыва ($\Delta G_{H^-}^\circ$). Это объясняет невозможность

применения описанных в литературе методов оценки гидридности на основе потенциалов электрохимического восстановления. Однако такая высокая основность атома азота и энергия связи Pd–H в комплексе (PNP)PdH делают его многообещающим прекурсором для получения в условиях окисления стабильного аминил-радикального гидридного комплекса, потенциально обладающего высокой реакционной способностью в радикальных реакциях. В настоящее время нашей командой продолжают исследования, направленные на изучение электроокислительного поведения комплекса (PNP)PdH.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Электрохимическое исследование проведено в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ НШ-4078.2022.1.3. Масс-спектрометрические исследования выполнены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Спектральные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-00302).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6621. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
2. Werkmeister S., Neumann J., Junge K. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 12226. <https://doi.org/10.1002/chem.201500937>

3. *Pospech J., Fleischer I., Franke R. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 2852.
<https://doi.org/10.1002/anie.201208330>
4. *Dutta A., Appel A.M., Shaw W.J.* // *Nature Rev. Chem.* 2018. V. 2. P. 244.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0032-8>
5. *DuBois D.L.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 3935.
<https://doi.org/10.1021/ic4026969>
6. *Waldie K.M., Ostericher A.L., Reineke M.H. et al.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 1313.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03396>
7. *Stanbury M., Compain J.-D., Chardon-Noblat S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 361. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.014>
8. *Sordakis K., Tang C., Vogt L.K. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 372.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>
9. *Francke R., Schille B., Roemelt M.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 4631.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00459>
10. *Buss J.A., VanderVelde D.G., Agapie T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 10121.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b05874>
11. *Artz J., Müller T.E., Thenert K. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 434.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
12. *Filippov O.A., Golub I.E., Osipova E.S. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. P. 2428.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0758-5>
13. *Wiedner E.S., Chambers M.B., Pitman C.L. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 8655.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00168>
14. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 865. P. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.03.020>
15. *Khusnutdinova J.R., Milstein D.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 12236.
<https://doi.org/10.1002/anie.201503873>
16. *Gunanathan C., Milstein D.* // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. P. 588.
<https://doi.org/10.1021/ar2000265>
17. *Cohen S., Bilyachenko A.N., Gelman D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. P. 3203.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201801486>
18. *Yang W., Filonenko G.A., Pidko E.A.* // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 1757.
<https://doi.org/10.1039/D2CC05625A>
19. *Fan L., Foxman B.M., Ozerov O.V.* // *Organometallics.* 2004. V. 23. P. 326.
<https://doi.org/10.1021/om034151x>
20. *Kirkina V.A., Kulikova V.A., Gutsul E.I. et al.* // *Inorganics.* 2023. V. 11. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11050212>
21. *Tshepelevitsh S., Kütt A., Lõkov M. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. V. 2019. P. 6735.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900956>
22. *Raamat E., Kaupmees K., Ovsjannikov G. et al.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2013. V. 26. P. 162.
<https://doi.org/10.1002/poc.2946>
23. *Kuejtt A., Leito I., Kaljurand I. et al.* // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. P. 2829.
<https://doi.org/10.1021/jo0600031y>
24. *Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 8545.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00091>
25. *Golub I.E., Filippov O.A., Kulikova V.A. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 2920.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122920>
26. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1639.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
28. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
29. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
30. *Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al.* // *Theor. Chim. Acta* 1990. V. 77. P. 123.
<https://doi.org/10.1007/bf01114537>
31. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 6378.
<https://doi.org/10.1021/jp810292n>
32. *Alig L., Fritz M., Schneider S.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 2681.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00555>
33. *Osipova E.S., Kovalenko S.A., Gulyaeva E.S. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 3368.
<https://doi.org/10.3390/molecules28083368>
34. *Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Kireev N.V. et al.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. P. 5017.
<https://doi.org/10.1039/D2CC00999D>
35. *Wamser C.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 409.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a134>
36. *Zhou J., Little E.D., Gabbai F.P.* // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 10154.
<https://doi.org/10.1039/D1CC04105C>
37. *Longobardi L.E., Mahdi T., Stephan D.W.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 7114.
<https://doi.org/10.1039/C5DT00921A>
38. *Gregor L.C., Chen C.-H., Fafard C.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 3195.
<https://doi.org/10.1039/B925265G>
39. *Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S.* // *ARKIVOC.* 2008. V. iv. P. 120.
<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.413>
40. *Pankratov A.N., Shchavlev A.E.* // *J. Analyt. Chem.* 2001. V. 56. P. 123.
<https://doi.org/10.1023/A:1009438517429>
41. *Kovačević B., Maksić Z.B.* // *Org. Lett.* 2001. V. 3. P. 1523.
<https://doi.org/10.1021/ol0158415>
42. *Glasovac Z., Kovačević B.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 10576.
<https://doi.org/10.3390/ijms23181057>

УДК 546.271

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II) С ИЗОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ ОКТАДЕКАГИДРОЭЙКОЗАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2023 г. В. В. Авдеева^а, *, А. С. Кубасов^а, А. В. Голубев^а,
С. Е. Никифорова^а, Е. А. Малинина^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Синтезированы координационные соединения $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$, содержащие изомерные формы макрополиэдрического кластера $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$. Комплекс $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ получен взаимодействием соли кластерного аниона бора с хлоридом кобальта(II) в диметилформамиде, комплекс $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]$ — при перекристаллизации $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ из воды в ходе самопроизвольной изомеризации макрополиэдрического кластера. Строение координационных соединений установлено методами ИК- и ^1H , ^{11}B ЯМР-спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, УФ-облучение, изомеризация, октадекагидроэйкозаборатный анион

DOI: 10.31857/S0044457X2360086X, EDN: WKBGSE

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что октадекагидроэйкозаборатный анион $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ может существовать в нескольких формах: *транс*, *изо*, *цис* и *фац*. Димерный макрополиэдрический кластер $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ образуется в ходе мягкого окисления *клозо*-декаборатного аниона $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ под действием окислителей (солей железа(III), церия(IV)) [1–4] или при его электрохимическом окислении [5], анион $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ — в ходе перегруппировки Хотторна [6] при облучении раствора *транс*-изомера в ацетонитриле УФ-светом [7–9] или при протекании фотоизомеризации в кристаллах комплексных соединений и солей [10–13]. Изомер $[\text{цис-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ образуется при окислении предварительно восстановленного $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ солями железа(III) [14]. Одним из способов получения аниона $[\text{фац-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ является изомеризация $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в безводной HF [14]. Строение всех известных на настоящий момент изомерных форм аниона $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ представлено на рис. 1.

Анионы $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ использовали в качестве лигандов в реакциях комплексообразования ряда металлов. Установлено, что в присутствии органических растворителей кластерные анионы бора играют роль внутри-

сферных лигандов при образовании комплексных соединений серебра(I) и свинца(II) [10, 13], тогда как в комплексах железа(II), кобальта(II), никеля(II), марганца(II), меди(II) и золота(III) макрополиэдрические бороводородные кластеры играют роль противоионов, стабилизируя катионные комплексы перечисленных металлов с органическими лигандами [15–17].

Авторы [2] обнаружили возможность протекания обратимой изомеризации между формами $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ бороводородного аниона: под действием УФ-облучения протекает изомеризация $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, при нагревании протекает обратная реакция $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$. Нами обнаружена возможность самопроизвольной изомеризации $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ без УФ-облучения, которая протекает в реакционных растворах комплексов серебра(I) [10] и кобальта(II) [15] в присутствии органических лигандов (Ph_3P и Phen соответственно).

В настоящей работе изучена реакция комплексообразования кобальта(II) в присутствии аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в диметилформамиде, выделен комплекс $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ и изучена его самопроизвольная изомеризация при перекри-

сталлизации в воде с образованием $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. В работе использовали ацетонитрил (для ВЭЖХ), ДМФА (для ВЭЖХ) и безводный CoCl_2 (97%) производства Sigma-Aldrich. Соединение $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]$ получали из декаборана-14 по методике [18], $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ — окислением водного раствора $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]$ под действием FeCl_3 по методике [1].

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ (1). Раствор CoCl_2 (0.4 ммоль) в ДМФА добавляли к раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ (0.4 ммоль) в ДМФА (10 мл). Наблюдали постепенное образование кристаллов **1** розового цвета. Через 24 ч кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 67%.

	С	Н	Н	В	Со
Найдено, %:	29.48;	8.21;	11.53;	29.4;	8.07.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_6\text{B}_{20}\text{Co}$					
рассчитано, %:	29.54;	8.26;	11.48;	29.54;	8.05.

ИК-спектр (NaCl , см^{-1}): $\nu(\text{ВН})$ 2555, 2518; $\nu(\text{СО})$ 1664. $^{11}\text{В}$ ЯМР-спектр ($\text{DMF-}d_7$, δ , м.д.): 31.74 (2В, d; В_{ap}); 17.41 (2В, s, В_2 , $\text{В}_2'$); -5.54 (2В, d; В_{eq}); -10.99 (4В, d, В_{eq}); -14.49 (4В, d, В_{eq}); -17.99 (4В, d, В_{eq}); -24.26 (2В, d, В_{ap}).

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]$ (2). Кристаллы **1** (0.2 ммоль) растворяли в воде (10 мл). Наблюдали образование раствора фиолетово-розового цвета. Через 3–4 сут наблюдали образование кристаллов **2** розового цвета, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 48%.

	С	Н	Н	В	Со
Найдено, %:	29.45;	8.19;	11.47;	29.5;	8.02.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_6\text{B}_{20}\text{Co}$					
рассчитано, %:	29.54;	8.26;	11.48;	29.54;	8.05.

ИК-спектр (NaCl , см^{-1}): $\nu(\text{ВН})$ 2532, 2497; $\nu(\text{ВНВ})$ 1770; $\nu(\text{СО})$ 1656. $^{11}\text{В}$ ЯМР-спектр (δ , м.д.): -1.45 (4В, d); -23.83 (8В, d); -25.80 (4В, d); -26.92 (4В, d).

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Содержание бора и металла определяли методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”, Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl , область 4000–400 см^{-1} , разрешение 1 см^{-1} .

Спектры $^{11}\text{В}$ ЯМР растворов исследуемых веществ в $\text{DMF-}d_6$ записывали на ЯМР-спектрометре Bruker DPX-300 на частоте 96.32 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трехфтористого бора.

РСА. Набор дифракционных отражений для кристаллов **1** и **2** получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω – ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT, применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [19]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [20]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [21].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2159666 (**1**) и 2237249 (**2**)).

Расчеты методом DFT. Полная оптимизация геометрии анионов $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ выполнена на уровне теории B97-3c/6-311++G(d, p) с помощью пакета программ Orca 5.0.3 [22, 23]. Во время процедуры оптимизации геометрии операции симметрии не применяли ни для одной из структур модели. Матрицы Гессе были рассчитаны численно для всех оптимизированных модельных структур, чтобы доказать расположение правильных минимумов на поверхностях потенциальной энергии (без мнимых частот для всех расчетов). Эффекты растворителя учитывали с помощью проводниковой модели поляризуемого континуума (conductor-like polarizable continuum model, CPCM (Water)). Визуализацию рассчитанных ИК-спектров проводили с помощью ChemCraft [24].

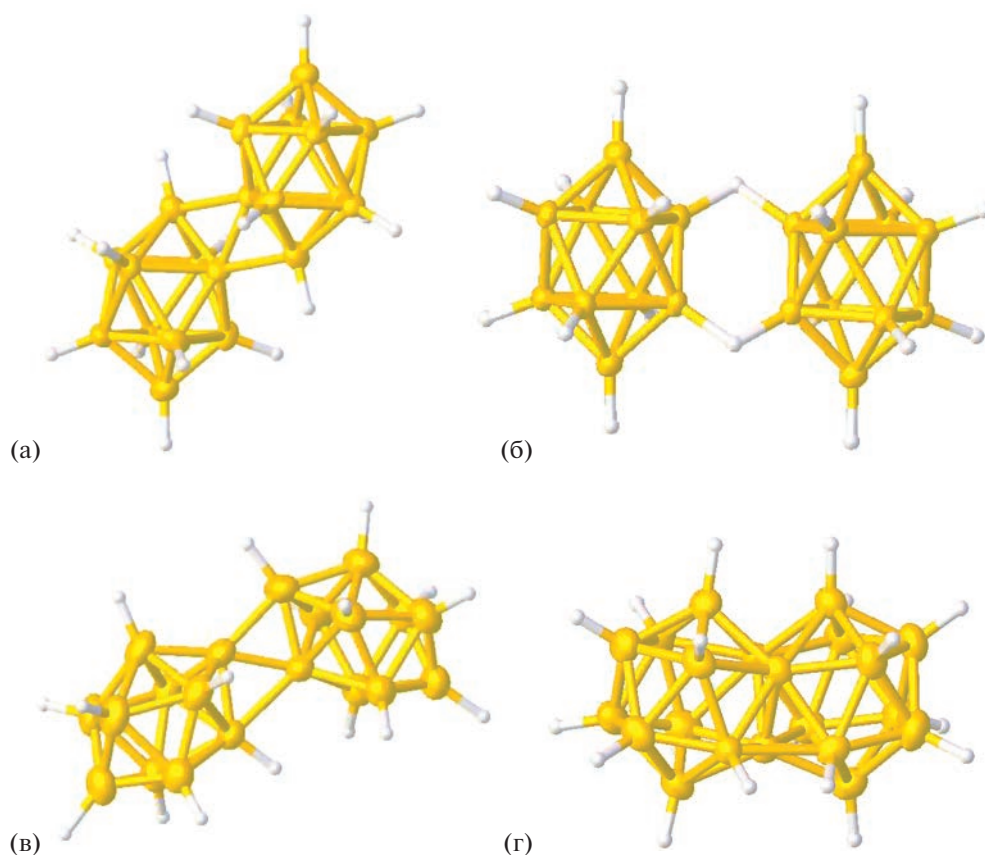


Рис. 1. Строение изомерных форм аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$: *транс*- (а), *изо*- (б), *цис*- (в) и *фац*-изомеры (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучен процесс комплексообразования кобальта(II) в ДМФА в присутствии аниона $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$. Установлено, что при добавле-

нии $CoCl_2$ к раствору соли $(Et_3NH)_2[транс-B_{20}H_{18}]$ в ДМФА образуется комплекс $[Co(DMF)_6][транс-B_{20}H_{18}]$ (**1**):

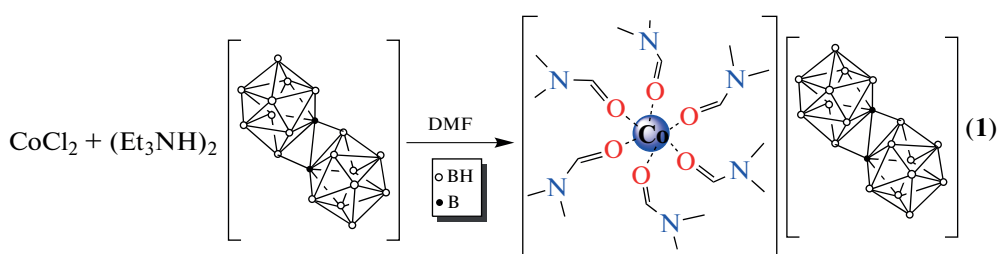


Схема 1. Синтез соединения $[Co(DMF)_6][транс-B_{20}H_{18}]$ (**1**).

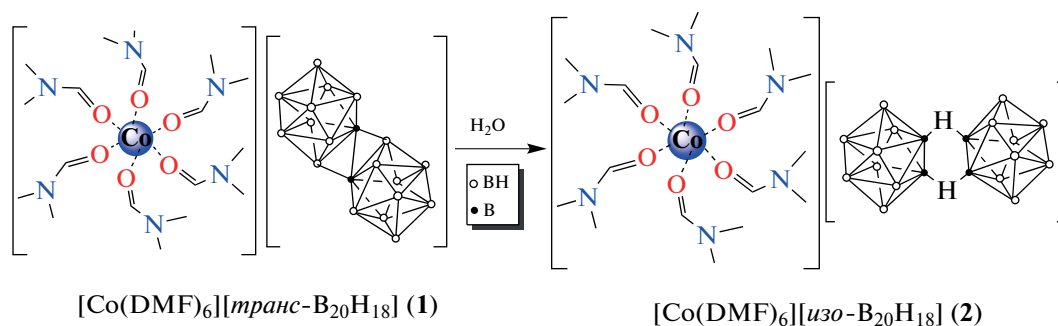
Соединение **1** легко растворяется в воде, это происходит, вероятно, за счет обмена лигандами в координационной сфере металла-комплексообразователя. Молекулы ДМФА постепенно заменяются на молекулы воды, что приводит к растворению соединения по механизму, подробно описанному ранее для системы $[Ni(solvent)_6][B_{10}H_{10}] \leftrightarrow [Ni(solvent')_6][B_{10}H_{10}]$ [25]. Тем не менее в качестве конечного продукта из реакционного раствора вы-

падает соединение, содержащее исходный катионный комплекс $[Co(DMF)_6]^{2+}$, что говорит о меньшей растворимости соли с данным катионом по сравнению с $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

При перекристаллизации соединения **1** в воде из реакционного раствора образуются кристаллы $[Co(DMF)_6][изо-B_{20}H_{18}]$ (**2**), содержащие *транс*-изомер макрополиэдрического аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и тот же катионный комплекс кобальта:

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$C_{18}H_{60}B_{20}CoN_6O_6$	$C_{18}H_{60}B_{20}CoN_6O_6$
M	731.85	731.85
T , К	150.0	100.00
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	9.33(2)	9.670(4)
b , Å	10.410(18)	10.282(3)
c , Å	10.98(2)	11.010(5)
α , град	99.44(6)	98.031(16)
β , град	95.99(8)	97.164(17)
γ , град	104.09(5)	104.332(9)
V , Å ³	1008(4)	1035.6(7)
Z	1	1
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.205	1.173
μ , мм ⁻¹	0.466	0.454
$F(000)$	385.0	385.0
Излучение, нм	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$)	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$)
Интервал углов 2θ , град	4.114–49.998	3.788–63.056
Интервалы индексов	$-11 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 13$
Отражений собрано	5350	12037
Число независимых отражений	3444 [$R_{\text{int}} = 0.0391$, $R_{\text{sigma}} = 0.0929$]	6606 [$R_{\text{int}} = 0.0353$, $R_{\text{sigma}} = 0.0753$]
GOOF по F^2	1.078	1.035
R_1 , wR_2 по N_0	$R_1 = 0.0917$, $wR_2 = 0.2170$	$R_1 = 0.0545$, $wR_2 = 0.1166$
R_1 , wR_2 по N	$R_1 = 0.1164$, $wR_2 = 0.2307$	$R_1 = 0.0893$, $wR_2 = 0.1307$

**Схема 2.** Синтез соединения $[Co(DMF)_6][\text{изо-}B_{20}H_{18}]$ (**2**).

В спектре ЯМР ^{11}B соединения **1** присутствуют семь сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 1. В отсутствие ши-

рокопослоного подавления спин-спинового взаимодействия сигнал при 17 м.д. остается синглетным, это соответствует положению В(2) в кластере.

В спектре ЯМР ^{11}B соединения **2** имеется четыре сигнала с соотношением интегральных интенсивностей $1 : 2 : 1 : 1$, сигнал в слабом поле соответствует апикальным атомам бора, группа сигналов в сильном поле — экваториальным. Результаты ^{11}B ЯМР-спектроскопии коррелируют с данными для других солей и комплексов анионов $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ [15, 17, 26].

В ИК-спектрах комплексов **1** и **2** наблюдается интенсивная полоса поглощения в области $2550\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям $\nu(\text{ВН})$ аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$. О присутствии координированных молекул ДМФА свидетельствует наличие интенсивной полосы $\nu(\text{C=O})$ с максимумом при $\sim 1660\text{ см}^{-1}$. Полоса колебаний $\nu(\text{ВНВ})$ мостиковых атомов Н наблюдается в спектре соединения **2** при $\sim 1770\text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

Полученные результаты коррелируют с данными, известными из литературы. Как указывалось выше, самопроизвольная изомеризация $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ обнаружена в растворах ДМФА, содержащих комплекс серебра с Ph_3P [10] и комплекс кобальта(II) с Phen [15]. Можно было предположить, что наблюдаемая трансформация транс-формы $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в изо-форму протекает под воздействием ультрафиолетового излучения дневного света. Это кажется логичным, однако ранее в [15] мы выдерживали реакционную смесь, содержащую $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ в ДМФА, в темноте и наблюдали частичную изомеризацию $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$. В свою очередь, в работе [26] раствор соли $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}\}_2[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]$ в ДМФА выдерживали в течение трех недель на воздухе при комнатной температуре при дневном свете; пиков, соответствующих изо-изомеру , в спектрах ЯМР ^{11}B обнаружено не было. Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие металла-комплексобразователя в реакционной системе инициирует изомеризацию $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, которая протекает и в органических растворителях, и в воде.

Кристаллы комплексов **1** и **2** построены из комплексных катионов $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ или $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ соответственно (рис. 3). Триклинные элементарные ячейки комплексов (пр. гр. $\bar{P}1$) имеют очень близкие параметры и содержат половину катиона и половину аниона, которые расположены в центрах инверсии. В окружение атомов $\text{Co}(\text{II})$ входят шесть атомов кислорода шести молекул ДМФА. Октаэдры атомов металла слегка искажены. Длины связей Co—O лежат в пределах $2.050\text{--}2.074\text{ \AA}$ в комплексе **1** и $2.0734(14)\text{--}2.1025(15)\text{ \AA}$ в комплексе **2**. Валентные углы OCoO лежат в пределах $87.6^\circ\text{--}92.4^\circ$ и $87.55(5)^\circ\text{--}92.46(5)^\circ$ соответственно.

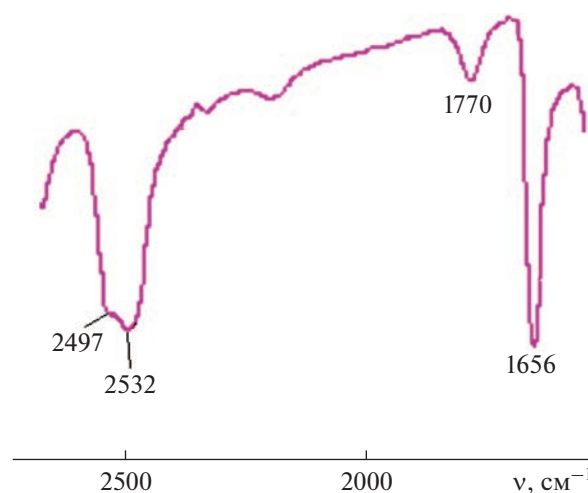


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра комплекса **2**.

Строение комплексного катиона соответствует ранее описанным примерам [27–32].

Средние длины связи В—В для апикальных атомов бора составляют $1.713\text{ \AA}$ для аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в комплексе **1** и $1.704\text{ \AA}$ для $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в комплексе **2**, средние длины связи В—В для экваториальных атомов бора равны 1.797 и $1.820\text{ \AA}$ соответственно, что характерно для аниона $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Экзополлиэдрические связи $\text{В}(1)\text{—В}(2)^1$ и $\text{В}(2)\text{—В}(2)^1$ ($11 - x, 1 - y, -z$) в анионе $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ составляют 1.965 и $1.682\text{ \AA}$. Расстояние $\text{В}(2)\text{—В}(6)^1$ в анионах $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ комплекса **2** равно $2.053(3)\text{ \AA}$, что соответствует литературным данным для этих анионов [10, 33, 34].

Ячейки комплексов **1** и **2** практически изоструктурны: наибольшее отклонение по длинам ребер составляет 3.5% , по углам — не более 1.4% , в то время как объем ячеек отличается всего на $26\text{ \AA}^3$ (2.5%). Таким образом, в обоих комплексах формируются катионно-анионные слои, параллельные плоскости ab , анионы укладываются в стопки один над другим параллельно оси a (рис. 4). Помимо электростатических взаимодействий катионы с анионами связаны сетью слабых взаимодействий $\text{ВН}\cdots\text{Н}(\text{C})$, наиболее короткие контакты $\text{Н}\cdots\text{Н}$ составляют $2.474(4)\text{ \AA}$, контакты $\text{СН}\cdots\text{В}$ — $2.895(9)\text{ \AA}$ в комплексе **1**, $2.2766(6)$ и $2.812(3)\text{ \AA}$ в комплексе **2**.

Для подтверждения анализа ИК-спектров анионов $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ выполнены DFT-расчеты нерезонансных колебательных спектров, которые состоят из фундаментальных переходов. Полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными. На рис. 5 представлены расчетные ИК-спектры обоих анионов. Валентные колебания В—Н в спектрах данных анионов лежат в диапазоне $2600\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, мости-

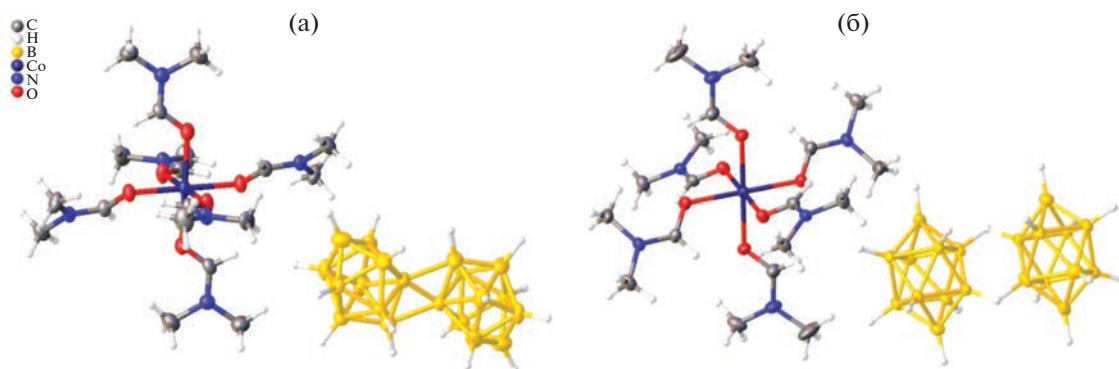


Рис. 3. Общий вид катионов и анионов в структурах соединений **1** (а) и **2** (б).

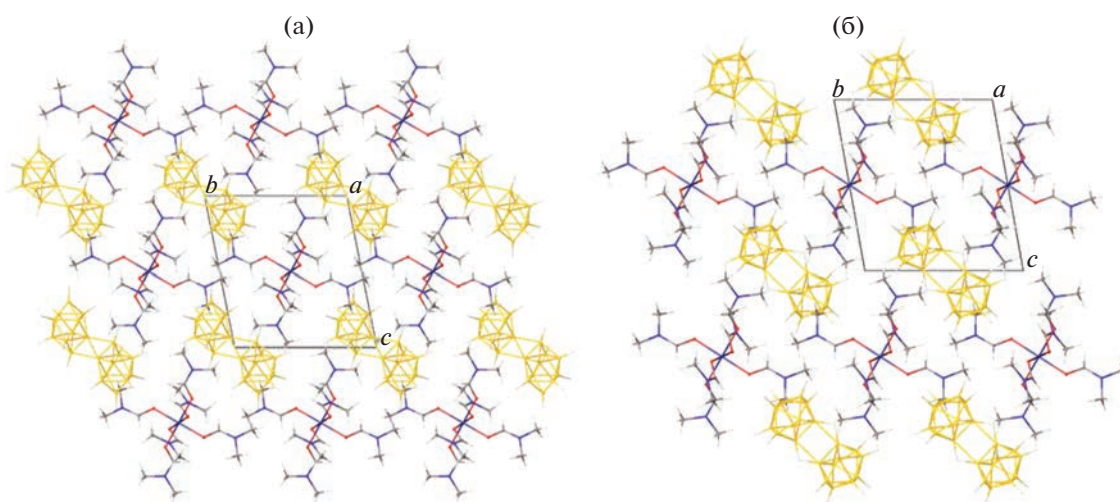


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединений **1** (а) и **2** (б).

ковые колебания В—Н аниона $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ находятся при 1867 см^{-1} . Данные отличия расчетных значений от экспериментальных ($\sim 100\text{ см}^{-1}$) связаны с точечным расчетом одной молекулы аниона, тогда как в молекулярных структурах имеется большое число межмолекулярных взаимодействий, которые вносят существенный вклад в колебательные спектры соединений. Отметим, что в литературе сообщается о сравнении экспериментальных данных ИК-спектров с расчетными для различных вариантов борных кластеров [35–38], однако примеров с наличием мостикового атома водорода в борном кластере немного. Например, при расчете аниона $[B_3H_8]^-$ и комплекса $[Mg(B_3H_8)_2(THF)_2]$ [39] величина смещения длины волны в область меньших или больших частот сильно различается для разных методов расчета (для двух наиболее интенсивных полос, характерных для мостиковых колебаний В—Н групп В—Н—В (2260 см^{-1}) и Mg—Н—В (2373 см^{-1}), соответствующие

расчетные величины колеблются в пределах $268\text{--}148$ и $257\text{--}145\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Рассчитанные энергии Гиббса (ΔG) для анионов $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ составляют -507.92383 и $-507.90673 E_h$. Разница в энергии между этими величинами может служить доказательством относительной стабильности изомерных борных кластеров, и можно сделать вывод о большей стабильности *транс*-изомера по сравнению с *изо*-изомером. Эти значения согласуются с работой [6], посвященной изучению перехода аниона из *транс*-положения в *изо*-положение.

Полученные соединения можно применять в качестве прекурсоров для низкотемпературного синтеза боридов металлов [40–43]. Данное направление в материаловедении основано на использовании в качестве прекурсоров комплексных соединений $[ML_6][B_nH_n]$ ($n = 10, 12$; $M = Co, Ni$) с кластерными анионами бора и органическими лигандами L, которые играют роль органического топлива. Диметилформамид является од-

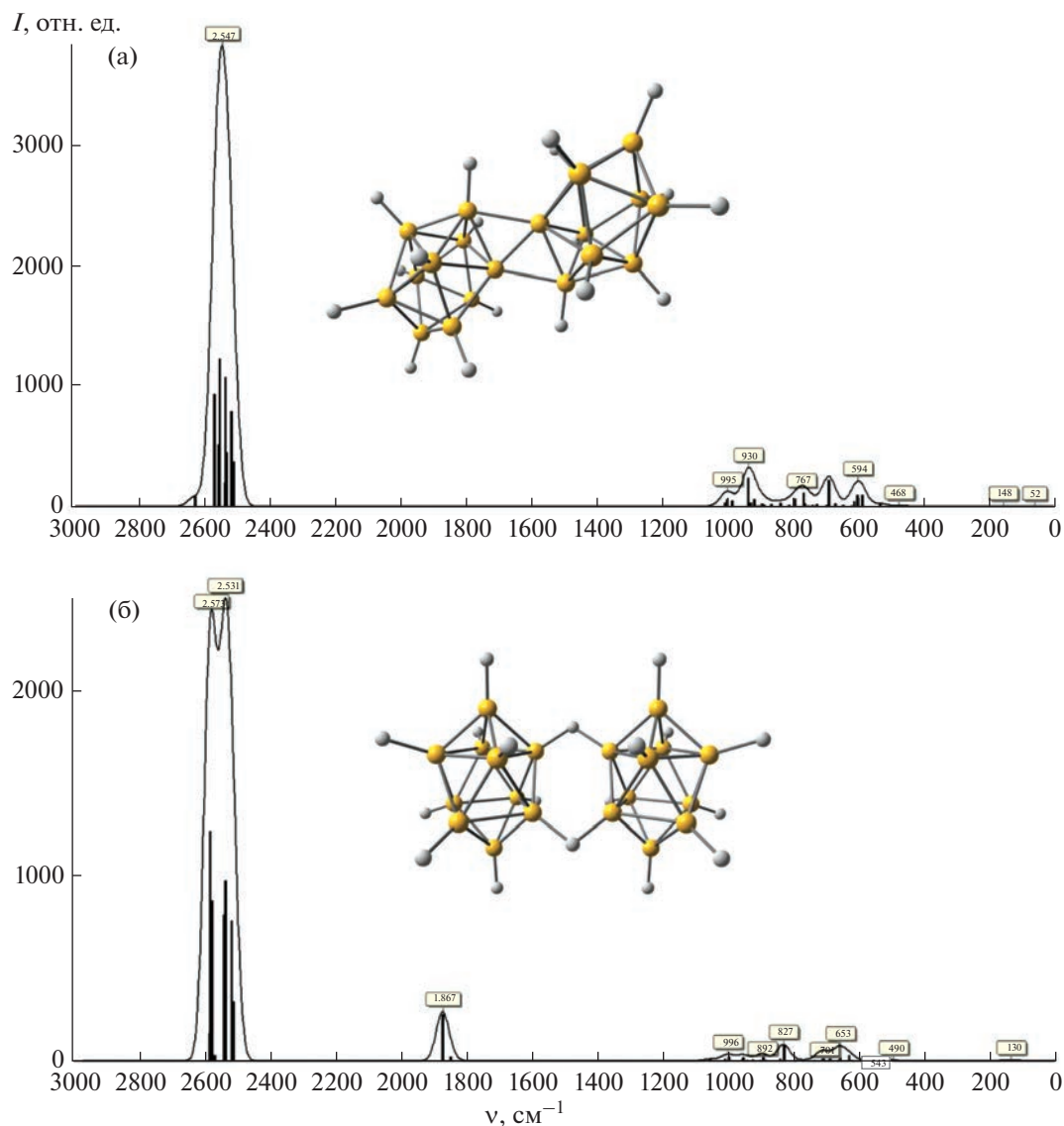


Рис. 5. Теоретические ИК-спектры анионов $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (а) и $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (б).

ним из перспективных веществ, которые можно использовать в качестве топлива [44]; удельная теплота его сгорания (29.652 МДж/кг) значительно выше, чем, например, мочевины (9.134 МДж/кг), которую часто используют в SCS-процессах. Энергоемкость самих кластерных анионов бора позволяет снижать температуру синтеза боридов, что облегчает процесс синтеза и снижает энергозатраты. В частности, установлено, что отжиг $[Co(DMF)_6][An]$ ($An = [B_{12}H_{12}]$, $[B_{20}H_{18}]$) при $900^\circ C$ в течение 2 ч приводит к формированию нанокристаллического борида кобальта на бор-нидريدной матрице, так как продукт отжига представляет собой двухфазную смесь [40]. Согласно данным РФА, на дифрактограмме присутствуют рефлексы, соответствующие нитриду бора BN в гексагональной модификации, а также монобориду кобальта CoB.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучен процесс комплексообразования хлорида кобальта(II) в ДМФА в присутствии аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$, выделено координационное соединение $[Co(DMF)_6][trans-B_{20}H_{18}]$. Полученное соединение растворяется в воде, что приводит к самопроизвольной изомеризации димерного бороводородного кластера и образованию изомерного соединения $[Co(DMF)_6][iso-B_{20}H_{18}]$. Строение соединений установлено методами РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chamberland B.L., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1450.
<https://doi.org/10.1021/ic50020a025>
2. Hawthorne M.F., Pilling R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3873.
<https://doi.org/10.1021/ja00968a044>
3. Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // Chem. Commun. 2002. P. 547.
<https://doi.org/10.1039/B110076A>
4. Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760.
<https://doi.org/10.1021/ic50137a046>
5. Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 295.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
6. Francés-Monerris A., Holub J., Roca-Sanjuán D. et al. // Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 6202.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02290>
7. Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1962. V. 48. P. 729.
8. Hawthorne M.F., Pilling R.L., Stokely P.F., Garrett P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3704.
9. Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1868.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980803\)37:13/14<1868::AID-ANGE1868>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980803)37:13/14<1868::AID-ANGE1868>3.0.CO;2-Z)
10. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 16819.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
11. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 692.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619050020>
12. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335.
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
13. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. P. 8870.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00859J>
14. Bernhardt E., Brauer D.J., Finze M., Willner H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 2927.
15. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080022>
16. Il'inchik E.A., Polyanskaya T.M., Drozdova M.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. P. 1545.
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0464-y>
17. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115740.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>
18. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
19. APEX2 (V. 2009, 5-1), SAINT (V7.60A), SADABS (2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008-2009.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
22. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
23. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/wcms.81>
24. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 648. <https://www.chemcraftprog.com>
25. Авдеева В.В., Кубасов А.С., Хукифорова С.Е. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 6. С. 1.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22600576>
26. Avdeeva V.V., Privalov V.I., Kubasov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 555. P. 121564.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121564>
27. Uflyand I.E., Tkachev V.V., Zhinzhiro V.A., Dzhardimalieva G.I. // J. Coord. Chem. 2021. V. 74. P. 649.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1881067>
28. Eissmann F., Böhle T., Mertens F.O.R.L., Weber E. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2010. V. 66. P. m279.
<https://doi.org/10.1107/S160053681000454X>
29. Khutornoi V.A., Naumov N.G., Mironov Yu.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. P. 183.
<https://doi.org/10.1023/A:1014724002211>
30. Yaqin Guo, Xiuli Wang, Yangguang Li et al. // J. Coord. Chem. 2004. V. 57. P. 445.
<https://doi.org/10.1080/00958970410001671084>
31. Shmakova A.A., Akhmetova M.M., Volchek V.V. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 7940.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ04702A>
32. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 296. P. 121989.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989>
33. DeBoer B.G., Zalkin A., Templeton D.H. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 1085.
<https://doi.org/10.1021/ic50064a008>
34. Montalvo S.J., Todd W.H., Feakes D.A. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.064>
35. Truong N.X., Jaeger B.A., Gewinner S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 9560.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01290>

36. *Shixiong Li, Zhengping Zhang, Zhengwen Long et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25020.
<https://doi.org/10.1038/srep25020>
37. *Biliskov N.* // Infrared Spectroscopy: Theory, Advances and Development / Ed. Cozzolino D. Nova Science Publishers, 2014.
<https://doi.org/10.13140/2.1.3420.7687>
38. *Kubasov A.S., Golubev A.V., Bykov A.Yu. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1241. P. 130591.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130591>
39. *Palumbo O., Nguyen P., Jensen C.M., Paolone A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 14. P. 5986.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.124>
40. *Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 453.
<https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
41. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1182.
42. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 124.
43. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1136.
44. *Петричко М.И., Караваев И.А., Савинкина Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 482.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601821>

УДК 546.98

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С МОСТИКОВЫМИ КАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2023 г. Ю. Е. Макаревич^а, Н. К. Огаркова^а, Е. А. Сосунов^а, О. В. Сулимова^а,
И. В. Скабицкий^а, А. С. Попова^а, М. В. Панина^а, М. Ю. Нестеренко^а,
М. Н. Варгафтик^а, И. А. Якушев^{а, *, **}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: cs68@mail.ru

**e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Исходя из $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$, синтезирован новый биметаллический пивалатный комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I) и использован в качестве исходного реагента в реакции комплексообразования. Циклометаллированные биядерные карбоксилатные комплексы палладия $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (II) и $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (III) получены взаимодействием гетерометаллических соединений $[\text{Pd}(\text{OOCR})_4\text{Ni}]$ ($\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}$) с 2-фенилпиридином (2-phpy). Реакция протекает при комнатной температуре в мягких условиях. Все полученные вещества выделены в кристаллическом виде из среды неполярных растворителей, структурно охарактеризованы методом РСА и депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2256606 для I, 2247942 и 2247943 для соединений II и III соответственно).

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы, палладий, циклометаллирование, карбоксилаты, биядерные соединения, синтез, 2-фенилпиридин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X2360127X, EDN: WKRLKU

ВВЕДЕНИЕ

Циклометаллированные [1, 2] соединения благородных металлов широко исследуются и применяются в качестве фотоактивных веществ [3–7] и препаратов с цитостатическими свойствами [8–11], вследствие их особых окислительно-восстановительных [12, 13] и каталитических свойств [14], в связи с этим постоянно совершенствуются методы и разрабатываются новые подходы к синтезу циклометаллированных комплексов [15–18].

Большинство синтетических методик получения циклометаллированных карбоксилатных комплексов палладия с внутримолекулярно (C,N)-металлирующими лигандами ограничивается использованием реакций трехъядерного ацетата палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ [19, 20] в различных условиях, приводящих к образованию биядерных комплексов, которые дальше могут быть использованы как исходные соединения в реакциях замещения мостиковых анионов [21]. С другой стороны, ранее была показана более высокая, чем у ацетата палладия, реакционная способность биядерных биметалличе-

ских комплексов палладия(II) $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ и т.д.) [22] со структурой “китайского фонарика” по отношению к циклометаллирующим лигандам, например к азобензолу *транс*- Ph_2N_2 [23]. При этом азобензол легко вступает в реакцию с высоким выходом, образуя в мягких условиях в качестве единственного палладийсодержащего продукта $[(\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_2]$, а соответствующий ацетат дополнительного металла легко отделяется из реакционных смесей. Возможна замена мостиковых ацетат-анионов в исходных комплексах $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4]$ на другие карбоксилатные анионы, например пивалаты [24], с образованием высокорастворимых в неполярных органических растворителях биметаллических комплексов, что также может быть использовано как удобный подход к синтезу циклометаллированных комплексов с лигандами, отличными от ацетатного.

В настоящей работе осуществлен синтез циклометаллированных соединений палладия с 2-фенилпиридином из биядерного биметаллического комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$, получено промежуточное

соединение $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$, определена его кристаллическая структура и показана возможность введения пивалатных биметаллических соединений в реакции циклометаллирования аналогично ацетатным комплексам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Фенилпиридин (2-phpy, 98%, Sigma-Aldrich), пивалиновую кислоту (HPiv, 99%, Sigma-Aldrich) и ацетат никеля $\text{Ni}(\text{OOCMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Ацетат палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ (ч., Реахим) для синтеза комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ очищали кипячением в ледяной уксусной кислоте со свежеприготовленной палладиевой чернью с последующей перекристаллизацией из уксусной кислоты. Бензол и хлороформ очищали по стандартным методикам [25].

Элементный анализ выполняли на автоматизированном С,Н,Н-анализаторе EuroVector EA3000. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Alpha FTIR методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области 4000–400 см^{-1} .

Исходный гетерометаллический комплекс $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ получен по известной методике [22] (без стадии выделения в виде кристаллосольвата с ацетонитрилом) и использован в свежеполученном виде непосредственно после удаления излишков уксусной кислоты и воды из реакционной системы.

Синтез $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I). К сухому порошку исходного ацетатного комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ (200 мг, 0.498 ммоль) добавляли 15 мл бензола и 254 мг (2.490 ммоль) кристаллической пивалиновой кислоты при перемешивании. Полученную смесь нагревали при 60°C с обратным холодильником в течение 1 ч, затем трижды упаривали с дополнительными порциями бензола до минимального объема для удаления остатков уксусной кислоты. Остаток растворяли в теплом гексане, отфильтровывали и оставляли на кристаллизацию при пониженной температуре. Комплекс I выделен в виде желтых кристаллов массой 298 мг (выход 89% в пересчете на Pd).

	С	Н
Найдено, %:	44.96;	7.22.
Для $\text{PdNiC}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$		
вычислено, %:	44.70;	6.90.

ИК-спектр (НПВО, ν , см^{-1}): 2963 ср., 2934 ср., 2871 сл., 2585 сл., 1675 сл., 1598 с., 1484 ср., 1458 сл., 1409 с., 1369 с., 1300 сл., 1220 с., 1027 сл., 940 сл., 892 сл., 801 сл., 787 сл., 705 сл., 646 ср., 604 сл., 542 сл., 452 ср.

Синтез $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (II). Соединение $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ (100 мг, 0.249 ммоль) помещали в круглодонную колбу и растворяли в 20 мл бензола. К полученному раствору добавляли 2-phpy (36 мкл, 0.252 ммоль), перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч и оставляли на ночь, затем упаривали досуха при пониженном давлении. Желтый мелкокристаллический осадок II отделяли от побочного продукта реакции — ацетата никеля — растворением в хлороформе с последующим отделением осадка. Комплекс II выделен при упаривании раствора в виде желтых кристаллов массой 74 мг (выход 93% по Pd).

	С	Н	Н
Найдено, %:	48.99;	3.68;	4.23.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$			
вычислено, %:	48.85;	3.47;	4.38.

ИК-спектр (НПВО, ν , см^{-1}): 3076 сл., 3034 сл., 2926 сл., 1564 с., 1465 сл., 1402 с., 1338 сл., 1294 сл., 1211 сл., 1143 с., 1093 сл., 1060 с., 1039 сл., 1015 с., 960 сл., 899 сл., 829 сл., 800 с., 766 с., 736 сл., 696 с., 620 сл., 556 сл., 444 с.

Синтез $[(\text{OOC}^t\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (III). $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (200 мг, 0.298 ммоль) помещали в круглодонную колбу и растворяли в 20 мл бензола. К полученному раствору добавляли 2-phpy (43 мкл, 0.300 ммоль) и оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение 6 ч, затем упаривали на роторном испарителе досуха и перерастворяли в хлороформе с последующей фильтрацией от выделившегося в ходе реакции зеленого пивалата никеля. Комплекс получен в виде крупных желтых кристаллов при медленном испарении хлороформа при комнатной температуре в количестве 87 мг (выход 81% по Pd).

	С	Н	Н
Найдено, %:	53.55;	4.86;	3.69.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$			
вычислено, %:	53.13;	4.74;	3.87.

ИК-спектр (НПВО, ν , см^{-1}): 2952 сл., 1606 сл., 1557 с., 1480 сл., 1439 сл., 1408 с., 1370 с., 1314 сл., 1276 сл., 1223 с., 1155 с., 1104 сл., 936 сл., 893 сл., 785 сл., 729 с., 686 сл., 622 с., 590 сл., 557 сл., 466 сл., 438 с., 408 с.

Рентгеноструктурный анализ. Данные рентгеновской дифракции для монокристаллов I и III получены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker SMART APEX-II в режиме φ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 и 150 К соответственно с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Набор дифракционных

данных для комплекса II получен на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon (микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec IuS 3.0, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 100 К. Индексирование параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей отражений проводили с помощью пакета программ Bruker APEX3 [26], учет поглощения экспериментальных интенсивностей отражений – по программе SADABS [27].

Структуры I–III расшифрованы прямыми методами [28] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [29] для всех неводородных атомов. Рассчитанное для нецентросимметричного кристалла III значение параметра абсолютной структуры (параметра Флака [30, 31]) составляет $-0.002(9)$.

Для моделирования разупорядочения трет-бутильных групп и нейтральной координированной пивалиновой кислоты в структуре I в уточнении использовали геометрические ограничения (инструкции DFIX, SADI) и ряд ограничений на тепловые смещения атомов (инструкции SIMU, RIGU, ISOR). В уточнении всех структур атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H})$, равным $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных и гидроксильных групп, и $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода 2-фенилпиридина. Положение атомов водорода, принимающих участие в образовании внутримолекулярной водородной связи в структуре I, установлено из карты электронной плотности и уточнено в модели “наездника”.

Расчеты выполнены с помощью комплекса программ SHELXTL [29] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [32]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CSD) под номерами CCDC 2256606 для I, 2247942 и 2247943 для соединений II и III соответственно и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

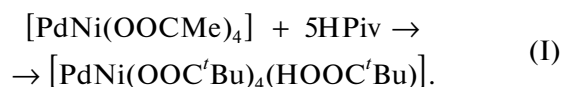
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным методом синтеза карбоксилатных комплексов, в том числе циклометаллированных соединений двухвалентного палладия, является использование доступного ацетата палладия [33]. Соединение хорошо растворяется в координирующих растворителях, таких как ацетонитрил и ацетон, и в этой среде может образовывать моноядерные комплексы с N-донорными лигандами [34–36]. Также ацетат палладия в неполярных средах (бензол, толуол) может вступать в реакции с самими ароматическими растворителями с об-

разованием полиядерных [37] и металлированных соединений [38].

Альтернативным методом высокоэффективного синтеза циклометаллированных соединений палладия с широким кругом карбоксилат-анионов может быть использование гетерометаллических биядерных карбоксилатных комплексов $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_n]$, предложенных ранее в качестве катализаторов селективного гидрирования [39], предшественников нанесенных гетерометаллических катализаторов [40] и химически более активных, чем сам ацетат палладия [23].

В подобных структурах достаточно легко происходит вытеснение мостиковых ацетатных групп менее летучими, чем уксусная, карбоновыми кислотами [24]. Исходя из этого были получены два вещества: известный $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ и биядерный гетерометаллический пивалат $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$ (I; рис. 1) по реакции:



Комплекс I в дальнейшем использовали в качестве исходного реагента.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс I кристаллизуется в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ и содержит две кристаллографически независимые молекулы $[\text{PdNi}(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(\text{HOOC}^t\text{Bu})]$, строение одной из которых и нумерация атомов в ней приведены на рис. 1. В целом структура соединения I воспроизводит строение других гетерометаллических карбоксилатов со структурой “китайского фонарика” [41, 42] с коротким межатомным расстоянием $\text{Pd}\cdots\text{Ni}$ ($2.4580(7)$ и $2.4660(7) \text{ \AA}$ для двух кристаллографически независимых молекул комплекса в структуре I), близким к межатомным расстояниям в ацетатном комплексе ($2.483(2) \text{ \AA}$ [41]), однако подобное укороченное расстояние не свидетельствует, согласно данным квантово-химических расчетов, о наличии эффективного взаимодействия между металлоцентрами [43]. В отличие от ацетатных предшественников, с атомом дополнительного металла Ni(1) координируется не вода или ацетонитрил, а дополнительная молекула пивалиновой кислоты через атом O(9) карбоксилатной группы. В этом случае образуется сильная [44] внутримолекулярная водородная связь $\text{O}(10)\cdots\text{H}(32)\cdots\text{O}(4)$ (расстояние между донорным и акцепторным атомами кислорода $2.609(4) \text{ \AA}$) с атомом кислорода мостиковой ацетатной группы, как в комплексах Pd с щелочноземельными металлами [45]. В кристаллической упаковке комплекса I наблюдаются димерные пары молекул (рис. 2), образующие короткие межатомные контакты друг с другом: два коротких контакта $\text{O}(5)\cdots\text{O}(7)^{\#1}$ ($\#1$ 2 – x, –y, –z – код операции симметрии для построе-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I–III

Параметр	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{25}H_{46}NiO_{10}Pd$	$C_{26}H_{22}N_2O_4Pd_2$	$C_{32}H_{34}N_2O_4Pd_2$
M , г/моль	671.73	639.25	723.41
Цвет, габитус	Желтый обломок	Желтые призмы	Желтые призмы
Размеры кристалла, мм	$0.25 \times 0.20 \times 0.12$	$0.23 \times 0.09 \times 0.08$	$0.45 \times 0.38 \times 0.29$
T , К	100(2)	100(2)	150(2)
Длина волны, λ	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	Cc
a , Å	11.2771(6)	9.8728(5)	24.6111(12)
b , Å	14.8239(7)	12.9584(6)	8.7202(5)
c , Å	20.3307(10)	17.6677(8)	16.9268(8)
α , град	72.4560(10)	90	90
β , град	76.8770(10)	93.9620(10)	126.2769(13)
γ , град	84.9430(10)	90	90
V , Å ³	3155.3(3)	2254.93(19)	2928.6(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.414	1.883	1.641
μ , мм ⁻¹	1.213	1.632	1.267
$F(000)$	1400	1264	1456
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$, град	1.075–26.022	2.068–30.509	2.424–30.542
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$	$-14 \leq h \leq 14$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$	$-35 \leq h \leq 35$ $-12 \leq k \leq 12$ $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	31065	36967	27325
Независимых отражений (R_{int})	12410 ($R_{\text{int}} = 0.0482$)	6877 ($R_{\text{int}} = 0.0351$)	8881 ($R_{\text{int}} = 0.0304$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6882	6379	8686
Отражения/ограничения/параметры	12410/263/813	6877/0/309	8881/2/367
GOOF	0.960	1.020	1.060
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0398$ $wR_2 = 0.0788$	$R_1 = 0.0202$ $wR_2 = 0.0459$	$R_1 = 0.0185$ $wR_2 = 0.0402$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0930$ $wR_2 = 0.0966$	$R_1 = 0.0230$ $wR_2 = 0.0471$	$R_1 = 0.0194$ $wR_2 = 0.0408$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{ Å}^{-3}$	–0.422/0.522	–0.659/0.540	–0.487/0.368

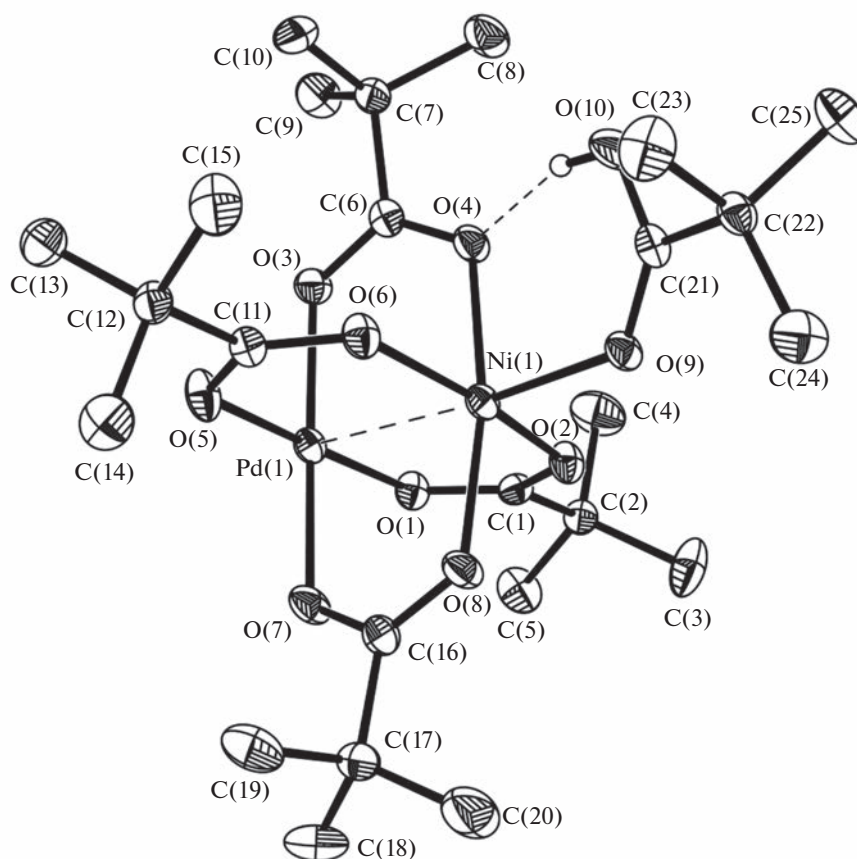


Рис. 1. Молекулярная структура и нумерация основных атомов комплекса I. Тепловые смещения атомов показаны с вероятностью 30%. Разупорядоченные атомы и атомы водорода метильных групп не показаны для ясности.

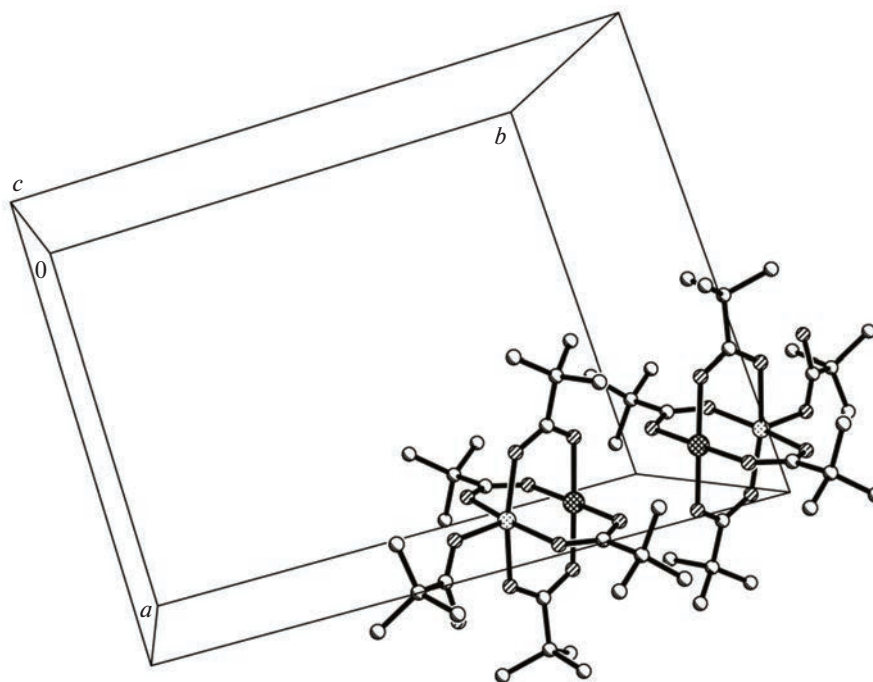


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Приведен фрагмент, показывающий сближение двух соседних молекул I в кристаллической структуре.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и углы в комплексе I

Расстояния, Å		Расстояния, Å	
Pd(1)–Ni(1)	2.4660(7)	Pd(2)–Ni(2)	2.4580(7)
Pd(1)–O(1)	1.992(3)	Pd(2)–O(11)	1.993(3)
Pd(1)–O(3)	2.015(3)	Pd(2)–O(13)	1.991(3)
Pd(1)–O(5)	1.991(3)	Pd(2)–O(15)	2.002(3)
Pd(1)–O(7)	1.981(3)	Pd(2)–O(17)	1.994(3)
Ni(1)–O(2)	2.023(3)	Ni(2)–O(12)	2.021(3)
Ni(1)–O(4)	2.056(3)	Ni(2)–O(14)	2.025(3)
Ni(1)–O(6)	2.030(3)	Ni(2)–O(16)	2.025(3)
Ni(1)–O(8)	2.017(3)	Ni(2)–O(18)	2.012(3)
Ni(1)–O(9)	2.027(3)	Ni(2)–O(19)	2.015(3)
Углы, град		Углы, град	
O(1)Pd(1)Ni(1)	88.71(9)	O(2)Ni(1)O(9)	101.09(12)
O(1)Pd(1)O(3)	90.50(12)	O(4)Ni(1)Pd(1)	83.96(9)
O(3)Pd(1)Ni(1)	89.35(9)	O(6)Ni(1)Pd(1)	83.89(9)
O(5)Pd(1)Ni(1)	89.44(9)	O(6)Ni(1)O(4)	86.92(12)
O(5)Pd(1)O(1)	178.15(12)	O(8)Ni(1)Pd(1)	85.46(9)
O(5)Pd(1)O(3)	89.49(13)	O(8)Ni(1)O(2)	91.82(13)
O(7)Pd(1)Ni(1)	87.83(9)	O(8)Ni(1)O(4)	169.20(13)
O(7)Pd(1)O(1)	91.41(13)	O(8)Ni(1)O(6)	89.81(13)
O(7)Pd(1)O(3)	176.56(13)	O(8)Ni(1)O(9)	96.35(12)
O(7)Pd(1)O(5)	88.51(14)	O(9)Ni(1)Pd(1)	173.74(9)
O(2)Ni(1)Pd(1)	84.81(9)	O(9)Ni(1)O(4)	93.95(12)
O(2)Ni(1)O(4)	89.38(12)	O(9)Ni(1)O(6)	90.12(12)
O(2)Ni(1)O(6)	168.42(12)		

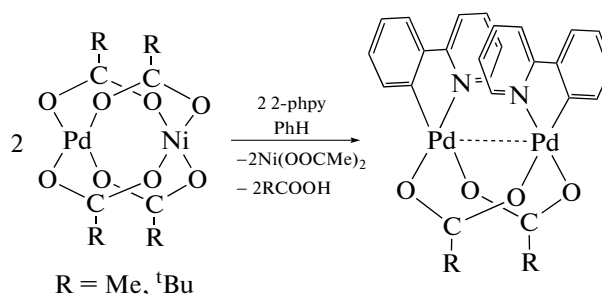
Таблица 3. Параметры водородных связей в комплексе I

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
O(10)–H(10)...O(4)	0.848(19)	1.79(3)	2.609(4)	161(5)
O(20)–H(20)...O(16)	0.84	1.90	2.724(6)	167.6
O(20)–H(20)...O(12)	0.84	1.90	2.808(8)	165.3

ния симметрично зависимой ближайшей молекулы I) с межатомным расстоянием 2.947(4) Å. Расстояние между параллельными плоскостями O(1)–O(3)–O(5)–O(7) и O(1)^{#1}–O(3)^{#1}–O(5)^{#1}–O(7)^{#1} еще меньше и составляет 2.926(4) Å. Основные параметры молекулярной геометрии и водородных связей для структуры I приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Оба гетерометаллических комплекса легко вступают в реакцию с 2-фенилпиридином, не требуя, в отличие от ранее приведенных методик с использованием [Pd₃(OOCMe)₆], длительного взаимодействия исходных реагентов в жестких условиях (например, при 100°C, EtOH/CH₂Cl₂) [9] и с вы-

соким выходом приводя к биядерным монометаллическим циклометаллированным комплексам палладия по схеме 1:


Схема 1. Общая схема синтеза биядерных гомометаллических комплексов II и III.

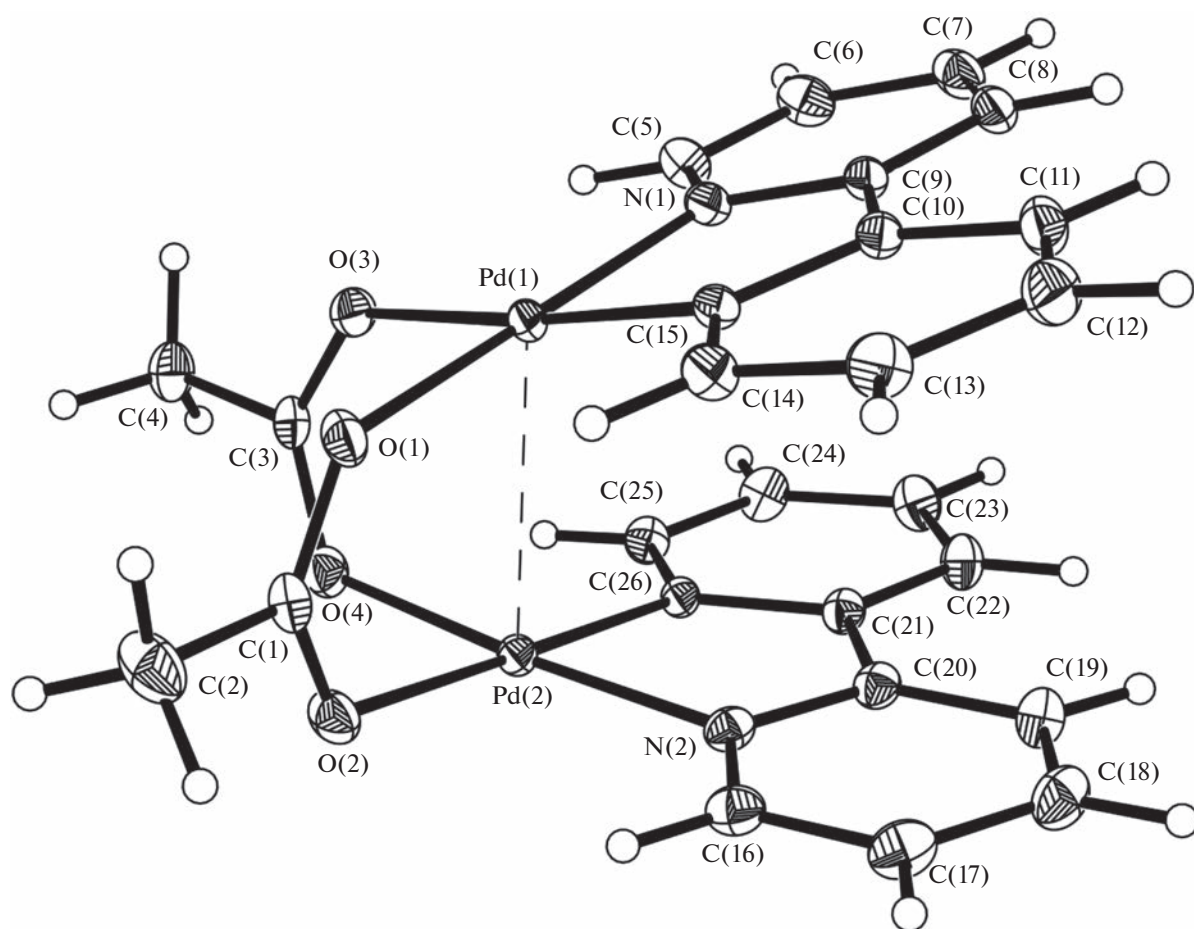


Рис. 3. Молекулярная структура и нумерация основных атомов комплекса II. Тепловые смещения атомов показаны с вероятностью 50%.

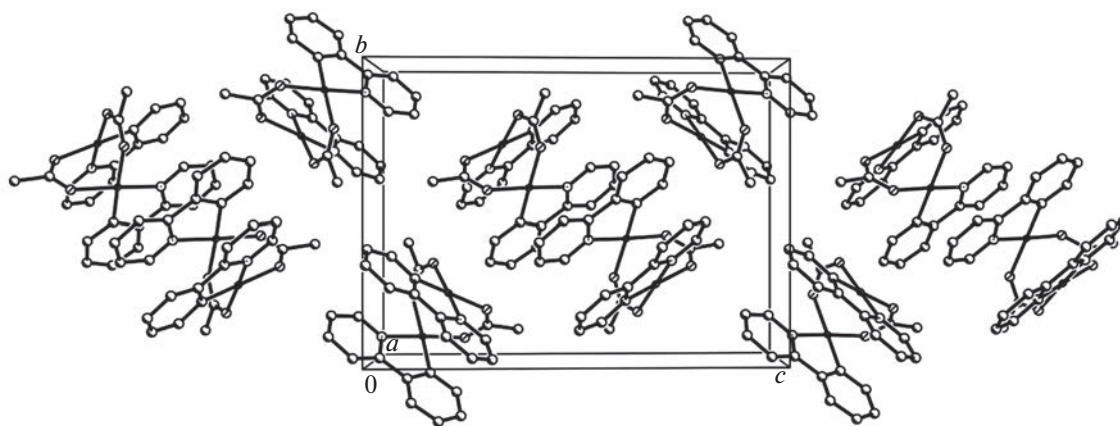


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II, вид вдоль кристаллографической оси *a*.

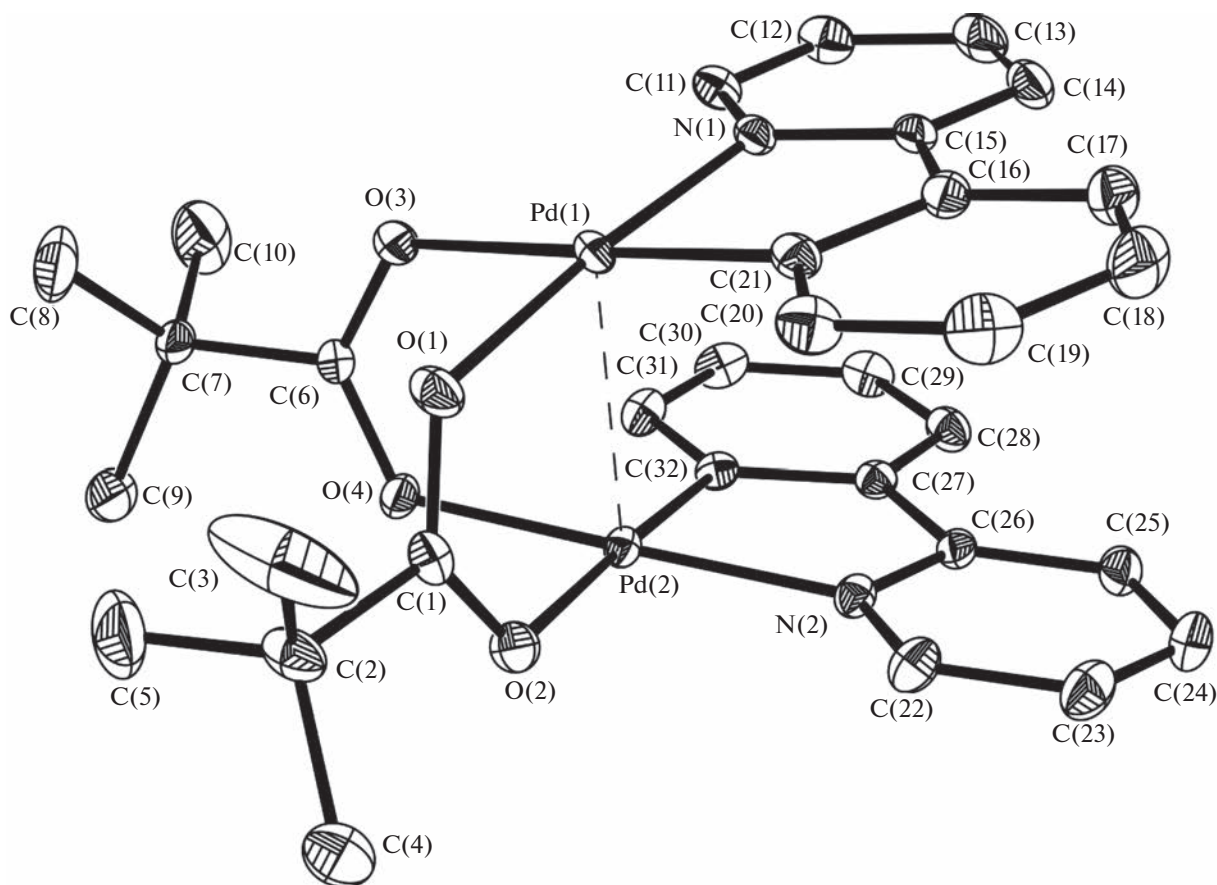


Рис. 5. Молекулярная структура и нумерация основных атомов комплекса III. Тепловые смещения атомов показаны с вероятностью 35%. Атомы водорода не показаны для ясности.

Оба циклометаллированных продукта выделены в кристаллическом состоянии, причем структура II (рис. 3, 4) описана ранее в работах [9, 21, 46–49] и приводится для сравнения, в том числе со структурой нового комплекса III.

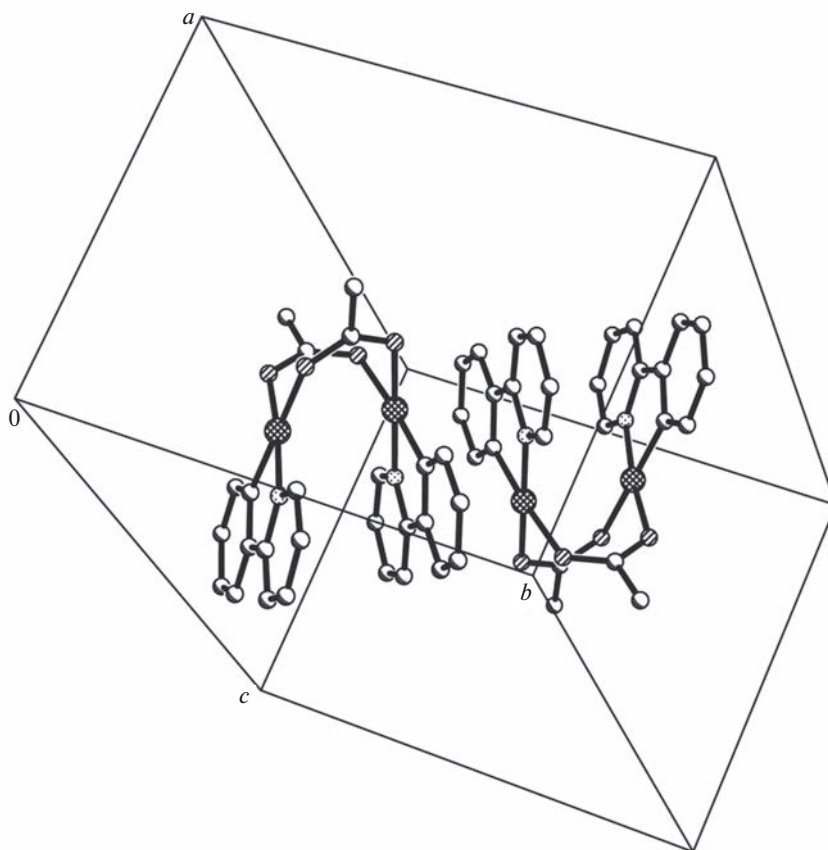
Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплекс III (рис. 5) кристаллизуется в моноклинной пр. гр. *Cc* без включения возможного сольватного растворителя в состав кристаллической упаковки с одной кристаллографически независимой молекулой $[(\text{OOC}^i\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phru})]_2$.

Атомы палладия Pd(1) и Pd(2) находятся в плоскоквадратном координационном окружении с близкими межатомными расстояниями до ближайших атомов (основные межатомные расстояния и углы приведены в табл. 4), а отклонение атомов Pd(1) и Pd(2) от плоскости, образованной атомами O(1)O(3)N(1)C(21) и O(2)O(4)N(2)C(32), составляет 0.0190(11) и 0.0156(11) Å соответственно; диэдральный угол между базовыми плоскостями сильно отклоняется от 0° и составляет 22.77(9)°, т.е. они сильно не параллельны друг другу. С другой стороны, угол между плоскостями N(1)–C(21) и N(2)–C(32) (для построения

плоскости использованы все неводородные атомы 2-phru) координированного 2-phru близок 0° и имеет значение 11.76(6)° с расстояниями между центроидами плоскостей $\sim 3.5713(15)$ Å, что свидетельствует о вероятном наличии внутримолекулярных π – π -стекинг-взаимодействий. Межатомное расстояние Pd(1)–Pd(2) (2.8299(3) Å) близко к расстояниям в комплексе II (2.87336(18) Å) и существенно меньше, чем в ацетате палладия (3.1–3.2 Å) [50, 51], но больше, чем в биядерном катионе $[\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_4]^+$ (2.471 Å по данным квантово-химического расчета) [52]. Такое укорочение межатомного расстояния связано, в первую очередь, с геометрическими особенностями 2-фенилпиридина, поскольку в случае более объемных лигандов межатомное расстояние Pd–Pd в пивалатно-мостиковых биядерных комплексах несколько больше – от 2.9042(4) Å в случае стягивающего эффекта лигандов [53] и 2.9214(9) Å до 3.1203(5) Å при наличии в структуре лиганда объемных заместителей [55]. В совокупности с данными о взаимодействии между атомами металлов в подобных димерах Pd₂ [21], несмотря на короткие межатомные расстояния, близкие к сумме ко-

Таблица 4. Основные межатомные расстояния и углы в структурах комплексов II, III

II		III	
Расстояния, Å		Расстояния, Å	
Pd(1)–Pd(2)	2.87336(18)	Pd(1)–Pd(2)	2.8299(3)
Pd(1)–C(15)	1.9614(16)	Pd(1)–C(21)	1.961(3)
Pd(1)–N(1)	2.0118(14)	Pd(1)–N(1)	2.008(2)
Pd(1)–O(1)	2.1490(12)	Pd(1)–O(1)	2.0422(19)
Pd(1)–O(3)	2.0647(12)	Pd(1)–O(3)	2.1649(19)
Pd(2)–C(26)	1.9653(15)	Pd(2)–C(32)	1.961(2)
Pd(2)–N(2)	2.0055(14)	Pd(2)–N(2)	2.008(2)
Pd(2)–O(2)	2.0587(12)	Pd(2)–O(2)	2.1575(19)
Pd(2)–O(4)	2.1488(12)	Pd(2)–O(4)	2.0387(17)
Углы, град		Углы, град	
C(15)Pd(1)N(1)	81.61(6)	C(21)Pd(1)N(1)	81.36(10)
C(15)Pd(1)O(3)	91.39(6)	C(21)Pd(1)O(1)	93.72(10)
N(1)Pd(1)O(1)	92.92(5)	N(1)Pd(1)O(3)	96.63(8)
O(3)Pd(1)O(1)	93.95(5)	O(1)Pd(1)O(3)	88.28(8)
C(15)Pd(1)Pd(2)	109.53(4)	C(21)Pd(1)Pd(2)	102.98(8)
N(1)Pd(1)Pd(2)	104.30(4)	N(1)Pd(1)Pd(2)	94.65(6)
O(1)Pd(1)Pd(2)	74.10(3)	O(1)Pd(1)Pd(2)	84.25(6)
O(3)Pd(1)Pd(2)	80.53(3)	O(3)Pd(1)Pd(2)	77.23(5)

**Рис. 6.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II.

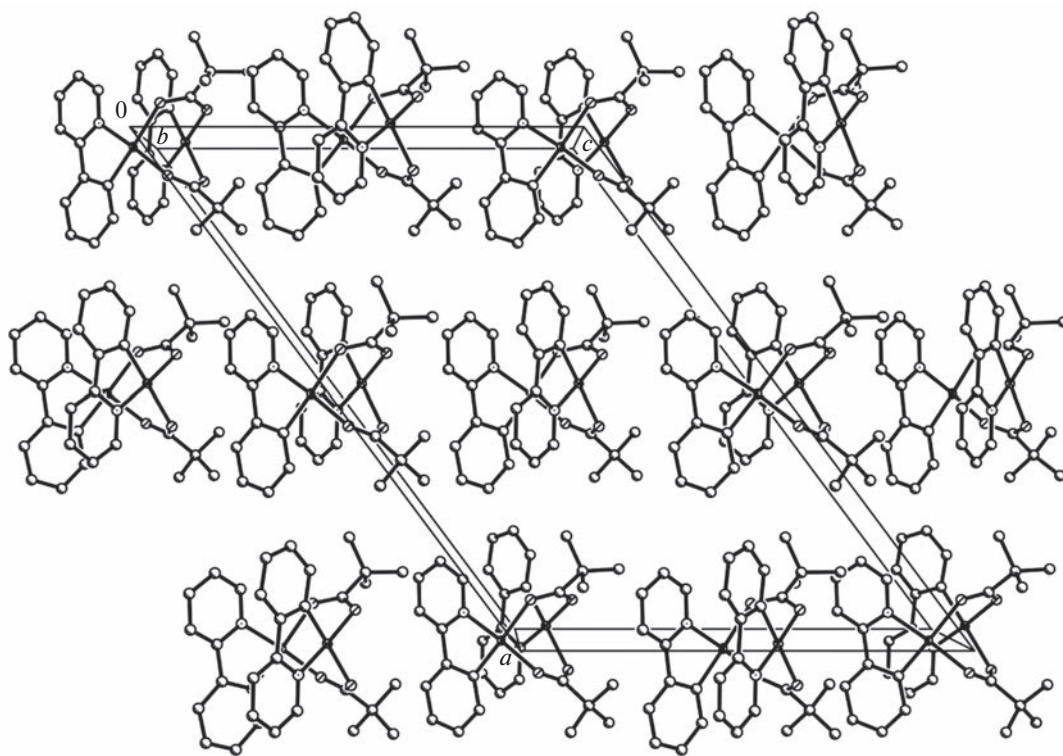


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III, вид вдоль кристаллографической оси *b*. Атомы водорода не показаны для ясности.

валентных радиусов ($2r_{\text{cov}}(\text{Pd}) = 2.78 \text{ \AA}$) [56], можно сделать вывод лишь о слабом взаимодействии, но не об образовании связи металл–металл в случае пивалатного мостикового лиганда. В отличие от комплекса II, образующего в кристаллической упаковке димерные пары, связанные π – π -стекинг-взаимодействием с межплоскостным расстоянием $3.306(2) \text{ \AA}$ между базовыми плоскостями, образованными плоскоквадратным окружением атомов палладия ближайших молекул (рис. 3, 6), комплекс III в кристаллической упаковке (рис. 7) не образует пар молекул, связанных стекинг-взаимодействиями, а формирует слоистую структуру без какого-либо близкого контакта между атомами Pd соседних молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что взаимодействие биметаллического комплекса $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ с пивалиновой кислотой приводит к новому карбоксилатно-мостиковому комплексу $[\text{PdNi}(\text{OOC}^i\text{Bu})_4(\text{HOOC}^i\text{Bu})]$ (I), установлена его кристаллическая структура, в формировании которой принимает участие координированная нейтральная пивалиновая кислота. На примере реакции с 2-фенилпиридином показано, что оба гетероядерных биметаллических соединения — ацетатно-мостиковый $[\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4]$ и пивалатно-мостико-

вый $[\text{PdNi}(\text{OOC}^i\text{Bu})_4(\text{HOOC}^i\text{Bu})]$ — легко вступают в реакции *орто*-металлирования, в обоих случаях исходный биметаллический комплекс разрушается и образуются биядерные *орто*-металлированные соединения палладия $[(\text{OOCMe})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (II) и $[(\text{OOC}^i\text{Bu})\text{Pd}(2\text{-phpy})]_2$ (III).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruce M.I. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. V. 16. № 2. P. 73.
2. Albrecht M. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 2. P. 576.
3. Tamayo A.B., Garon S., Sajoto T. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 24. P. 8723.

4. Mayo E.I., Kilså K., Tirrell T. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2006. V. 5. № 10. P. 871.
5. Jin C., Liang F., Wang J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 37. P. 15987.
6. Lavrova M.A., Lunev A.M., Goncharenko V.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 6. P. 353.
7. Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Taniya O.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 7. P. 430.
8. Higgins J. // J. Inorg. Biochem. 1993. V. 49. № 2. P. 149.
9. Qin Q.-P., Zou B.-Q., Tan M.-X. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 96. P. 106.
10. Cao J.-J., Zheng Y., Wu X.-W. et al. // J. Med. Chem. 2019. V. 62. № 7. P. 3311.
11. Yuan H., Han Z., Chen Y. et al. // Angew. Chem. 2021. V. 60. P. 8174.
12. Dudkina Y.B., Kholin K.V., Gryaznova T.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 1. P. 165.
13. Zakharov A.Yu., Kovalenko I.V., Meshcheriakova E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 846.
14. Powers D.C., Ritter T. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 6. P. 840.
15. Sprouse S., King K.A., Spellane P.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6647.
16. Orwat B., Oh M.J., Zaranek M. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 13. P. 9163.
17. Fecková M., Kahlal S., Roisnel T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 16. P. 1592.
18. Albert J., Janabi B.A., Granell J. et al. // J. Organomet. Chem. 2023. V. 983. P. 122555.
19. Aiello I., Crispini A., Ghedini M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 308. № 1. P. 121.
20. Davies D.L., Donald S.M.A., Macgregor S.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 40. P. 13754.
21. Bercaw J.E., Durrell A.C., Gray H.B. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 4. P. 1801.
22. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 7. P. 2072.
23. Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. № 6. P. 454.
24. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 1. P. 172.
25. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals, 6th ed. Amsterdam, Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009.
26. APEX II and SAINT. Madison (Wisconsin, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
27. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
30. Flack H.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1983. V. 39. № 6. P. 876.
31. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2013. V. 69. № 3. P. 249.
32. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
33. Carole W.A., Colacot T.J. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 23. P. 7686.
34. Milani B., Alessio E., Mestroni G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. № 13. P. 1903.
35. Kravtsova S.V., Romm I.P., Stash A.I. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1996. V. 52. № 9. P. 2201.
36. Yakushev I.A., Stebletsova I.A., Cherkashina N.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1411.
37. Ukhin L.Yu., Dolgoplova N.A., Kuz'mina L.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 210. № 2. P. 263.
38. Yakushev I.A., Ogarkova N.K., Sosunov E.A. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 3. P. 377.
39. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 18. P. 11482.
40. Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N. et al. // Kinet Catal. 2016. V. 57. № 5. P. 617.
41. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 7. P. 2072.
42. Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 6. P. 1943.
43. Markov A.A., Klyagina A.P., Dolin S.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 6. P. 885.
44. Lord R.C., Merrifield R.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 1. P. 166.
45. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 261.
46. Thu H.-Y., Yu W.-Y., Che C.-M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 28. P. 9048.
47. Dinçer M., Özdemir N., Günay M.E. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. 64. № 2. P. M381.
48. Kim M., Taylor T.J., Gabbai F.P. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 20. P. 6332.
49. Atla S.B., Kelkar A.A., Puranik V.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 5. P. 683.
50. Fairlamb I.J.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 36. P. 10415.
51. Cherkashina N.V., Churakov A.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 253.
52. Yakushev I.Ya., Gekhman A.E., Klyagina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 9. P. 604.
53. Shishilov O.N., Kumanyaev I.M., Akhmadullina N.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 58. P. 16.
54. Elumalai P., Thirupathi N., Nethaji M. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 741–742. P. 141.
55. Wakioka M., Nakamura Y., Wang Q. et al. // Organomet. 2012. V. 31. № 13. P. 4810.
56. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832.

УДК 546.73:539.26

РАЗНОЛИГАНДНЫЙ АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС ПИВАЛАТА КОБАЛЬТА(II) С МОСТИКОВЫМ ТРИМЕТИЛСИЛОКСОЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2023 г. П. А. Петров^{a, *}, С. А. Николаевский^{b, **}, Д. С. Ямбулатов^b,
А. А. Старикова^c, Т. С. Сухих^a, М. А. Кискин^b, М. Н. Соколов^a, И. Л. Еременко^b

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

^cНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: panah@niic.nsc.ru

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

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

При взаимодействии пивалата кобальта $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ с иодидом 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-фенилимидазолия ($[\text{IPrPhH}]\text{I}$) и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ выделен разнолигандный анионный комплекс $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2]$ (I) и исследован методом РСА как в бессольватной форме, так и в виде сольвата с пентаном ($\text{I} \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$) (CCDC № 2257678–2257679). Моделирование вероятного механизма образования комплекса I и оценка обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в нем выполнены методами теории функционала плотности.

Ключевые слова: кобальт, карбоксилаты, N-гетероциклические карбены, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X23600998, EDN: YFRWMW

ВВЕДЕНИЕ

Синтез металлокомплексных соединений на основе N-гетероциклических карбенов (ННС) [1] и их тяжелых аналогов — силиленов [2–5], гермиленов [6–9], станниленов [10–14] и плюмбиленов [15, 16] является одной из наиболее интенсивно изучаемых областей на стыке химии координационных и элементоорганических соединений. Основной движущей силой развития этого направления исследований является потенциал применения низковалентных производных элементов 13 и 14 групп Периодической системы в качестве лигандов в молекулярном дизайне новых типов активаторов малых молекул и катализаторов органических реакций, имеющих как лабораторную, так и промышленную значимость [17–29].

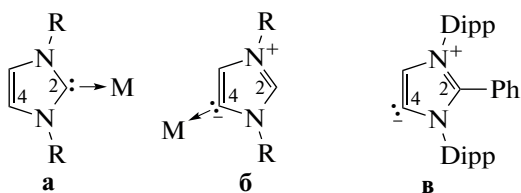
Наиболее изученными среди перечисленных классов лигандных систем являются N-гетероциклические карбены. Их комплексы с благородными металлами активно применяются в лабораторной практике в качестве гомогенных катализаторов широкого круга процессов, наиболее

важными из которых являются метатезис олефинов, протекающий с закрытием цикла (ring closing metathesis), кросс-метатезис и метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ring-opening metathesis polymerization) [30]. Несмотря на отсутствие в литературе достоверных данных об использовании гомогенных катализаторов на основе комплексов ННС в промышленности [31], наблюдается устойчивый рост фундаментального интереса к исследованию каталитических свойств соединений N-гетероциклических карбенов с благородными металлами [32, 33]. При этом комплексы переходных металлов четвертого периода с ННС-лигандами изучают значительно реже как в контексте потенциальных каталитических приложений [34–36], так и с целью поиска других функциональных свойств [37–40].

Несмотря на малое число комплексов кобальта с ННС по сравнению с комплексами других металлов, они часто характеризуются нетривиальными геометрией координационного узла и электронным строением [41–49]. Это приводит к значительному усилению собственной магнитной

анизотропии ионов Co(II) и проявлению свойств мономолекулярных магнитов (single molecule magnets, SMM) [50–53].

Хорошо известно, что N-гетероциклические карбены имидазолинового ряда способны проявлять два типа координации: нормальную (через атом C2) и абнормальную (через атом C4) (схема 1 (а, б)). При этом ННС-лиганды, координированные по абнормальному типу, являются более сильными σ -донорами. Можно ожидать, что разработка удобных подходов к синтезу комплексов Co(II) с абнормально координированными ННС-лигандами откроет новые перспективы получения SMM с улучшенными операционными параметрами.



IPrPh

Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃

Схема 1.

Один из вариантов координации ННС имидазолинового ряда исключительно по абнормальному типу может быть реализован с использованием предшественника карбена, содержащего заместитель во втором положении гетероцикла [54] (схема 1 (в)). Недавно нами была получена серия полиядерных комплексов пивалата кобальта(II) с карбеном IPrPh и установлено, что состав комплекса зависит от основания, используемого для генерации карбена. Для комплекса $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ ввиду низкого качества монокристаллов удалось определить лишь структурную модель. Настоящая работа посвящена синтезу комплекса данного состава в виде пригодных для РСА монокристаллов, однако в результате получено новое соединение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [55]. Пролиганд IPrPh · HI был получен по методике [54]. ИК-спектры в таблетках KBr записывали на приборе Scimitar FTS 2000. Элементный анализ был выполнен в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2]$ (I). Смесь $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ (88 мг, 0.337 ммоль), IPrPh · HI (200 мг, 0.337 ммоль) и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (67 мг, 0.336 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и

охлаждении ~20 мл ТГФ. После самопроизвольного отогревания смеси от -196°C до комнатной температуры полученный синий раствор нагревали при 60°C в течение 18 ч, затем охлаждали и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл бензола, синий экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы получали темносиние кристаллы I, пригодные для РСА (стандартная методика кристаллизации в Г-образной ампуле детально описана в работе [56] и наглядно проиллюстрирована в дополнительном материале к ней). Выход составил 35 мг (10%). Кристаллы сольвата $\text{I} \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$ были получены аналогично при использовании для кристаллизации пентана вместо бензола.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3086 сл., 2966 с., 2927 ср., 2872 ср., 1590 с., 1564 с., 1483 ср., 1459 ср., 1420 ср., 1373 ср., 1358 ср., 1327 ср., 1224 ср., 1058 сл., 920 ср., 895 ср., 837 ср., 807 ср., 760 ср., 692 ср., 611 ср., 544 сл.

Найдено, %:	C	H	N
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{Si}$	61.85;	7.95;	2.65.
вычислено, %:	62.37;	8.05;	2.60.

РСА. Все измерения проводили по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS Photon III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S 3.0}$ (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, фокусирующие зеркала Монтеля) при температуре 150 К. Интенсивности отражений измерены методом ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных выполнена с помощью пакета программ Apex3 [57]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [58] и уточнены с помощью программы SHELXL [59] с программной оболочкой Olex2 [60]. Неводородные атомы, за исключением принадлежащих сольватным молекулам, уточнены анизотропно. Для разупорядоченных сольватных молекул пентана и *трет*-бутильных фрагментов наложены ограничения на связевые и угловые расстояния C—C, а также на параметры атомного смещения. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC 2257678 и 2257679 и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [61] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [62] и базисного набо-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и I · 0.75C₅H₁₂

Параметр	I	I · 0.75C ₅ H ₁₂
Брутто-формула	C ₅₆ H ₈₆ Co ₂ N ₂ O ₉ Si	C _{59.75} H ₉₅ Co ₂ N ₂ O ₉ Si
<i>M</i>	1077.21	1131.32
Сингония, пр. гр.	Ромбическая, <i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁	Моноклинная, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	13.7991(4)	18.0595(5)
<i>b</i> , Å	16.2146(5)	17.8450(6)
<i>c</i> , Å	27.0485(10)	22.1630(6)
α, град	90	90
β, град	90	111.143(1)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	6052.0(3)	6661.7(3)
<i>Z</i>	4	4
μ, мм ⁻¹	0.619	0.565
<i>F</i> (000)	2304.0	2430.0
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.16 × 0.08	0.15 × 0.14 × 0.11
Область сбора данных 2θ, град	3.314–50.054	3.324–48.814
Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 32	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] отражений	40855, 10679, 9103	64484, 10969, 8950
<i>R</i> _{int}	0.0700	0.0657
Число уточняемых параметров	679	774
Число ограничений	36	114
GOOF	1.017	1.153
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0442, 0.0892	0.0710, 0.1661
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (все отражения)	0.0550, 0.0947	0.0857, 0.1738
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.30/–0.29	0.71/–0.39

ра Def2-SVP. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Параметры обменного взаимодействия (*J*, см⁻¹) вычисляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS) [63] с использованием формулы Yamaguchi [64]. Механизм модельной реакции изучали посредством поиска всех стационарных точек на реакционном пути. Локализацию

переходных состояний (transition states, TS) выполняли с использованием стандартной методики программы Gaussian (opt = (ts, calcfc)). Принадлежность найденных переходных состояний обсуждаемому реакционному пути была установлена методом наискорейшего спуска (движением по градиентной линии) из седловой точки до соседней стационарной точки по положительному и отрицательному направлениям переходного вектора, который имеет мнимое собственное значение (частоту) [65]. Графические изображения молеку-

лярных структур получали при помощи программы ChemCraft [66].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее, взаимодействие $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ в ТГФ с последующей кристаллизацией продукта из гексана приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ с умеренным выходом [67]. Качество монокристаллов синтезированного продукта оказалось недостаточным для получения массива дифракционных данных, соответствующего требованиям к публикации кристаллографической информации (файл кристаллографической информации, содержащий структурную модель, депонирован в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) как частное сообщение под номером 2216723). Попытка кристаллизации продуктов той же реакции из бензола привела к иному результату — образованию с небольшим выходом анионного комплекса $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2]$ (I), исследованного методом PCA (рис. 1, схема 2). Комплексный анион представляет собой нецентросимметричный димер, в котором два атома Co соединены двумя мостиковыми пивалатными лигандами,

координированными по $\kappa^2\text{-O,O'}$ -типу, а также мостиковым лигандом OSiMe_3^- . Дополнительно к каждому атому Co координировано по κ^2 -типу по одному терминальному пивалат-аниону. Расстояние $\text{Co1} \cdots \text{Co2}$ составляет $3.001(3) \text{ \AA}$. Терминальные пивалат-анионы связаны с СН-группами в положениях 4 и 5 имидазольевого катиона водородными связями ($\text{C26} \cdots \text{O2} \ 3.028(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{C26H26O2} \ 167.2^\circ$; $\text{C27} \cdots \text{O8} \ 3.050(6) \text{ \AA}$, $\angle \text{C27H27O8} \ 168.3^\circ$). Согласно данным PCA, комплекс I содержит именно триметилсилильную группу: замена в структурной модели атома Si на C приводит к увеличению R_1 до 8.92%, при этом на указанном атоме появляется большая остаточная электронная плотность, а параметры атомного смещения для него становятся отрицательными. Расстояние $\text{Si1} \cdots \text{O9}$ в комплексе I ($1.627(4) \text{ \AA}$) хорошо соответствует структурам с $\mu\text{-OSiMe}_3^-$, найденным в КБСД (средн. $1.64(4) \text{ \AA}$). Кристаллизация продукта реакции из пентана привела к выделению того же комплекса в виде сольвата $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2] \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$ ($\text{I} \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$). Геометрические характеристики комплекса в виде сольвата и в бессольватной форме различаются незначительно.

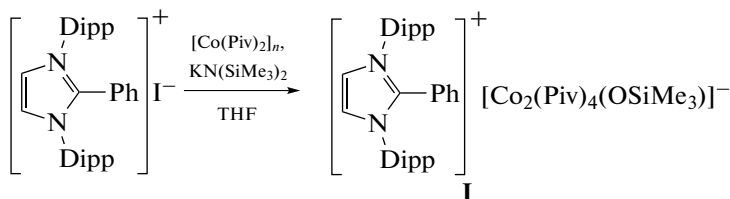


Схема 2.

В КБСД имеются сведения о 355 структурах с триметилсилоксалигандом, в том числе о 175 комплексах переходных металлов, среди которых восемь комплексов кобальта [68–73]. Типичным методом их получения является обмен лигандов (как правило, галогенидных) в металлокомплексах на анион OSiMe_3^- . Образование этого аниона в нашем случае менее очевидно. Можно предположить, что реакция образования карбена IPrPh из $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ конкурирует с нуклеофильной атакой

$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ на пивалат-анион (схема 3), что приводит к невысокому выходу обоих продуктов.

Примеры реакций $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ в качестве нуклеофила описаны в [74], хотя конкурирующие реакции силиламида как нуклеофила и как основания нам неизвестны. В этой связи заслуживает упоминания работа, в которой описаны конкурирующие реакции элиминирования протона и триметилсилильной группы 2,7-ди-*трет*-бутил-9-триметилсилилфлуорена [75].

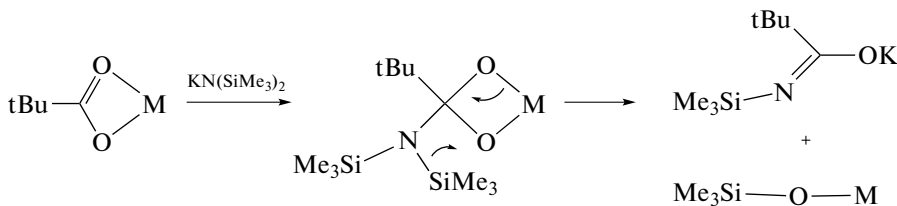


Схема 3.

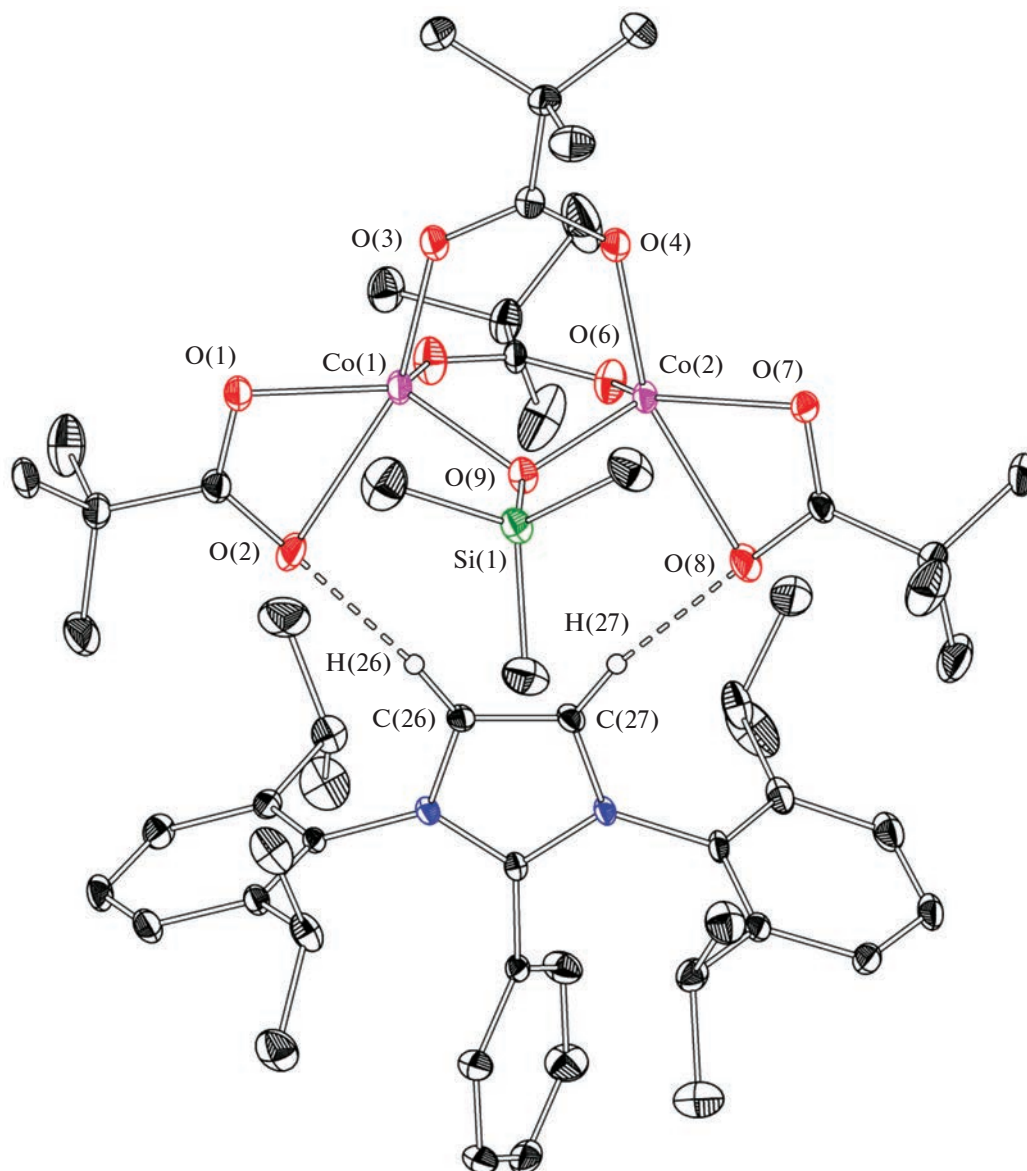


Рис. 1. Строение комплекса I. Изображены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности; атомы водорода, за исключением H(26) и H(27), не показаны.

Таблица 2. Спин (S), полная энергия (E) и значение оператора квадрата спина (S^2) в комплексе I, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP

Структура	S	E , ат. ед.	S^2
I	3	–6025.293239	12.008
I BS	0	–6025.294785	2.988
I (single-point)*	3	–6023.935050	12.008
I BS (single-point)*	0	–6023.936551	2.990

* Рассчитаны для геометрии, полученной в результате PCA.

Как следует из результатов квантово-химических расчетов, в исследованном комплексе I ионы двухвалентного кобальта находятся в высокоспиновом состоянии, на что указывают вычисленные значения спиновой плотности ($q_s^M = 2.79$). Обменные взаимодействия между спинами неспаренных электронов металлоцентров носят антиферромагнитный характер ($J = -38 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено наличием эффективного канала антиферромагнитного обмена, образованного перекрыванием орбиталей металлов и мостикового атома кислорода (табл. 2, рис. 2). Одноточечные (single-point) расчеты обменных взаимодействий в комплексе I при использовании геометрии,

найденной в результате РСА, согласуются с данными, полученными для оптимизированной геометрии ($J = -37 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о незначительном влиянии эффектов упаковки на магнитные свойства соединения I.

С целью изучения возможного механизма образования соединения I, обусловленного взаимодействием пивалатного фрагмента с силиламид-

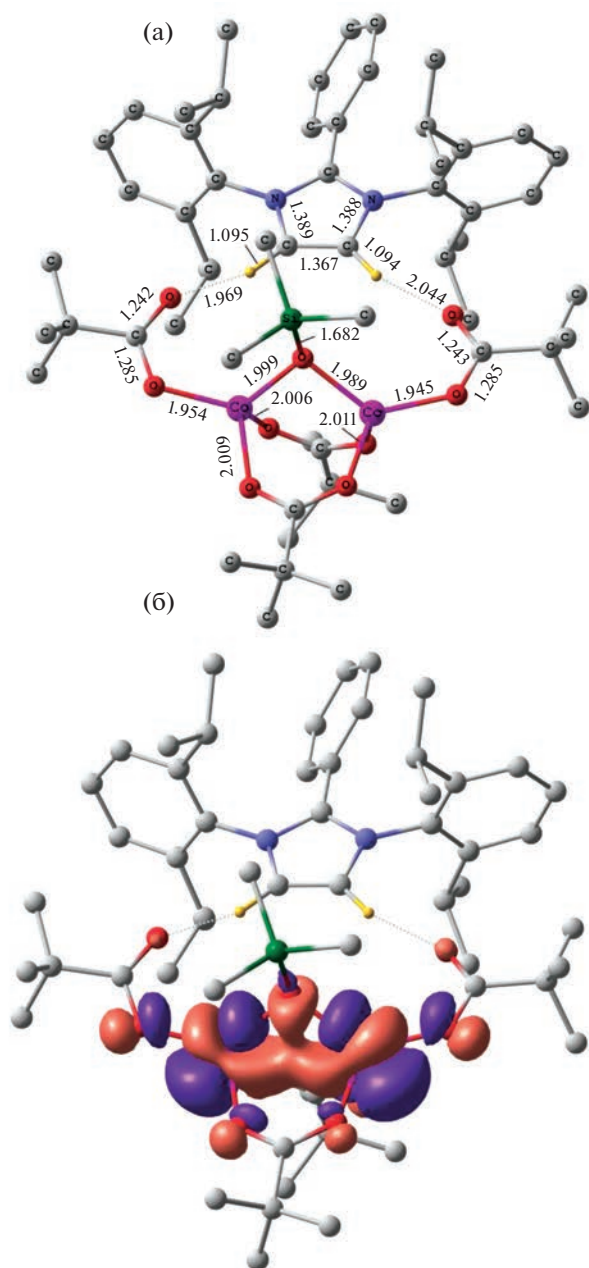


Рис. 2. Оптимизированная геометрия (а) и форма натуральной магнитной орбитали (б) комплекса I, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP. Здесь и на рис. 3 атомы водорода, кроме участвующих в образовании водородных связей, не показаны; длины связей даны в Å.

ным анионом, рассмотрена модельная система I', состоящая из $\text{Co}(\text{Piv})_2$ и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ (табл. 3, рис. 3). По данным расчетов, на начальном этапе происходит присоединение атома азота силиламида к карбонильному атому углерода с образованием интермедиата II', стабилизированного относительно суммы изолированных частиц на 6.9 ккал/моль. Указанная реакция осуществляется через переходное состояние $\text{TS}_{\text{I}'-\text{II}'}$ с преодолением барьера в 5.0 ккал/моль. Последующая координация атома кремния силиламида к атому кислорода пивалата кобальта происходит через четырехчленное переходное состояние $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$ с преодолением энергетического барьера в 9.5 ккал/моль (2.6 ккал/моль относительно исходной системы I'). В структуре $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$ расстояния C–N и Si–O сокращаются до 1.383 и 1.743 Å, при этом исходные связи N–Si и C–O удлиняются до 2.460 и 1.573 Å соответственно. Градиентный спуск по переходному вектору из $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$ преобразует реакцию в соединение III'. Стабилизация комплекса III' относительно начального состояния I' более чем на 50 ккал/моль указывает на существенный энергетический выигрыш обсуждаемого взаимодействия $\text{Co}(\text{Piv})_2$ с силиламидным анионом. Далее возможен отрыв $(\text{tBu})(\text{Me}_3\text{SiN})\text{CO}^-$ от металлосодержащего фрагмента $\text{Co}(\text{Piv})\text{OSiMe}_3$ и переход системы (через $\text{TS}_{\text{III}'-\text{IV}'}$) в ассоциат IV', образованный слабым взаимодействием Co–O (3.980 Å). Таким образом, формирование новой связи Si–O (1.643 Å) является термодинамически выгодным и происходит с преодолением небольшого энергетического барьера (рис. 4). Невысокий выход продукта I можно объяснить тем, что при рассмотрении модельной реакции не учтены все возможные частицы (ионы калия с координированными молекулами растворителя, второй *бис*-пивалат ко-

Таблица 3. Полная энергия (E^{ZPE}) и относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых колебаний структур I'–IV' и переходных состояний между ними, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP

Структура	E^{ZPE} , ат. ед.	ΔE^{ZPE} *, ккал/моль
I'	–2947.562614	0.0
$\text{TS}_{\text{I}'-\text{II}'}$	–2947.554621	5.0
II'	–2947.573557	–6.9
$\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$	–2947.558550	2.6
III'	–2947.648235	–53.7
$\text{TS}_{\text{III}'-\text{IV}'}$	–2947.591432	–18.1
IV'	–2947.591977	–18.4

* Рассчитаны относительно I' (суммы энергий $\text{Co}(\text{Piv})_2$ и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$).

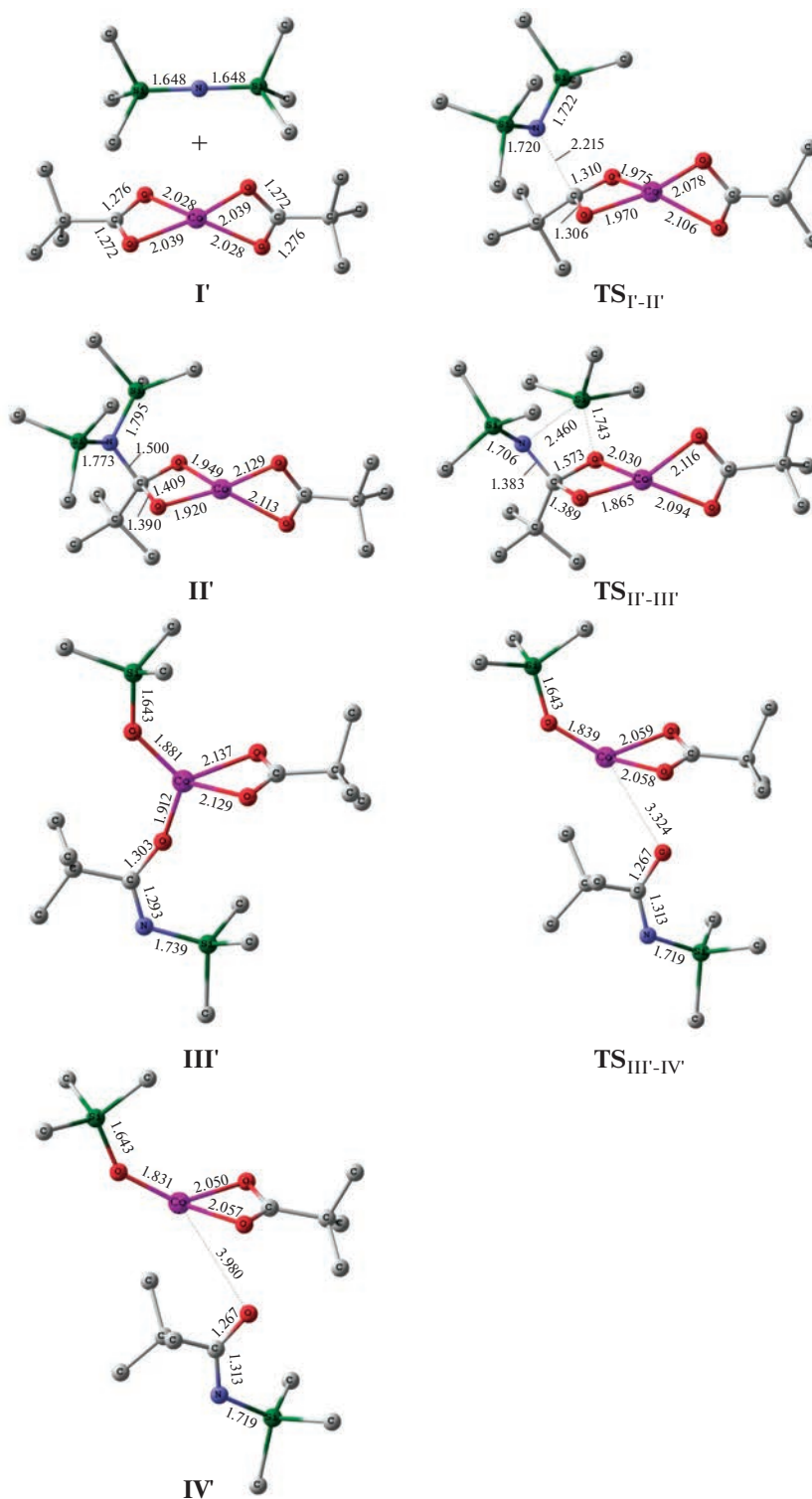


Рис. 3. Оптимизированные геометрии структур I'–IV' и переходных состояний между ними, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP.

бальта, $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ и ТГФ), а также различные конкурентные процессы с их участием. Однако можно полагать, что ключевой этап обсуждаемого меха-

низма, а именно переход системы через $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$, не зависит в значительной степени от присутствия в системе других участников реакции.

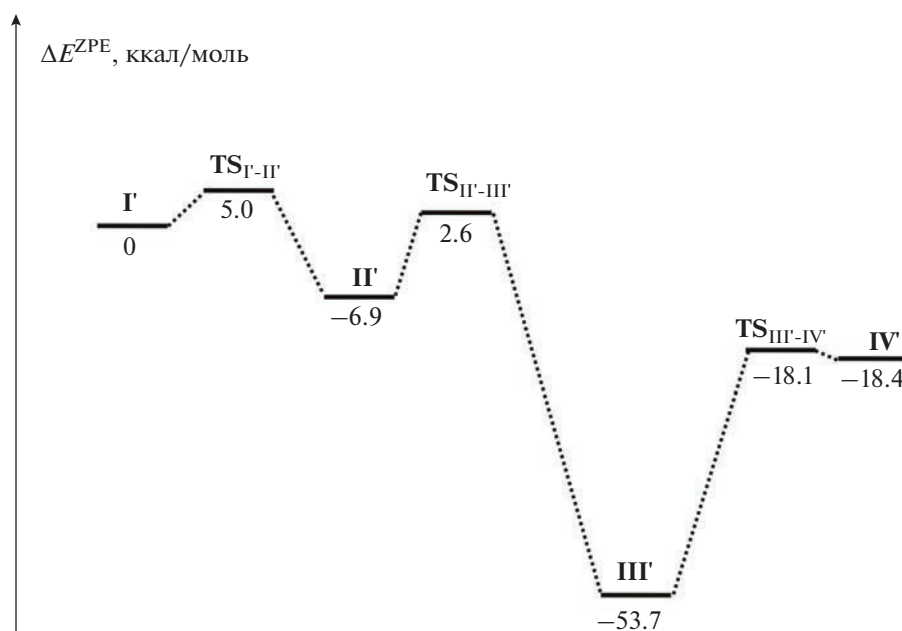


Рис. 4. Энергетический профиль модельной реакции взаимодействия $\text{Co}(\text{Piv})_2$ и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$, рассчитанный методом B3LYP/Def2-SVP.

Таким образом, получен разнолигандный комплекс кобальта с триметилсилоксалигандом, образующимся, по-видимому, в результате нуклеофильной атаки $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ на координированный пивалат-анион. Согласно результатам квантово-химических расчетов, спины неспаренных электронов ионов кобальта в соединении I связаны антиферромагнитно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00436-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diez-Gonzalez S. (Ed.) // N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools. Croydon: The Royal Society of Chemistry, 2016.
2. Zhang Y., Wu L., Wang H. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 477. P. 214942. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214942>
3. Takahashi S., Frutos M., Baceiredo A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 37. P. e202208202. <https://doi.org/10.1002/anie.202208202>
4. Nougé R., Takahashi S., Baceiredo A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 4. P. e202215394. <https://doi.org/10.1002/anie.202215394>
5. Yadav R., Sun X., Köppe R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 47. P. e202211115. <https://doi.org/10.1002/anie.202211115>
6. Арсеньева К.В., Климашевская А.В., Жеребцов М.А. и др. // Коорд. Химия. 2022. Т. 48. № 8. С. 458. Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Zherebtsov M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 8. P. 464. <https://doi.org/10.1134/S1070328422070016>
7. Пискунов А.В., Арсеньева К.В., Климашевская А.В. и др. // Коорд. Химия. 2022. Т. 48. № 5. С. 277. Piskunov A.V., Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 5. P. 278. <https://doi.org/10.1134/S1070328422050074>
8. Arsenyeva K.V., Chegerev M.G., Cherkasov A.V. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 3. P. 330. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.016>
9. Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 2. P. 205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.025>
10. Krätschmer F., Sun X., Gillhuber S. et al. // Chem. Eur. J. 2023. P. e202203583. <https://doi.org/10.1002/chem.202203583>
11. Пискунов А.В., Цыс К.В., Чегерев М.Г. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 527. Piskunov A.V., Tsys K.V., Chegerev M.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. P. 626. <https://doi.org/10.1134/S1070328419090069>
12. Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. P. 121524. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121524>
13. Tsys K.V., Chegerev M.G., Pashanova K.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.024>

14. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 6. P. 875. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801383>
15. *Timofeeva V., Baeza J.M.L., Nougé R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 44. P. e202201615. <https://doi.org/10.1002/chem.202201615>
16. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 5. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.026>
17. *Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 35. P. 8259. <https://doi.org/10.1002/chem.201900517>
18. *Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Baranov E.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 25. P. 8899. <https://doi.org/10.1039/D1DT01199E>
19. *Pankov R.O., Prima D.O., Kostyukovich A.Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 13. P. 4122. <https://doi.org/10.1039/D2DT03665G>
20. *Astakhov A.V., Chernenko A.Y., Kutyrev V.V. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2023. V. 10. № 1. P. 218. <https://doi.org/10.1039/D2Q101832B>
21. *Dodonov V.A., Xiao L., Kushnerova O.A. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 54. P. 7475. <https://doi.org/10.1039/D0CC03270K>
22. *Zhang Y., Dodonov V.A., Chen W. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 16. P. 6288. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04297>
23. *Dodonov V.A., Skatova A.A., Fedushkin I.L.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 5. P. 582. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.004>
24. *Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 38. P. 14962. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01296>
25. *Krahfuss M.J., Radius U.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 20. P. 6752. <https://doi.org/10.1039/D1DT00617G>
26. *Arsenyeva K.V., Pashanova K.I., Trofimova O.Y. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 26. P. 11758. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01644J>
27. *Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2022. V. 36. № 4. P. e6593. <https://doi.org/10.1002/aoc.6593>
28. *Shangin P.G., Akyeva A.Y., Vakhrusheva D.M. et al.* // *Organometallics.* 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c0060>
29. *Rzhevskiy S.A., Philippova A.N., Chesnokov G.A. et al.* // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. № 46. P. 5686. <https://doi.org/10.1039/D1CC01837J>
30. *Bantreil X., Nolan S.P.* // *Nat. Protoc.* 2011. V. 6. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.1038/nprot.2010.177>
31. *Cazin C.S.J. (Ed.)* // *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis.* Dordrecht: Springer, 2011. 220 p.
32. *Jayaraj A., Raveedran A.V., Latha A.T. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 478. P. 214922. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.21492>
33. *Nair P.P., Jayaraj A., Swamy C.A.* // *ChemistrySelect.* 2022. V. 7. № 4. P. e202103517. <https://doi.org/10.1002/slct.20210351>
34. *Simler T., Danopoulos A.A., Braunstein P.* // *Compr. Organomet. Chem. IV.* Oxford: Elsevier, 2022. P. 632. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820206-7.00109-8>
35. *Bera S.S., Szostak M.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 5. P. 3111. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05869>
36. *Epping R.F.J., Vesseur D., Zhou M. et al.* // *ACS Catal.* 2023. P. 5428. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00591>
37. *Mercks L., Albrecht M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. № 6. P. 1903. <https://doi.org/10.1039/B902238B>
38. *Oehninger L., Rubbiani R., Ott I.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 10. P. 3269. <https://doi.org/10.1039/C2DT32617>
39. *Liu W., Gust R.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 329. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.004>
40. *Mora M., Gimeno M.C., Visbal R.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. № 2. P. 447. <https://doi.org/10.1039/C8CS00570>
41. *Wang D., Leng X., Ye S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 19. P. 7731. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03726>
42. *Sinha N., Pfund B., Wegeberg C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 22. P. 9859. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02592>
43. *Smith J.M., Long J.R.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 23. P. 11223. <https://doi.org/10.1021/ic1018407>
44. *Zolnhofer E.M., Käß M., Khusniyarov M.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 42. P. 15072. <https://doi.org/10.1021/ja508144j>
45. *Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. P. 119643. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119643>
46. *Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al.* // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. № 11. P. 2988. <https://doi.org/10.1002/slct.201600506>
47. *Massard A., Braunstein P., Danopoulos A.A. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. № 11. P. 2429. <https://doi.org/10.1021/om501178p>
48. *Yambulatov D.S., Petrov P.A., Nelyubina Y.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 3. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.010>
49. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 5. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.011>
50. *Danopoulos A.A., Braunstein P., Monakhov K.Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 4. P. 1163. <https://doi.org/10.1039/C6DT03565E>
51. *Meng Y.-S., Jiang S.-D., Wang B.-W. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 11. P. 2381. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00222>
52. *Meng Y.-S., Mo Z., Wang B.-W. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. № 12. P. 7156. <https://doi.org/10.1039/C5SC02611C>
53. *Yao X.-N., Du J.-Z., Zhang Y.-Q. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 1. P. 373. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11043>

54. Ghadwal R.S., Reichmann S.O., Herbst-Irmer R. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 11. P. 4247. <https://doi.org/10.1002/chem.20140592>
55. Gordon A.J., Ford R.A. // The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. N.Y.: Wiley, 1972.
56. Petrov P.A., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.033>
57. Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison, WI: Bruker AXS Inc., 2017.
58. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
59. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
60. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
61. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Wallingford CT 2016. P. Gaussian 16.
62. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1372. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
63. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
64. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.023>
65. Minyaev R.M. // Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. № 11. P. 883. <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n11ABEH000124>
Миняев Р.М. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 11. С. 939.
66. Chemcraft, version 1.8 2014. <http://www.chemcraft-prog.com>
67. Петров П.А., Николаевский С.А., Ямбулатов Д.С. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 7. С. 398. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22600527>
68. Olmstead M.M., Sigel G., Hope H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 26. P. 8087. <https://doi.org/10.1021/ja00312a049>
69. Kownacki I., Kubicki M., Marciniak B. // Polyhedron. 2001. V. 20. № 24. P. 3015. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00914-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00914-7)
70. Yoshimitsu S., Hikichi S., Akita M. // Organometallics. 2002. V. 21. № 18. P. 3762. <https://doi.org/10.1021/om020268u>
71. Asadi A., Eaborn C., Hill M.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 4. P. 944. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.10.043>
72. Ehle S., Brüser V., Lorenz V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 9. P. 1451. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201060>
73. Matveeva R., Blasius C.K., Wadepohl H. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 20. P. 6802. <https://doi.org/10.1039/D1DT00277E>
74. Behrens H. // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60305-6](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60305-6)
75. Selikhov A.N., Lapshin I.V., Cherkasov A.V. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 17. P. 3042. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00406>

УДК 547.1'13:546.711

ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛИМИДЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЦИМАНТРЕНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ: МОЛЕКУЛЫ С НАСТРАИВАЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2023 г. Е. С. Келбышева^а*, Т. В. Стрелкова^а,
М. Г. Езерницкая^а, В. Г. Алексеев^б, Л. Н. Телегина^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^бТверской государственный университет, Химико-технологический факультет,
ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

*e-mail: kellena80@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 18.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Представлены результаты исследования оптических и электрохимических свойств замещенных фталимидов, связанных с цимантренильным фрагментом, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии, а также при помощи DFT-расчетов. Показано, что на оптические, донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства металлоорганических фталимидов оказывает влияние введение заместителя как в положение 1 боковой цепи *Ср*-кольца цимантрена, так и в положение 4 бензольного кольца фталимида. При этом взаимодействие в темновых условиях дикарбонильных хелатов с внешними лигандами свидетельствует о хемилабильности связи $Mn-O=C$ (имид).

Ключевые слова: цимантрен, фталимид, фотохимия, акцепторная группа, окислительно-восстановительные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X23600949, EDN: YFGNEA

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных методов создания органических полупроводниковых материалов и красителей является подход, основанный на чередовании фрагментов с высоким содержанием электронов (доноры) и с дефицитом электронов (акцепторы) [1–3]. Таким образом получают материалы с высокой проводимостью и небольшой шириной запрещенной зоны. Такие системы привлекают внимание благодаря низкой стоимости, технологичности решений и гибкости, поэтому они находят широкое применение в фотоэлектронике, электрохромии, технологии получения изображений и оптической памяти [4–9]. Фталимиды – важный класс соединений, обладающий ярко выраженными оптическими и электрохимическими свойствами. В работе [10] показано, что введение фталимидного фрагмента в качестве строительного блока (сополимера) позволяет получать полупроводниковые материалы с превосходными электронными характеристиками. Фталимидный фрагмент может выступать в каче-

стве оптически активной группы, встраиваемой в матрицу для точной настройки длины волны поглощения и/или излучения за счет своего высокого коэффициента экстинкции и квантового выхода флуоресценции [11]. Фотофизические свойства 4-замещенных фталимидов с донорными группами достаточно широко изучены [12–18]. Они демонстрируют большие стоксовы сдвиги в различных растворителях и используются в качестве флуоресцентных зондов в клеточной биологии, маркировке белков, а также в качестве флуоресцентных полимеров для создания гибких OLED-устройств [19]. В работе [13] исследованы 4-замещенные фталимиды с пяти- и шестичленными алициклическими электронодонорными аминогруппами. На основании расчетов методом DFT и измерений времени жизни авторы пришли к выводу, что алициклическая аминогруппа приводит к образованию плоского состояния с внутримолекулярным переносом заряда с улучшением квантового выхода, особенно при диспергировании в полимерных матрицах, таких как РММА. В работе [3] сообщается о контролируемом фото-

переключении 4-замещенных азометинфталимидов при разной температуре и в различных средах, показано влияние полярности и вязкости среды на фотостационарное состояние. Введение различных заместителей в 4-замещенный фталимид, содержащий азокомпонент [15], позволяет варьировать цвет красителя и его устойчивость, изменяя копланарность бензольных колец фталимида. Ранее на примере N-цимантренилметилфталимида (**S**) показано, что введение акцепторной электро- и фоточувствительной металлооргани-

ческой цимантренильной группы во фталимидный фрагмент приводит к созданию нового класса акцепторных металлоорганических соединений, свойства которых можно настраивать, варьируя лигандное окружение у атома марганца [20] (схема 1). При этом дикарбонильный комплекс, полученный в результате диссоциации CO с последующей координацией Mn с O=CN-группой имида, является полулабильным комплексом и вступает в реакции термоиндуцируемого лигандного обмена при комнатной температуре.

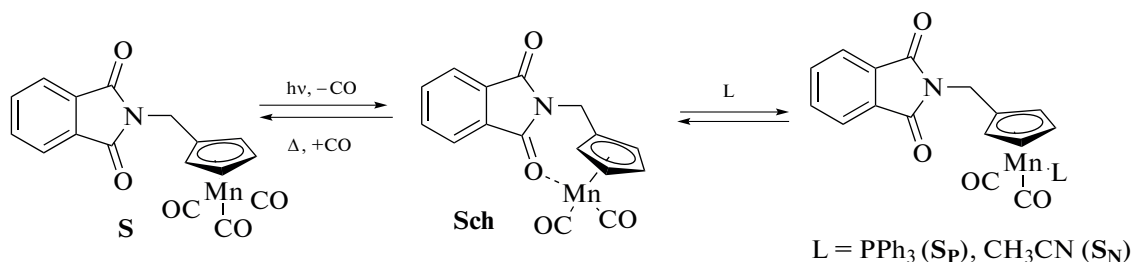


Схема 1. Фотолиз соединения **S** и последующие термические реакции.

Широкое использование производных фталимидов в качестве основы оптических материалов стимулирует дальнейшее изучение их аналогов, в частности, имеющих металлоорганические заместители. Введение даже небольших донорных групп в бензольное кольцо фталимида или к атому N может оказывать существенное влияние на их спектральные и электрохимические свойства. Полученные данные демонстрируют возможность создания умных материалов с настраиваемыми спектральными и электрохимическими свойствами путем замены заместителей в имидном цикле и цимантренильном фрагменте. С этой целью в работе проведен сравнительный анализ данных, полученных методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, циклической вольтамперометрии, и выполнены DFT-расчеты для новых металлоорганических фталимидов **1**, содержащего метильный заместитель в положении 1 боковой цепи *Sp*-кольца, и **2**, содержащего донорный сложноэфирный заместитель в положении 4 бензольного кольца, а также полученных из них дикарбонильных комплексов с изученным ранее N-цимантренилметилфталимидом **S**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C (внутренний стандарт – растворитель, δ от Me₄Si, ацетон – 2.05, хлороформ – 7.26, бензол – 7.16) регистрировали на спектрометре Avance 400 (Bruker, Германия), 400.13 и 100.61 МГц соответственно. ИК-спектры записывали на FTIR-спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с разрешением 2 см⁻¹ в ячей-

ках из CaF₂. Электронные спектры поглощения (ЭСП) снимали на спектрофотометре Cary 300 (Agilent, США). Фотохимические реакции проводили, используя Hg-иммерсионную лампу TQ 150 (Heraeus, Германия), снабженную стеклянной охлаждающей рубашкой S49. Монохроматический свет с длиной волны 365 нм был выделен пропусканием полного света ртутной лампы через фильтр УФС-6 + БС-7. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов проводили методом аналитической тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-245 (Kavalier, Чехия). Для колоночной хроматографии применяли силикагель 60 (Merck, Германия). В работе использовали коммерчески доступные органические растворители марки “ч. д. а.”. Синтез 1-бромэтилцимантрена описан в [21].

Синтез 2-(цимантренил-1-этил)-1H-изоиндол-1,3(2H)-диона (1). К суспензии фталимида калия (2.7 г, 14.6 ммоль) в ДМФА (30 мл) в атмосфере аргона добавляли 1-бромэтилцимантрен (4.6 г, 14.9 ммоль). Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при температуре 100°C, затем выливали в ледяную воду (100 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 100 мл). Органические экстракты высушивали над Na₂SO₄, растворитель удаляли на ротационном испарителе. Комплекс **1** был выделен с помощью колоночной хроматографии (гексан : EtOAc = 3 : 1). Выход 3.6 г (72%). T_{пл} = 98–99°C (гексан–EtOAc).

	C	H	N	Mn
Найдено, %:	62.39;	3.58;	3.94;	15.7.
Для C ₁₈ H ₁₂ NO ₅ Mn				
вычислено, %:	62.62;	3.50;	4.06;	15.9.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3): 1.77 (3H, д, $J = 7.6$ Гц, CH_3), 4.59 (1H, м, H—Cp), 4.66 (1H, м, H—Cp), 4.87 (1H, м, H—Cp), 5.13 (1H, м, CH), 5.22 (1H, м, H—Cp), 7.72 (2H, м, Ph), 7.82 (2H, м, Ph). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.48 (3H, д, $J = 7.9$ Гц, CH_3), 3.70 (1H, м, H—Cp), 3.75 (1H, м, H—Cp), 4.50 (1H, м, H—Cp), 4.66 (1H, м, H—Cp), 5.09 (1H, кв, $J = 7.2$ Гц, CH), 6.82 (2H, м, Ph), 7.40 (2H, м, Ph). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3): 18.13 (CH_3), 43.88 (CH), 79.38 (Cp), 82.85 (Cp), 84.00 (Cp), 85.17 (Cp), 102.63 (C_i —Cp), 123.39 (2C—Ph), 131.75 (2C $_i$ —Ph), 134.17 (2C—Ph), 167.64 (2CO), 224.31 (3CO). ИК-спектр (бензол, cm^{-1}): 2023 (ν_{MCO}), 1937 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1717 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 293 (1489), 327 (769); (CH_3CN , λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 293 (1698), 326 (929); (ДМФА, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 296 (2141), 324 (1246).

Синтез 1,3-дигидро-1,3-диоксо-2-[2-(этоксид)этокси]этилового эфира 5-изобензофуранкарбоновой кислоты (3). К раствору 2.5 г (13 ммоль) ангидрида 1,2,4-бензолтрикарбоновой кислоты в 50 мл сухого ТГФ добавляли по каплям 2 мл (26.1 ммоль) SOCl_2 в 2 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток растворяли в сухом ТГФ, добавляли 3 мл (32.5 ммоль) пиридина и 2.5 мл (19.5 ммоль) моноэтилового эфира диэтиленгликоля. Реакцию осуществляли при перемешивании в атмосфере Ar в течение 48 ч. Далее реакционную смесь нейтрализовывали раствором NH_4Cl и добавляли CH_2Cl_2 . Органический слой промывали 20%-ным раствором H_3PO_4 , раствором NaHCO_3 , насыщенным раствором NaCl и сушили над Na_2SO_4 . Выход 3.2 г (80%). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3): 1.26 (3H, м, CH_3), 3.92 (2H, м, CH_2), 4.60 (2H, м, CH_2), 4.80 (6H, м, CH_2), 8.11 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, Ph), 8.58 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, Ph), 8.63 (1H, с, Ph).

	С	Н
Найдено, %:	57.86;	5.44.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7$		
вычислено, %:	58.46;	5.19.

Синтез фталимида 2. Раствор 3.0 г (9.7 ммоль) соединения 3 и 2.7 г (11.7 ммоль) 1-аминоэтилцимантрена в 30 мл мезитилена нагревали при 120°C в течение 6 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток очищали с помощью колоночной

хроматографии на SiO_2 (гексан : $\text{EtOAc} = 3 : 1$). Выход 3.2 г (63%). $T_{\text{пл}} = 63\text{--}64^\circ\text{C}$ (гексан— EtOAc).

	С	Н	N	Mn
Найдено, %:	56.25;	4.14;	2.42;	10.0.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NO}_9\text{Mn}$				
вычислено, %:	55.87;	4.50;	2.61;	10.2.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3): 1.20 (3H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_3), 1.78 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 3.53 (2H, кв, $J = 7.0$ Гц, CH_2), 3.60 (2H, м, CH_2), 3.69 (2H, м, CH_2), 3.86 (2H, м, CH_2), 4.53 (2H, м, CH_2), 4.59 (1H, м, H—Cp), 4.67 (1H, м, H—Cp), 4.88 (1H, м, H—Cp), 5.15 (1H, м, $J = 7.2$ Гц, CH), 5.22 (1H, м, H—Cp), 7.89 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.42 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.47 (1H, с, Ph). ^1H ЯМР-спектр (ацетон- d_6): 1.10 (3H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_3), 1.79 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 3.46 (2H, кв, $J = 7.0$ Гц, CH_2), 3.54 (2H, м, CH_2), 3.66 (2H, м, CH_2), 3.86 (2H, м, CH_2), 4.51 (2H, м, CH_2), 4.83 (1H, м, H—Cp), 4.90 (1H, м, H—Cp), 5.15 (1H, м, H—Cp), 5.20 (1H, м, $J = 7.2$ Гц, CH), 5.44 (1H, м, H—Cp), 7.99 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.35 (1H, с, Ph), 8.45 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.08 (3H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_3), 1.47 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 3.26 (2H, кв, $J = 7.0$ Гц, CH_2), 3.34—3.40 (6H, м, CH_2), 3.71 (1H, м, H—Cp), 3.77 (1H, м, H—Cp), 4.22 (2H, м, CH_2), 4.48 (1H, м, H—Cp), 4.66 (1H, м, H—Cp), 5.06 (1H, м, $J = 7.2$ Гц, CH), 7.31 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.01 (1H, дд, $J = 7.7, 1.3$ Гц, Ph), 8.43 (1H, с, Ph). ^{13}C ЯМР-спектр (ацетон- d_6): 14.69 (CH_3), 17.73 (CH_3), 44.15 (CH), 64.94 (CH_2), 65.97 (CH_2), 68.59 (CH_2), 69.74 (CH_2), 70.45 (CH_2), 79.96 (Cp), 83.13 (Cp), 84.69 (Cp), 86.03 (Cp), 103.50 (C_i —Cp), 123.36 (Ph), 123.44 (Ph), 132.33 (C_i —Ph), 135.34 (Ph), 135.40 (C_i —Ph), 135.76 (C_i —Ph), 164.36 (COO), 166.45 (NCO), 166.46 (NCO), 225.01 (3CO). ИК-спектр (бензол, cm^{-1}): 2023 (ν_{MCO}), 1938 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1720 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2022 (ν_{MCO}), 1938 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1721 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 300 (3079), 331 (1481); (CH_3CN , λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 298 (2364), 326 (1073); (ДМФА, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 291 (3778), 324 (1738).

Общая методика спектральных исследований фотохимических реакций трикарбонильных комплексов и их темновой реакции. Растворы трикарбонильных 1 или 2 в требуемом растворителе (бензол, CH_3CN или ДМФА с концентрацией $(2\text{--}4) \times 10^{-3}$ моль/л) помещали в атмосфере аргона в ИК- или УФ-ячейки и облучали ртутной лампой (перед облучением лампу выводили на режим в течение 2 мин) светом с $\lambda = 365$ нм при комнатной температуре, спектры регистрировали каждые 1—2 мин. Облучение образцов проводили до 50—100%-ной кон-

версии трикарбонильных комплексов. Общее время облучения для всех образцов составляло 6–10 мин. При получении образцов для ЯМР-мониторинга растворы соединений с концентрацией $(1.0\text{--}1.5) \times 10^{-2}$ моль/л фильтровали в ампулу для ЯМР, через раствор пропускали аргон и облучали ртутной лампой при 8–10°C в течение 0.5 мин до 50%-ной конверсии. Расстояние между лампой и образцом составляло 5 см во всех случаях. Спектры ЯМР регистрировали в 5 мм-ампулах. Мониторинг всех термических реакций хелатов в темновых условиях проводили в течение 72 ч при комнатной температуре. Процедуру облучение–темновая реакция для растворов трикарбонильных комплексов в бензоле повторяли не менее 2 раз в ИК-ячейках.

Дикарбонильный хелатный комплекс 4. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.04 (3H, д, $J = 6.5$ Гц, CH_3), 2.41 (1H, м, H–Cr), 4.00 (1H, м, H–Cr), 4.55 (1H, м, H–Cr), 4.83 (2H, кв, $J = 6.4$ Гц, CH), 4.97 (1H, м, H–Cr), 6.65 (2H, м, Ph), 6.71 (1H, м, Ph), 7.22 (1H, м, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1935 (ν_{MCO}), 1869 (ν_{MCO}), 1747 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1658 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 293 (2482), 358 пл (514), 651 (984).

Дикарбонильный хелатный комплекс 5а. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.07 (3H, т, CH_3), 1.08 (3H, д, CH_3), 2.47 (1H, м, H–Cr), 3.27 (2H, м, CH_2), 3.35 (6H, м, CH_2), 3.99 (1H, м, H–Cr), 4.21 (2H, м, CH_2), 4.56 (1H, м, H–Cr), 4.80 (1H, м, $J = 6.7$ Гц, CH), 4.95 (1H, м, H–Cr), 7.16 (1H, м, Ph), 7.88 (1H, с, Ph), 7.89 (1H, м, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1936 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1750 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1654 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 1937 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1749 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1656 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 294 (4483), 370 пл (921), 709 (995).

Дикарбонильный хелатный комплекс 5б. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.07 (3H, с, CH_3), 1.08 (3H, д, CH_3), 2.40 (1H, м, H–Cr), 3.27 (2H, м, CH_2), 3.35 (6H, м, CH_2), 4.04 (1H, м, H–Cr), 4.21 (2H, м, CH_2), 4.58 (1H, м, H–Cr), 4.83 (1H, м, $J = 6.6$ Гц, CH), 4.98 (1H, м, H–Cr), 6.67 (1H, д, $J = 8.0$ Гц, Ph), 7.89 (м, 1 H, Ph), 8.35 (1H, с, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1936 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1750 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1654 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 1937 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1749 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1656 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 294 (4483), 370 пл (921), 709 (995).

2-(2-(Этоксид)этоксид)этил 2-(1-(1'-циклопентадиенил)этил)-2,3-гидро-1,3-диоксо-1H-изоиндол-5-карбоксилат. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.08 (3H, т, CH_3), 1.66 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 2.83 (2H, м, CH_2), 3.26 (2H, м, CH_2), 3.36–3.40 (6H, м, CH_2), 4.23 (2H, м, CH_2), 5.40 (1H, м, CH), 6.14 (1H, м, CH–Cr),

6.31 (1H, м, CH–Cr), 6.36 (1H, м, CH–Cr), 7.34 (1H, д, Ph), 8.01 (1H, м, Ph), 8.44 (1H, д, Ph).

2-(2-(Этоксид)этоксид)этил 2-(1-(2'-циклопентадиенил)этил)-2,3-гидро-1,3-диоксо-1H-изоиндол-5-карбоксилат. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.08 (3H, т, CH_3), 1.57 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 2.66 (2H, м, CH_2), 3.26 (2H, м, CH_2), 3.36–3.40 (6H, м, CH_2), 4.23 (2H, м, CH_2), 5.40 (1H, м, CH), 6.16 (1H, м, CH–Cr), 6.23 (1H, м, CH–Cr), 6.67 (1H, м, CH–Cr), 7.32 (1H, д, Ph), 8.03 (1H, м, Ph), 8.42 (1H, д, Ph).

Дикарбонильный ацетонитрильный комплекс 6. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.07 (3H, уш. с, CH_3CN), 1.75 (3H, д, $J = 7.9$ Гц, CH_3), 3.94 (1H, м, H–Cr), 4.02 (1H, с, CH_2), 4.62 (1H, м, H–Cr), 4.81 (1H, м, H–Cr), 5.30 (1H, м, CH), 6.89 (2H, м, Ph), 7.44 (2H, м, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1935 (ν_{MCO}), 1869 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1717 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 288 (2832), 371 (379), 435 (201).

Дикарбонильный ацетонитрильный комплекс 7. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 0.78 (3H, уш. с, CH_3CN), 0.94 (3H, т, CH_3), 1.74 (3H, д, CH_3), 3.27 (2H, м, CH_2), 3.35–3.40 (6H, м, CH_2), 4.01 (1H, м, H–Cr), 4.05 (1H, м, H–Cr), 4.25 (2H, м, CH_2), 4.64 (1H, м, H–Cr), 4.81 (1H, м, H–Cr), 5.27 (1H, м, CH), 7.39 (1H, м, Ph), 8.04 (1H, м, Ph), 8.41 (1H, с, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1937 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1720 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 289 (3723), 365 (474), 420 (259).

Электрохимические измерения проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной установке с использованием потенциостата IPC-PRO (Россия), подключенного к ПК. Рабочий электрод – стеклоуглеродный диск площадью 0.03 см^2 , противоэлектрод – платиновая пластина большего размера, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в ацетонитриле, содержащем 0.1 М раствора тетрафторбората тетраэтиламмония, относительно Fc/Fc^+ -стандарта. Скорость развортки потенциала составляла 100 мВ/с. Fc/Fc^+ -стандарт был откалиброван при 0.48 В.

Квантово-химические расчеты. Расчет структуры, ИК-спектров и значений энергии Гиббса проведен методом DFT/B97-D3M(BJ)/LACV3P***+, расчет УФ/вид-спектров – методом TD-DFT/TPSS/LACV3P***+, расчет энергии электронного орбиталей – методом TD-DFT/MN15-L/LACV3P***+. Все расчеты выполнены с учетом бензола как растворителя по сольватационной модели PBF. Модели созданы с использованием программы Maestro (<https://www.schrodinger.com/products/ms-maestro>). DFT-расчеты выполнены в программе Jaguar (<https://www.schrodinger.com/products/ms-jaguar>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

N-Замещенное производное фталимида **1** получали аналогично N-цимантренилметилфталимиду **S** [20] из фталимида калия и 1-бромэтилцимантрена при нагревании в ДМФА с выходом

72% (схема 2А). Фталимид **2** с донорным заместителем в бензольном кольце был получен по схеме 2В кипячением сложного эфира **3** в мезитиле с 1-цимантренилэтиламином с высоким выходом.

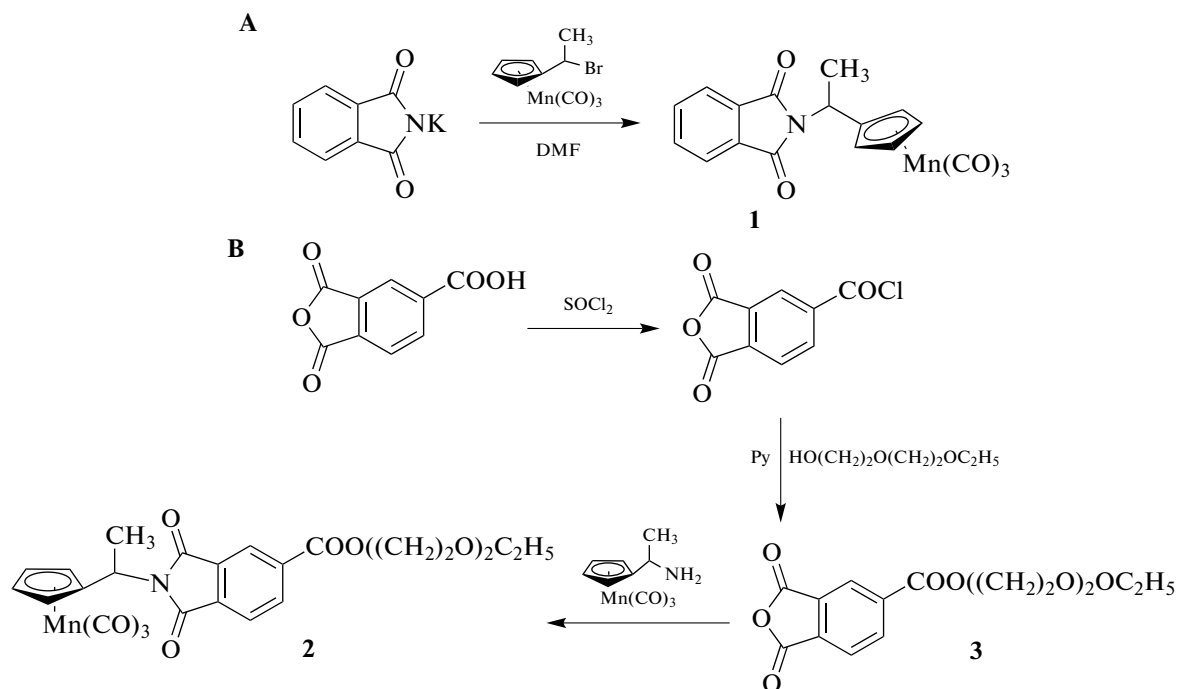


Схема 2. Получение фталимидных производных **1** и **2**.

Изучение фотохимических и спектральных свойств фталимидных трикарбонильных комплексов и продуктов их фотолиза. Ранее было показано, что при облучении растворов производных трикарбонил(циклопентадиенил)марганца (цимантрена), содержащих в циклопентадиенильном кольце заместитель с электронодонорными фрагментами, происходит выделение СО и образование хелатов за счет координации донорных групп заместителя с атомом марганца [20].

Мониторинг фотолиза соединений **1** и **2** и последующей термической реакции продуктов фотолиза методом ИК-спектроскопии проводили следующим образом: исследуемый раствор помещали в кювету из CaF_2 и регистрировали ИК-спектр до и после фотолиза через фиксированные промежутки времени при комнатной температуре. При этом СО, выделившийся в результате фотолиза, оставался в растворе и вступал в обратную термическую реакцию с образовавшимися продуктами.

На рис. 1 приведены ИК-спектры в области валентных колебаний связей СО цимантренильного фрагмента и фталимидного цикла в бензоле для соединения **1**. В области колебаний МСО в спектре раствора после облучения наблюдается уменьшение интенсивности полос при 2023 и

1937 cm^{-1} , отвечающих исходному комплексу **1**, и появление новой полосы при 1869 cm^{-1} , характерной для дикарбонильных комплексов (схема 3), имеющих при атоме металла донорный заместитель [20]. В процессе обратной термической реакции уменьшается интенсивность новых полос $\nu(\text{CO})$ дикарбонильного хелата **4** и растет интенсивность полос исходного комплекса.

Дополнительную информацию о строении образующегося продукта фотолиза дает анализ ИК-спектра в области $\nu(\text{CO})$ имидного цикла. В спектре N-(цимантренилэтил)фталимида **1** в области валентных колебаний СО-фрагментов фталимидного цикла наблюдается слабая полоса при 1776 cm^{-1} и интенсивная полоса при 1717 cm^{-1} , соответствующие синфазному и антифазному колебаниям двух $\text{C}=\text{O}$ -групп фталимидного цикла. В области валентных колебаний имидного цикла после облучения появляются две новые полосы при 1747 и 1658 cm^{-1} , отсутствующие в спектре комплекса **1** и смещенные в низкочастотную область по сравнению с исходными полосами $\nu(\text{CO})$, что свидетельствует об образовании хелата за счет координации марганца с атомом кислорода имидного цикла. Аналогичная ситуация на-

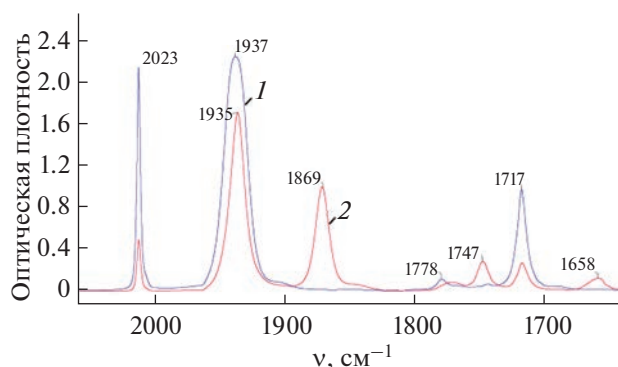


Рис. 1. ИК-мониторинг фотолиза комплекса **1** в бензоле до (**1**) и после (**2**) облучения в течение 4 мин.

блюдается и при фотолизе трикарбонильного комплекса **2**. На рис. 2 представлен дифференциальный ИК-спектр, полученный вычитанием спектра соединения **2** из спектра реакционной смеси после облучения и представляющий собой спектр соединения **5**. В ИК-спектре соединения **5**, в отличие от спектра дикарбонильных комплексов **4** и **Sch**, наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ сложноэфирного фрагмента при 1729 cm^{-1} , положение которой не меняется после облуче-

ния, что свидетельствует об отсутствии координации этой группы с атомом Mn. Таким образом, анализ ИК-спектров показал, что при фотолизе трикарбонильных комплексов **1** и **2** происходит отщепление CO-лиганда и образование дикарбонильных хелатов **4** и **5** за счет координации одного атома кислорода имидного цикла с электронодефицитным атомом марганца (схема 3), что вполне согласуется с литературными данными для хелатов схожего строения [20].

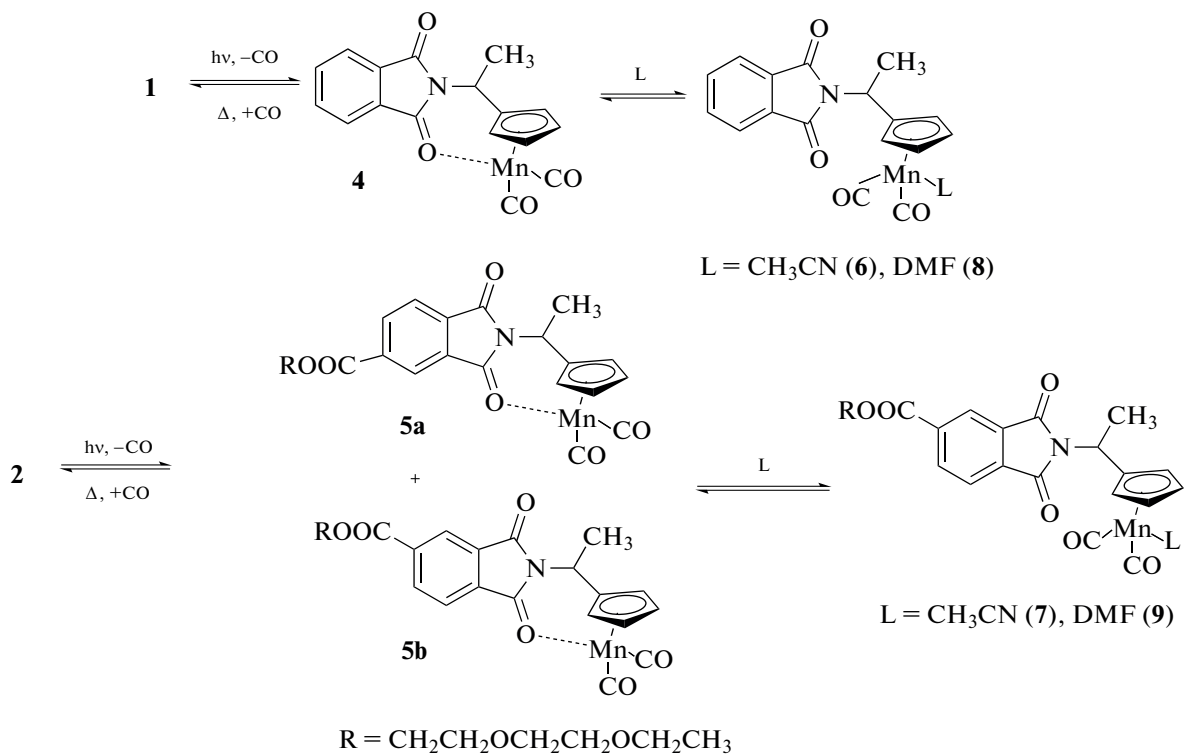


Схема 3. Фотолиз соединений **1** и **2** и последующие термические реакции.

Введение в положение 4 диэтиленгликолевого фрагмента позволяет резко снизить температуру плавления трикарбонильного комплекса **2** и по-

лучить прозрачный тонкий слой вещества при нанесении между пластинами из KBr. Это обстоятельство сделало возможным проведение фото-

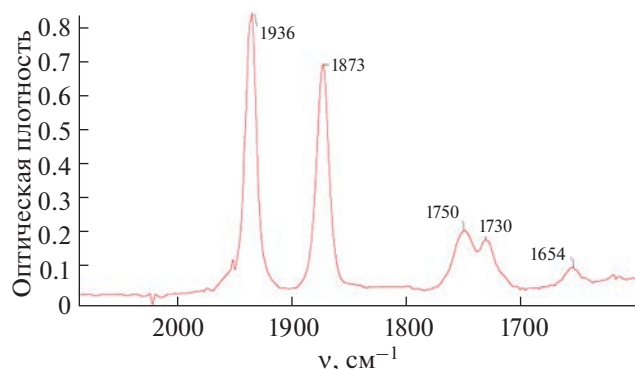


Рис. 2. ИК-спектр соединения **5** в бензоле в области колебаний $\nu(\text{CO})$ цимантренильного и имидного фрагментов.

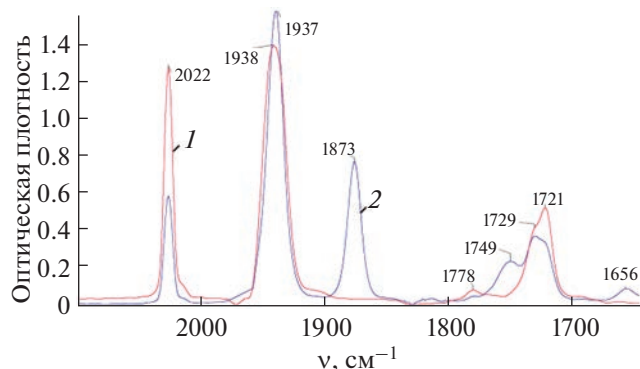


Рис. 3. ИК-мониторинг фотолиза комплекса **2** в отсутствие растворителя до (**1**) и после (**2**) облучения в течение 4 мин.

лиза без использования растворителя. Как видно из рис. 3, облучение тонкого слоя трикарбонильного комплекса **2** также приводит к падению в ИК-спектре интенсивности полос колебаний $\nu(\text{MCO})$ исходного соединения и появлению полос при 1935 и 1873 cm^{-1} , отвечающих синсимметричным и антисимметричным валентным колебаниям лиганда CO при марганце.

Полученные данные подтверждены квантово-химическими расчетами методом DFT/B97-D3M(BJ)/LACV3P***+. Результаты расчета ИК-спектров **1** и **2** согласуются с экспериментальными данными (рис. S24–S28, табл. S1). Например, расчет показывает, что разница между свободной энергией Гиббса **1** и суммой соответствующих энергий **4** и молекулы CO составляет –118.24 кДж/моль для *R*-изомера. Таким образом, трикарбонильные комплексы являются термодинамически более стабильными соединениями, чем дикарбонильные хелаты.

Доказательством образования нового дикарбонильного хелатного комплекса **4** также могут служить изменения в спектре протонного ЯМР бензольного раствора **1** в результате облучения. После фотолиза **1** в течение 30 с наблюдается появление нового набора сигналов, которые свидетельствуют об образовании только одного продукта реакции. В ЯМР-спектре появляется квадруплет с $\delta = 4.83$ м.д. и $J = 6.4$ Гц от СН-группы вместо сигнала от протонов СН-группы трикарбонильного комплекса **1** при $\delta = 5.09$ м.д. ($J = 7.2$ Гц). Сигналы от $\alpha\text{-H-Sr}$ претерпевают слабый сдвиг, а сигналы от $\beta\text{-H-Sr}$ смещаются в область более сильного поля на 0.25 и 1.3 м.д. соответственно. В случае 4-замещенного фталимида **2**, по данным ^1H ЯМР-спектроскопии, наблюдается образование дикарбонильных комплексов **5a** и **5b** в соотношении примерно 1.5 : 1. При этом квадруплет от протона СН-группы смещается в сильное поле на ~0.3 м.д., сигналы от протонов *Sr*-кольца

сдвигаются, как и в случае образования хелата **4** и **Sch**. Темновая реакция в отсутствие CO не приводит к изомеризации **5a** и **5b** друг в друга, через 24 ч их соотношение 1.5 : 1 сохраняется. DFT-расчеты также показали, что соединение **5a** оказывается более стабильным (на –1.6 кДж/моль), чем **5b**. Облучение раствора **2** в бензоле в открытой системе в течение 1.5 ч приводит к разрыву связи Mn–O с последующим отрывом *Sr*-кольца с образованием смеси двух изомерных цикlopentadiенов в соотношении 1 : 1.

В присутствии растворителя хелатные соединения **4** и **5** остаются стабильными в растворе не менее 24 ч при комнатной температуре. К сожалению, нам не удалось выделить дикарбонильные хелатные комплексы, при удалении растворителя происходит разрыв связи Mn–*Sr*-кольцо и образование соответствующих цикlopentadiенов.

Ранее показано, что замена протона на метильную группу в положении 1 заместителя в *Sr*-кольце влияет на стабильность хелатных комплексов. В связи с этим было интересно сопоставить оптические и спектральные свойства ранее описанного N-цимантренилметилфталимида (**S**) с комплексами **1** и **2**.

Спектры поглощения в УФ-видимой области показали, что фталимиды **S** и **1** в бензоле имеют близкие полосы поглощения при 293 и 326 нм (табл. 1). Первая полоса связана с переходами внутри фталимидного фрагмента, вторая – с переходами внутри цимантренильного. Для соединения **2** наблюдается батохромный сдвиг обеих полос, что, по данным расчетов методами TD-DFT/TPSS/LACV3P***+ и TD-DFT/MN15-L/LACV3P***+, связано с внутримолекулярными изменениями (табл. 1). При облучении бензольных растворов всех трех трикарбонильных комплексов наблюдается появление глубокой синей окраски, связанной, как ранее нами было показано [20], с образованием хелат-

Таблица 1. Положение максимумов полос поглощения в спектрах соединений **S**, **1** и **2** и их дикарбонильных комплексов в УФ-видимом диапазоне

Соединение	λ_{max} , нм		
	бензол	ацетонитрил	ДМФА
S	294	292	291
	326	326	324
Sch	294		291
	360		324
	633		633
S_N		292	
		376	
		428	
1	293	293	296
	327	326	324
4	293	288	296
	358	605	581
	651		
6		371	
		435	
8			398
			528
2	300	298	291
	331	326	324
5	294	289	291
	370	664	324
	709		598
7		365	
		420	
9			408
			468

ного комплекса со связью Mn–O. Необходимо отметить, что введение донорного метильного заместителя в положение 1 боковой цепи приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения почти на 20 нм, введение заместителя в положение 4 фенильного кольца вызывает дополнительный сдвиг в сторону меньших энергий на 58 нм (табл. 1, рис. 4). В случае облучения **2** также наблюдается гипсохромное смещение полосы, связанной с переходами во фталиимидном фрагменте. Таким образом, варьируя заместители, можно легко изменять спектральные характеристики как до, так и после облучения. Полученные данные подтверждены расчетом электронных спектров поглощения и ВЗМО–НСМО методами TD-DFT/TPSS/LACV3P**++ и TD-DFT/MN15-L/LACV3P**++ (рис. S19–S23 и S29–S33, табл. S1), которые показывают, что полоса поглощения ба-

тохромно сдвигается при переходе от хелата **4** к комплексу **5** из-за уменьшения энергии НСМО. Введение сложноэфирного заместителя во фталиимидный фрагмент приводит к понижению энергии НСМО и уменьшению E_g (разницы в энергиях ВЗМО и НСМО). При этом уровень энергии ВЗМО, обусловленный структурой цимантренового фрагмента, не меняется.

Полулабильные свойства комплексов **4 и **5**.** В [20] показано, что N-цимантренилметилфталиимид **S** в результате облучения образует хелат, в котором атом кислорода имидного фрагмента O=CN образует координационную связь с атомом марганца, а в результате обратной термической реакции в присутствии СО хелат **Sch** превращается в исходный фталиимид **S**. Изучение кинетики темновой реакции в закрытой системе в бензоле (рис. S12–S16) показало, что обратная термическая реакция хелатных комплексов **4** и **5** с лигандом СО также протекает по механизму S_N1 и описывается уравнением первого порядка. Время полупревращения для хелата **Sch** составляет 78 мин ($k = 1.48 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) [20], для **4** – 117 мин ($k = 9.8 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), для **5** – 108 мин ($k = 1.07 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$).

Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что при облучении раствора фталиимида (**1**) в присутствии CH_3CN в C_6D_6 в течение 2 мин одновременно образуются хелатный комплекс **4** и комплекс со связью $\text{CH}_3\text{CN-Mn}$ (**6**) в соотношении 2 : 1. В случае фотолиза трикарбонильного комплекса **2** первоначально образуются два хелатных комплекса и дикарбонильный комплекс с растворителем (**7**) в соотношении 1.5 : 1 : 2. В ходе темновой реакции хелаты **4** и **5** в течение 2 ч полностью переходят в дикарбонильные комплексы с растворителем **6** и **7**, что свидетельствует о хемилабильности связи Mn-C=O в хелатах, как и реакция в закрытой системе с СО-лигандом.

Полулабильность комплексов **4** и **5** также подтверждена методом электронной спектроскопии поглощения. При переходе к *n*-донорным растворителям для исходных трикарбонильных соединений **S** и **1** положения максимумов полос поглощения практически не изменяются, в то время как для **2** наблюдается гипсохромное смещение полос при переходе от бензола к ДМФА. Наибольшие различия в спектрах в *n*-донорных растворителях по сравнению с бензолом наблюдаются в ходе фотолиза. В ацетонитриле при облучении **S** появляются только два плеча при 376 и 428 нм, что характерно для дикарбонильных комплексов с ацетонитрилом. В случае соединений **1** и **2** сразу после облучения появляется полоса около 600 нм (табл. 1, рис. 5), свидетельствующая об образовании хелатных комплексов **4** и **5**. Полоса полностью исчезает менее чем через 15 мин в условиях обратной термической реакции, и окраска раствора изменяется с синей на ярко-желтую. При

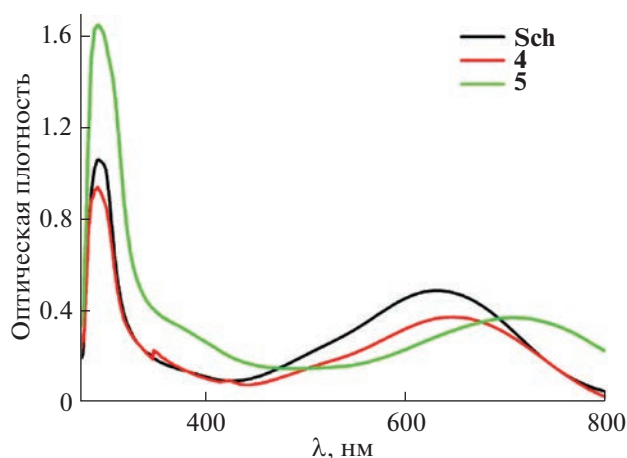


Рис. 4. УФ-спектры хелатных комплексов **Sch**, **4** и **5** в бензоле.

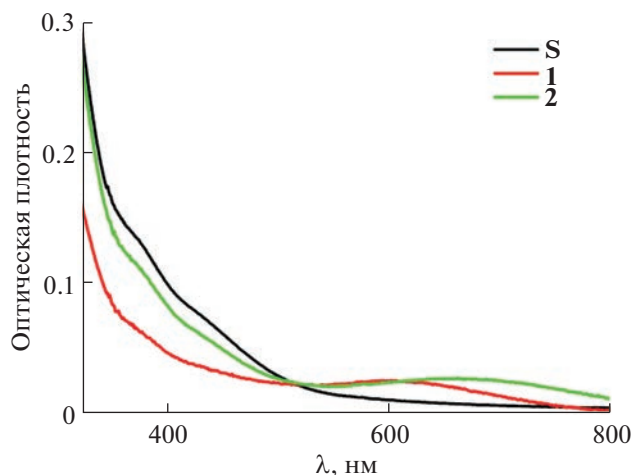


Рис. 5. УФ-спектры после облучения соединений **S**, **1** и **2** в ацетонитриле.

сравнении полос поглощения комплексов **4** и **5** видно, что введение заместителя в фенильное кольцо фталимидного фрагмента также приводит к батохромному сдвигу первого длинноволнового максимума поглощения хелатного комплекса почти на 60 нм. При сравнении положения полос поглощения хелатов в различных растворителях наблюдается сильное гипсохромное смещение максимумов поглощения хелатных комплексов **4** и **5** при переходе от неполярного бензола к полярному ацетонитрилу, что является доказательством образования комплексов с переносом заряда на основании ранее полученных данных для дикарбонильных комплексов цикlopentadiенилмарганца [22]. Для ацетонитрильных комплексов, как и для трикарбонильных комплексов, влияние заместителей на положение полос не наблюдается. В случае ДМФА появляется слабая полоса, соответствующая хелатному комплексу, которая в условиях обратной термической реакции полностью исчезает уже через 10 мин для **Sch** и через 15 мин для **5**, при этом зафиксирован небольшой рост интенсивности полосы при 467 нм, которая была отнесена к комплексам **8** и **9** со связью Mn–ДМФА по данным [23]. Цвет раствора при этом изменяется с фиолетового на темно-красный, что также подтверждает образование комплексов **8** и **9**.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что фотохимический процесс во всех случаях протекает через образование хелата, который оказывается менее термодинамически устойчивым, чем комплексы с внешними донорными лигандами. Введение метильного заместителя в первое положение боковой цепи *Sr*-кольца увеличивает стабильность хелатных комплексов, как ранее наблюдалось для амидных производных цимантрена [24]. Следовательно, стабильность полулабильных хелатов и кинетические параметры термоиндуцируемого лигандного обмена

можно варьировать путем изменения электронной и стерической природы заместителей.

Изучение электрохимических свойств соединений **1, **2**, **S** и продуктов их фотолиза.** Известно, что фталимидный фрагмент является электроактивным, его восстановление протекает на двух карбонильных группах с образованием анион-радикала, локализованного на электрон-дефицитном фенильном кольце [25, 26]. Цимантренильная группа может окисляться с переносом одного или двух электронов в зависимости от заместителей в *Sr*-кольце [23, 27].

Восстановление соединений **S**, **1** и **2** в ацетонитриле протекает на C=O-группах фталимидного фрагмента. Сравнение по току с Fc/Fc⁺-стандартом с концентрацией в растворе, близкой к изучаемым фталимидам, показывает, что при потенциале –1.57 В для **1** и –1.66 В для **2** наблюдается перенос одного электрона. Из табл. 2 и рис. 6 видно, что введение метильного заместителя в положение 1 боковой цепи приводит к смещению потенциалов восстановления в область меньших значений. Введение заместителя в фенильное кольцо фталимидного фрагмента оказывает обратный эффект и приводит к увеличению абсолютного значения потенциала восстановления соединения **2** по сравнению с **1**. Следовательно, цимантренилметильная группа соединения **S** проявляет больший донорный эффект по отношению к фталимидному фрагменту по сравнению с цимантренилэтильным фрагментом **1** и **2** [26]. По-видимому, это связано не с электронной природой заместителя, а со стерическими факторами, влияющими на распределение электронной плотности в молекуле, так как метильная группа обычно проявляет донорные свойства по сравнению с атомом водорода, однако экспериментально наблюдается умень-

Таблица 2. Электрохимические и электронные свойства соединений **S**, **S_N**, **1**, **2**, **6** и **7** в ацетонитриле

Соединение	E_p^{red} , В	i_a/i_c	E_p^{ox} , В	i_c/i_a	IP	EA	E_g
					эВ		
S	–1.89	0.85	0.95	—	5.84	4.04	1.8
S_N	–1.55	0.60	0.34	0.68	5.3	3.86	1.44
1	–1.57	0.89	1.29	—	6.16	4.58	1.58
6	–1.63	0.73	0.36	0.46	5.32	4.41	0.91
2	–1.66	0.63	0.93	—	5.87	4.00	1.87
7	–1.41	0.48	0.27	0.78	5.26	4.35	0.91

Примечание. IP = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ [28]; EA = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ [28]; E_g = IP – EA, где e – элементарный электрический заряд.

шение донорных свойств при введении метильной группы в боковой заместитель *Sr*-кольца.

Сопоставление окисления соединения **S** в ацетонитриле и хлористом метиле [20] показало, что при электрохимической активации не наблюдается отщепления CO с последующим присоединением ацетонитрила. Одноэлектронное окисле-

ние $\text{Mn}(\text{CO})_3$ для соединения **1** с образованием 1^+ протекает при большем значении потенциала по сравнению с окислением **S** и **2**, перенос второго электрона для **1** и образование 1^{2+} не наблюдаются до 2 В (табл. 2).

Таким образом, на основании величины потенциалов окисления и восстановления, а также расчета энергии ионизации и сродства к электрону можно говорить о том, что цимантренилэтильная группа сильнее оттягивает электронную плотность от фталимидного фрагмента по сравнению с цимантренилметильной группой, этот эффект нивелируется введением донорного заместителя в фенильное кольцо фталимидного фрагмента в соединении **2**.

Облучение соединений **S**, **1** и **2** приводит к резкому уменьшению величины первого потенциала окисления (табл. 1), которое протекает на $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -фрагменте, что, по-видимому, связано с образованием дикарбонильных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{CH}_3\text{CN}$ [23]. Образование дикарбонильного комплекса с растворителем в случае **S** и **2** приводит к уменьшению величины потенциала восстановления C=O-групп фталимидного фрагмента (табл. 2, рис. 6). После облучения **1** потенциал восстановления меняется незначительно.

Расчет сродства к электрону для дикарбонильных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{CH}_3\text{CN}$ показывает, что замена CO-лиганда на CH_3CN приводит к увеличению акцепторных свойств циклопентадиенилмарганца [25]. Наблюдается также значительное уменьшение величины E_g при образовании дикарбонильных комплексов. Наибольшее изменение энергетической щели наблюдается при переходе от комплекса **2** к **6**, разница в ширине запрещенной зоны при сравнении три- и дикарбонильных комплексов равна 0.96 эВ.

Таким образом, можно настраивать электронодонорные и электрохимические свойства, не только варьируя заместители как в положении 1 боковой цепи *Sr*-кольца, так и в фенильном кольце фта-

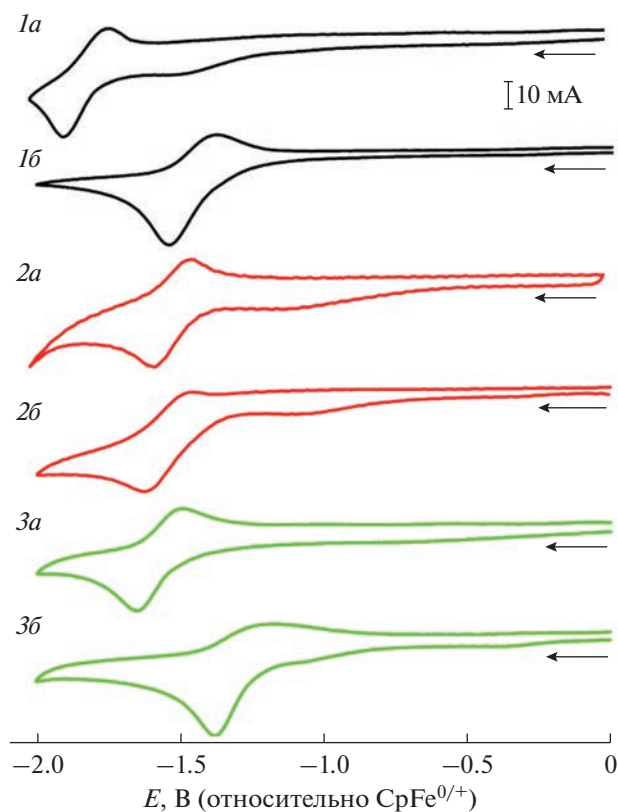


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма соединений **S** (черная линия, **1a** и **1б**), **1** ($C = 4 \times 10^{-3}$ М) (красная линия, **2a** и **2б**) и **2** ($C = 3 \times 10^{-3}$ М) (зеленая линия, **3a** и **3б**) в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония (относительно $\text{Fc}^{0/+}$) до (**a**) и после (**б**) облучения в течение 4 мин. Скорость сканирования 100 мВ/с.

лиimidного заместителя, но и изменяя лигандное окружение атома марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен ряд новых фталиимидных производных, содержащих цимантренилалкильный заместитель, и изучены их фотохимические и спектральные свойства. Показано, что облучение трикарбонильных соединений в отсутствие внешних лигандов приводит к образованию полулабильных хелатных комплексов со связью $Mn-O=CN$. При исследовании влияния донорных заместителей во фталиимидном фрагменте на спектральные, фотохимические и кинетические свойства молекул обнаружено, что наличие заместителя в положении 4 бензольного кольца имидного фрагмента изменяет положение полос поглощения как трикарбонильного, так и хелатного комплекса. Внешние лиганды, такие как ацетонитрил и ДМФА, вступают в реакции термоиндуцируемого лигандного обмена с хелатами. Показано, что наибольшее влияние на стабильность хелатных комплексов оказывает введение метильного заместителя в положение 1 боковой цепи *Sp*-кольца. Изучение электрохимических свойств выявило, что лигандное окружение атома марганца и заместители в положении 4 бензольного кольца фталиимидного фрагмента могут изменять потенциалы окисления и донорно-акцепторные свойства цимантренилалкильной группы в молекуле. Таким образом, введение в разные положения *N*-цимантренилметилфталиимида заместителей приводит к изменению оптического и электрохимического отклика как новых трикарбонильных, так и дикарбонильных комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектральные исследования методами ИК- и ЯМР-спектроскопии выполнены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках исследования, поддержанного грантом Российского научного фонда (РНФ № 23-23-00192).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В дополнительных материалах представлены экспериментальные данные и характеристика получен-

ных соединений методами ЯМР (рис. S1–S11), ИК (рис. S12–S16) и ЦВА (рис. S17–S18), а также результаты DFT-расчетов (рис. S19–S33, табл. S1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jun-ichi Nishida, Yoshiki Morikawa, Akito Hashimoto et al.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 7861. <https://doi.org/10.1039/d1ma00716e>
2. *Biao Chen, Xuepeng Zhang, Yucai Wang et al.* // Chem. Asian J. 2019. V. 14. P. 751. <https://doi.org/10.1002/asia.201801002>
3. *Georgiev A., Yordanov D., Dimov D. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2020. V. 393. P. 112443. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112443>
4. *Venkatramaiah N., Dinesh Kumar G., Chandrasekaran Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 3838. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11025>
5. *Xiaodong He, Lunxiang Yin, Yanqin Li* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 6577. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00600A>
6. *Fanyong Yan, Chunhui Yi, Zhonghua Hao et al.* // Colloids Surf., A. 2022. V. 650. P. 129626. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129626>
7. *Zawadzka M., Nitschke P., Musioł M. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. № 4. P. 1740. <https://doi.org/10.3390/molecules28041740>
8. *Çakal D., Ertan S., Cihaner A. et al.* // Dyes Pigm. 2019. V. 161. P. 411. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.002>
9. *Wei Lv, Huijiao Liu, Wen Wang et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 18384. <https://doi.org/10.1039/C6RA28757C>
10. *Zhijun Li, Yong Jin Jeong, Jisu Hong et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 7073. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20278>
11. *Dierschke F., Jacob J., Mullen K.* // Synth. Met. 2006. V. 156. P. 433. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.11.016>
12. *Quanyou Feng, Xiaojun Zheng, Hongjian Wang et al.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 4000. <https://doi.org/10.1039/d1ma00181g>
13. *Orita R., Franckevicius M., Vysniauskas A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16033. <https://doi.org/10.1039/c8cp01999a>
14. *Taku Shoji, Nanami Iida, Akari Yamazaki et al.* // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 2274. <https://doi.org/10.1039/d0ob00164c>
15. *Yizhen Zhan, Xue Zhao, Wei Wang et al.* // Dyes Pigm. 2017. V. 146. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.013>
16. *Singha D., Sahu D.K., Sahu K. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 6966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03901>
17. *Tan A., Bozkurt E., Kara Y. et al.* // J. Fluoresc. 2017. V. 27. P. 981. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2033-2>
18. *Majhi D., Das S.K., Sahu P.K. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 18349. <https://doi.org/10.1039/c4cp01912a>

19. *Yuanyuan Qin, Guoping Li, Ting Qi et al.* // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. P. 1554.
<https://doi.org/10.1039/D0QM00084A>
20. *Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G. et al.* // Chem. Select. 2023. V. 8. P. e202204162.
<https://doi.org/10.1002/slct.202204162>
21. *Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Ershova E.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 2. P. 327.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1735-6>
22. *Yang P.F., Yang G.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 6937.
<https://doi.org/10.1021/ja00043a061>
23. *Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G. et al.* // Chem. Select. 2021. V. 6. P. 9861.
<https://doi.org/10.1002/slct.202102464>
24. *Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Abramova O.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 11. P. 2646.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1203-0>
25. *Zhang C., Niu Z., Ding Y. et al.* // Chem. 2018. V. 4. P. 2814.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.024>
26. *Hendsbee A.D., McAfee S.M., Sun J.-P. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 8904.
<https://doi.org/10.1039/c5tc01877c>
27. *Wu K., Pudasaini B., Park J.Y. et al.* // Organometallics. 2020. V. 3. P. 679.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00822>
28. *Kostyuchenko A.S., Kurowska A., Zassowski P. et al.* // J. Org. Chem. 2019. V. 84. P. 10040.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01216>

УДК 539.26+542.957

КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ C_2B_9 -*нидо*-КАРБОРАНА И ТРИДЕНТАТНЫХ ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ© 2023 г. А. А. Кальтенберг^а, А. Д. Башилова^а, Н. В. Сомов^а, Ю. Б. Малышева^а, И. Д. Гришин^{а, *}^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Взаимодействие *bis*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламина (PNP) и *bis*(2-метилпиридил)бензиламина (NNN) с известным *клозо*-рутенакарбораном $[3-H-3-Cl-3,3-(PPh_3)_2-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}]$ (**1**) приводит к образованию новых карборановых комплексов рутения $3,3,3-(bis(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин)-клозо-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}$ (**2**) и $3,3,3-(bis(2-метилпиридил)бензиламин)-псевдо-клозо-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}$ (**3**) соответственно. Полученные комплексы исследованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, времяпролетной МАЛДИ МС. Оптимизация геометрии впервые полученного комплекса **2** методом квантово-химического моделирования сводится к *клозо*-конфигурации, в то же время комплекс **3** стабилен как в *клозо*-, так и в *псевдоклозо*-форме. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов установлено, что комплекс **2** имеет *клозо*-, а **3** – *псевдоклозо*-строение. Исследование электрохимических свойств показало, что комплексы **2** и **3** способны к обратимому окислению.

Ключевые слова: *клозо*-рутенакарбораны, аминфосфины, аминопиридины, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044457X23700241, EDN: WKKOGJ

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические гидриды бора и их производные – карбораны, построенные за счет полицентровых связей, являются ценными лигандами, способными образовывать комплексы с широким рядом переходных металлов [1, 2]. Наиболее исследованными соединениями данного типа являются комплексы переходных металлов с C_2B_9 -*нидо*-карборановым лигандом ввиду их структурной близости с соответствующими циклопентадиенильными производными [3]. По сравнению с циклопентадиенил-анионом карборановый лиганд несет двойной отрицательный заряд и характеризуется пространственной ароматичностью, обуславливающей ряд специфических свойств, одним из которых является выявленное для ряда металакарборанов увеличение расстояния между атомами углерода вплоть до полного разрыва ковалентной связи. Соединения такого типа принято называть комплексами *псевдоклозо*-строения [4–7], а причины появления отмеченного структурного искажения карборанового лиганда являются дискуссионными.

Большое количество *псевдоклозо*-дикарборанов было получено авторами [8–10]. Их отличительной особенностью является наличие объемных заместителей при атомах углерода лиганда,

что позволило объяснить разрыв межуглеродной связи определяющим влиянием стерических факторов (схема 1). Осуществленный в 2008 г. синтез 12-вершинного металакарборана на основе C, C' -добензилзамещенного *нидо*-карборана $[3-(\eta^5-C_5Me_5)-1,2-Bn_2-3,1,2-клозо-RhC_2B_9H_9]$ [11], имеющего *клозо*-строение несмотря на наличие объемных заместителей при атомах углерода лиганда, заставил пересмотреть высказанное предположение. Дальнейшие работы в данной области, посвященные оценке влияния лигандного окружения атома металла на конфигурацию карборановых комплексов переходных металлов, позволили сделать вывод о том, что электронные факторы оказывают на нее не меньшее влияние [12, 13].

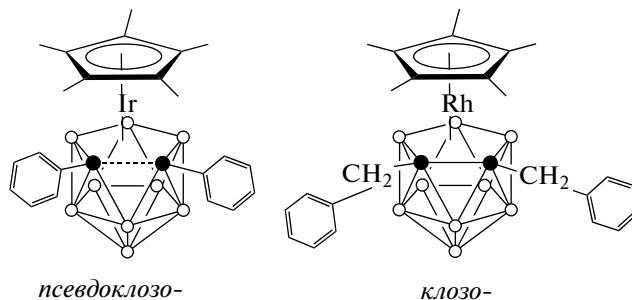


Схема 1.

Ранее нами был синтезирован ряд рутенакарборанов, содержащих тридентатные фосфиновые [14, 15] и аминопиридиновые лиганды [16], и установлено, что комплексы на основе первых лигандов характеризуются *κлозо*-строением, тогда как соответствующие азотсодержащие производные находятся в *псевдоклозо*-форме, это позволило сделать вывод об определяющем влиянии лиганда, координированного к атому металла, на структуру дикарболлид-аниона.

С целью более глубокого исследования указанных закономерностей в рамках данного исследования был осуществлен синтез новых рутенакарборанов на основе аминопиридинового и аминодифосфинового лигандов близкого строения и проведено сравнение их структурных особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона. Бензол ($t_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$), используемый в синтезе, очищали перегонкой в атмосфере аргона над металлическим натрием, *n*-гексан ($t_{\text{кип}} = 68^\circ\text{C}$) и хлористый метилен ($t_{\text{кип}} = 40^\circ\text{C}$) перегоняли над гидридом кальция. Исходный комплекс **1** был получен по стандартной методике [17]. *Бис*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин и *бис*(2-метилпиридил)бензиламин были получены по известным методикам, описанным в работах [18, 19].

Выделение продуктов методом колоночной хроматографии и их очистку с помощью перекристаллизации осуществляли на воздухе. Для хроматографирования использовали силикагель марки Macherey-Nagel (230–400 mesh).

Спектры ^1H (400 МГц), ^{31}P (161.9 МГц) и ^{11}B (128.3 МГц) ЯМР регистрировали на спектрометре Agilent DD2 NMR 400NB в дейтерированном диметилсульфоксиде. Химические сдвиги в спектре ^1H приведены относительно остаточных сигналов дейтерированных растворителей, в качестве стандартов для калибровки спектров ^{31}P и ^{11}B использовали H_3PO_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ соответственно. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Infracum FT в твердой матрице бромида калия. Анализ металлокомплексов методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии проводили в линейном режиме на приборе Bruker Microflex LT с использованием DCTB в качестве матрицы, нанося растворы на подложку из нержавеющей стали по методике, изложенной в работе [20]. Квантово-химическое моделирование выполняли с использованием программного пакета Gaussian 03 [21] в рамках теории функционала плотности. При расчетах применяли функционал B3PW91 [22]. Для проведения расчетов был выбран базисный набор, состоящий из функций 6-31G(d) для атомов элементов I–III периодов и Lanl2DZ [23], который включает в себя эффективный псевдопотен-

циал (ЕСР), моделирующий поведение остоновых электронов для атома рутения. Электрохимические эксперименты проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с платиновыми электродами с помощью потенциостата IPC Pro. В качестве фоновой электролита использовали тетрафтороборат тетрабутиламмония, измерения потенциалов проводили относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения. Для пересчета потенциалов относительно ферроцена как внутреннего стандарта его вводили непосредственно в электрохимическую ячейку после проведения исследований комплекса и измеряли потенциал перехода Fc/Fc^+ , значение которого принимали за ноль.

Синтез 3,3,3-бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (2). В колбу Шленка загружали 60 мг (0.075 ммоль) *κлозо*-рутенакарборана $[\text{3-H-3-Cl-3,3-(PPh}_3)_2\text{-3,1,2-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ и 44 мг (0.083 ммоль) *бис*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали и заполняли аргоном. В колбу добавляли 15 мл бензола, свежеперегнанного под аргоном. Раствор нагревали при 60°C в течение 4 ч, по окончании растворитель упаривали на ротаторном испарителе, а полученный твердый остаток желтого цвета растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на колонке с силикагелем. Смесью хлористого метилена и *n*-гексана (1 : 1) элюировали полосу желтого цвета. После перекристаллизации из смеси ацетон/*n*-гексан выделили 36.7 мг (64%) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): 7.46 (м, 2H, Ph), 7.38 (м, 3H, Ph), 7.21–7.28 (м, 16H, Ph), 6.98 (т, 4H, Ph), 3.27 (м, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.75–2.82 (м, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.71 (уш. с, 2H, NCH_2); 3.38 (уш. с, 2H, CH_{carb}); спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): 51.45. Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): –3.97 (1B), –7.95 (1B), –12.37 (6B), –21.37 (1B); {B} = –11.9. МАЛДИ МС: 765.3 (M+). ИК-спектр (cm^{-1}): 2529.9 $\nu_{\text{вал}}$ (B–H); 2924.5, 2852.5 $\nu_{\text{вал}}$ (C–H).

Синтез 3,3,3-(бис(2-метилпиридил)бензиламин)-псевдоклозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (3). В колбу Шленка загружали 100 мг (0.125 ммоль) *κлозо*-рутенакарборана $[\text{3-H-3-Cl-3,3-(PPh}_3)_2\text{-3,1,2-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ и 40 мг (0.140 ммоль) *бис*(2-метилпиридил)бензиламина. В токе аргона в колбу добавляли 15 мл бензола, свежеперегнанного под аргоном. Раствор нагревали при 60°C в течение 4 ч. Полученный раствор наносили на хроматографическую колонку с силикагелем, в качестве элюента использовали смесь хлористого метилена и гексана (2 : 1). После перекристаллизации из хлористого метилена выделили 43.2 мг (67%) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): 8.68 (д, 2H, Py), 7.92 (д, 2H, Py), 7.57–7.49 (м, 5H, Ph), 7.22 (д, 2H,

Py), 7.06 (т, 2H, Py), 5.39 (д, 2H, NCH_2Py), 5.35 (с, 2H, NCH_2Ph), 4.09 (д, 2H, NCH_2Py), 4.06 (уш. с, 2H, CH_{carb}). Спектр ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ (CD_3SO , 25°C, δ , м.д.): 24.45 (1В), 5.38 (2В), 2.95 (2В), -3.19 (3В), -23.12 (1В); $\{B\} = 0.9$. МАЛДИ МС: 523.2 (М+). ИК-спектр (cm^{-1}): 2503.8 $\nu_{вал}(B-H)$.

Рентгеноструктурное исследование комплексов 2 и 3. Монокристаллы соединений **2** и **3**, использованные для рентгеноструктурного анализа, были выращены путем медленной диффузии *n*-гексана в раствор комплекса в ацетоне (для соединения **2**) или хлористом метиле (для **3**). Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [24] и ShelXle [25]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода определе-

ны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие известного *κ*лозо-рутенакарборана **1** с бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином или бис(2-метилпиридил)бензиламином в бензоле при 60°C приводит к образованию соединений **2** и **3** соответственно (схема 2). Новые соединения были выделены в виде желтых кристаллических веществ с выходом ~65% после очистки методом колоночной хроматографии и перекристаллизации.

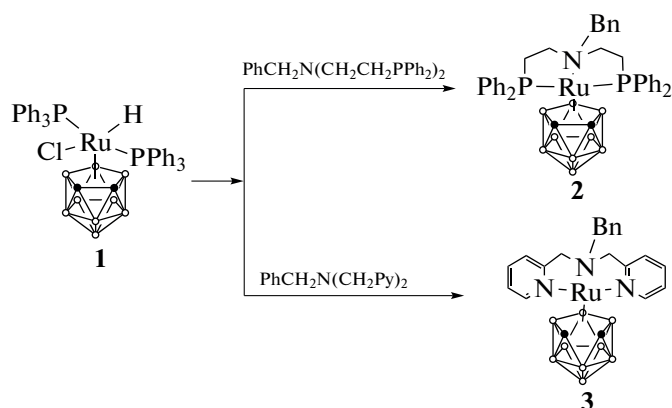


Схема 2.

Строение соединений определено на основании совокупности физико-химических методов анализа. Соединения **2** и **3** характеризуются низкой растворимостью в хлористом метиле и бензоле, по этой причине регистрацию спектров ЯМР проводили в $(CD_3)_2SO$. В спектре ЯМР 1H соединения **2** (рис. 1) наблюдаются сигналы от протонов фенильных групп аминфосфинового лиганда в виде мультиплетов в области 7.46–6.98 м.д. Сигналы от атомов водорода этиленовых мостиковых фрагментов проявляются в виде двух мультиплетов при 3.27 и 2.75–2.82 м.д., между которыми наблюдается корреляция в двумерном спектре ЯМР $^1H-^1H$ COSY. Пара метиленовых протонов бензильного заместителя резонирует при 4.71 м.д., в то время как сигнал от CH -протонов карборановой корзины наблюдается в виде уширенного синглета при 3.38 м.д. Положение сигналов протонов бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламинового лиганда в спектре соединения **2** хорошо соотносится с данными, полученными при ис-

следовании мостикового биядерного рутениевого комплекса на основе этого же лиганда [19].

В спектре ЯМР ^{31}P соединения **2** присутствует единственный сигнал в области 51.45 м.д., что свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора в молекуле и ее симметрии. Спектр ЯМР ^{11}B (рис. 2) представлен четырьмя сигналами: -3.97 , -7.95 , -12.37 и -21.37 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1 : 6 : 1. Средневзвешенное борное число $\{B\}$, определяемое как отношение суммы произведений интегральных интенсивностей сигналов и их химических сдвигов к общей интегральной интенсивности, составляет -11.9 м.д., что характерно для *κ*лозо-рутенакарборанов [27].

В ИК-спектре соединения **2** наблюдается характерная для карборановых кластеров полоса поглощения в области 2455–2610 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $B-H$ карборанового фрагмента, для **3** аналогичная полоса лежит в области 2400–2610 cm^{-1} . В масс-спектре соединения **2**, зарегистрированном в режиме регистрации по-

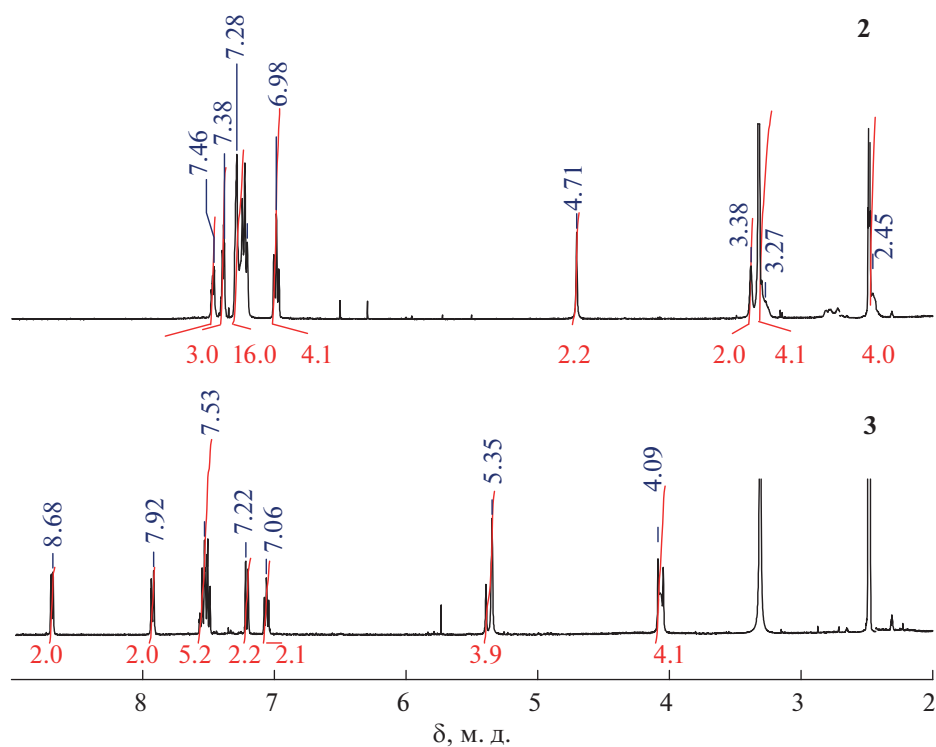
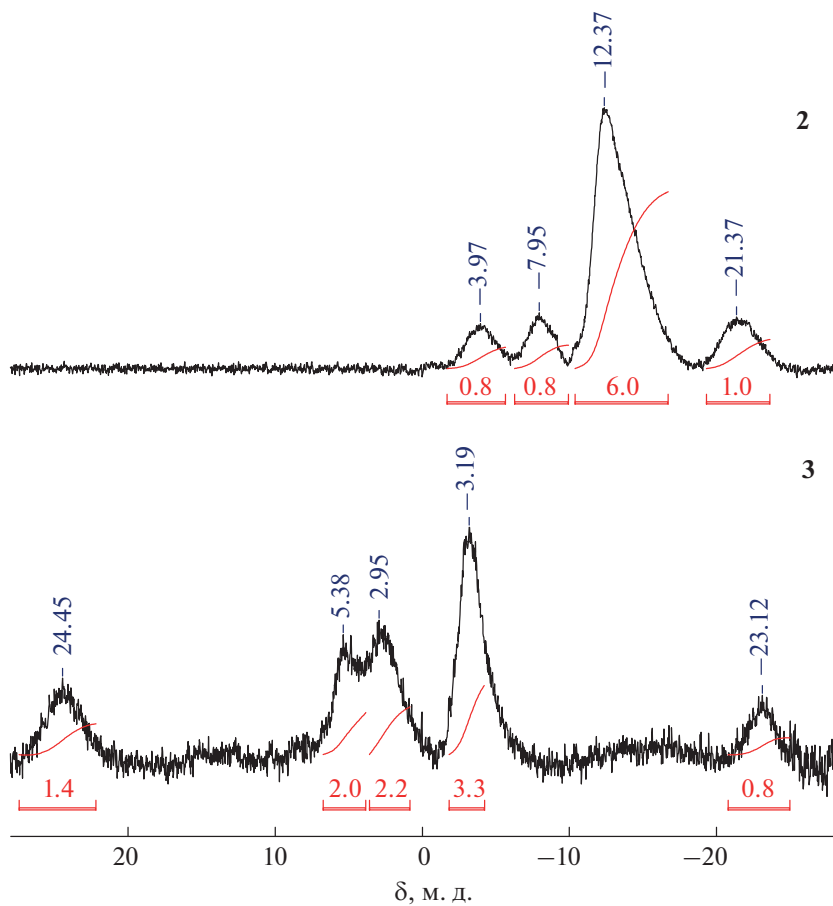
Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры

Параметр	Значение	
Формула	$C_{40.75}H_{52.75}B_9NOP_2Ru$	$C_{22}H_{32}B_9Cl_2N_3Ru$
CCDC	2261872	2237099
<i>M</i>	832.89	607.76
Сингония, <i>Z</i>	Моноклинная, 4	Моноклинная, 4
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>T</i> , К	293(2)	100.00(10)
<i>a</i> , Å	14.6767(2)	11.7081(10)
<i>b</i> , Å	14.24760(10)	11.7478(6)
<i>c</i> , Å	21.2656(2)	26.427(2)
α , град	90	90
β , град	100.3070(10)	129.700(14)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	4375.04(8)	2796.7(6)
ρ_x , г/см ³	1.264	1.443
μ , мм ⁻¹	0.464	0.771
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.261/1.000	0.775/0.899
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)	Аналитический [26]
<i>F</i> (000)	1725	1232
Размер кристалла, мм	$0.621 \times 0.376 \times 0.256$	$0.416 \times 0.171 \times 0.137$
Дифрактометр/излучение/монокроматор/тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K/MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å/Micro-Max-003/ ω -сканирование	Rigaku XtaLab, MM003, P200K/MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å/Micro-Max-003/ ω -сканирование
Диапазон θ , град	3.021–30.508	2.496–26.372
Диапазон индексов	$-20 \leq h \leq 20$	$-14 \leq h \leq 14$
	$-20 \leq k \leq 20$	$-11 \leq k \leq 14$
	$-30 \leq l \leq 30$	$-32 \leq l \leq 33$
Измерено рефлексов, всего/независимых/с $I > 2\sigma(I)/R_{int}$	181 126/13 305/12 133/0.0291	23 300/5712/4818/0.1260
Число уточняемых параметров	506	341
GOOF	1.044	1.048
<i>R</i> -факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0306$	$R_1 = 0.0515$
	$wR_2 = 0.0820$	$wR_2 = 0.1243$
<i>R</i> -факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0344$	$R_1 = 0.0609$
	$wR_2 = 0.0846$	$wR_2 = 0.1289$
$\Delta\rho$ (min/max), e Å ⁻³	–0.597/1.328	–2.258/1.662

ложительных ионов, наблюдается сигнал при $m/z = 765.3$, изотопное распределение которого соответствует молекулярному иону 2^+ .

В спектре ЯМР 1H соединения **3** (рис. 1) присутствуют сигналы от протонов фенильного и пиридиновых ядер в виде мультиплетов в области 8.68–7.06 м.д., характерной для комплексов с подобными аминопиридиновыми лигандами [28]. Атомы водорода двух метиленовых мостиков, на-

ходящихся между пиридиновым кольцом и атомом азота, проявляются в виде двух дублетов в области 5.39 и 4.09 м.д. Метиленовые протоны бензильной группы проявляются в виде сигнала при 5.35 м.д., а уширенный синглет с химическим сдвигом 4.06 м.д. соответствует атомам водорода при атомах углерода карборановой корзины. Следует отметить смещение двух последних сигналов в область слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами для соединения **2** (4.71 и 3.38 м.д.) на

Рис. 1. Спектры ЯМР 1H соединений **2** и **3**. Растворитель — CD_3SO .Рис. 2. Спектры ЯМР ^{11}B соединений **2** и **3**. Растворитель — CD_3SO .

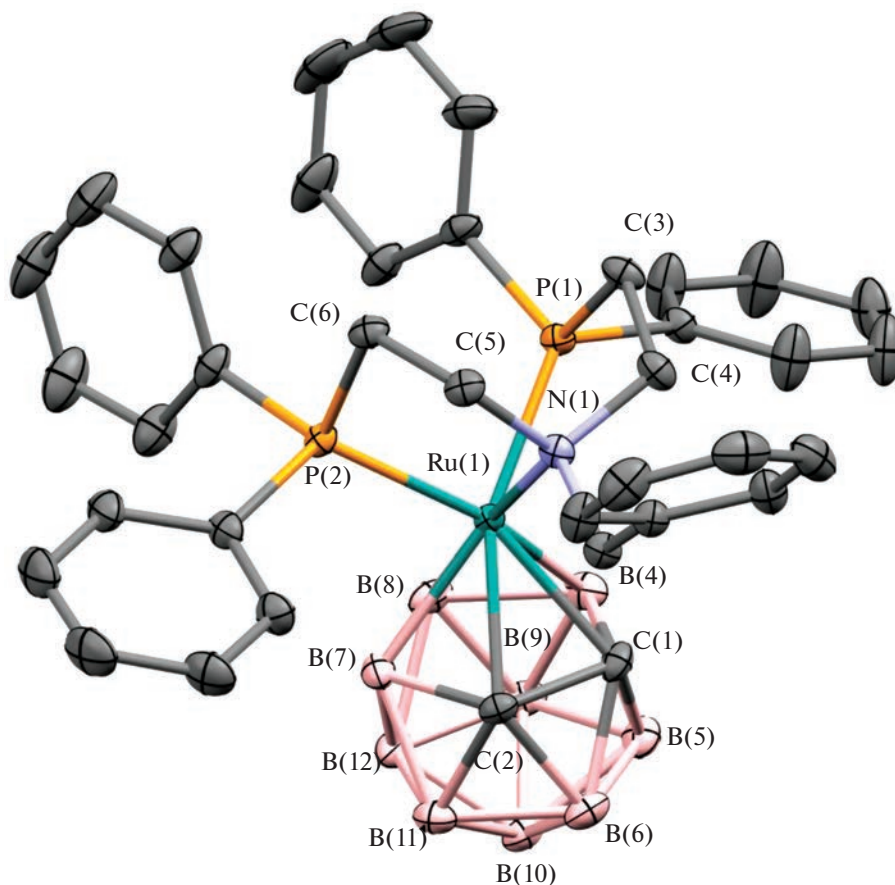


Рис. 3. Молекулярная структура соединения 2.

~0.6 м.д., что свидетельствует об их меньшей экранированности и является косвенным указанием на *псевдоклозо*-структуру карборановой корзины в соединении 3.

Сигналы в спектре ЯМР ^{11}B , зарегистрированном для комплекса 3, смещены в сторону более слабого поля относительно аналогичных сигналов для комплекса 2 (рис. 2) и проявляются при 24.45, 5.38, 2.95, –3.19 и –23.12 м.д. Соединение 3 характеризуется более высоким значением средневзвешенного борного числа $\{B\} = 0.9$ м.д., что является характерным признаком *псевдоклозо*-строения комплекса [27].

МАЛДИ масс-спектр соединения 3, зарегистрированный в режиме регистрации положительных ионов, представлен сигналом, соответствующим молекулярному иону $[3]^+$ с $m/z = 523.2$ и характерным для рутенакарборанов изотопным распределением.

Проведенный рентгеноструктурный анализ позволил однозначно определить структуру комплексов 2 и 3 (рис. 3, 4). В обоих случаях атом рутения связан с атомами бора и углерода открытой пентагональной плоскости карборанового остова и со-

ответствующими гетероатомами тридентатных лигандов. В обоих соединениях третичный атом азота, связанный с бензильным фрагментом, расположен над атомами углерода карборанового лиганда.

В литературе описан ряд комплексов рутения с *бис*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином [18, 29, 30], в которых рассматриваемый лиганд является тридентатным и имеет меридиональную конфигурацию, при которой величина угла PRuP составляет порядка 140° – 170° . Полученный комплекс 2 – первый пример структурно охарактеризованного комплекса, в котором данный аминфосфиновый лиганд находится в граневой конфигурации с валентным углом $92.12(2)^\circ$, близким к таковому в ранее полученном рутенакарборане 3,3,3-*бис*(2-(дифенилфосфиноэтил)фенилфосфин-*клозо*-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (4) ($92.91(3)^\circ$) [15]. В литературе известны комплексы рутения с близкими по структуре аминфосфиновыми лигандами, имеющие граневую конфигурацию, например комплекс $[\text{ClRu}\{\text{P,N,P}-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7\}(\text{CO})]$ [31], для которых значение валентного угла PRuP составляет $\sim 100^\circ$. Уменьшение валентного угла в случае соединения 2 обусловлено взаимным от-

талкиванием объемных фенильных заместителей при атомах фосфора и η^5 -связанного нидо-карборанового лиганда.

Аминопиридиновый лиганд в **3** также находится в граневой конфигурации, соответствующие длины связей и валентные углы близки к таковым в полученных рутенакарборанах, различающихся заместителями при атоме азота [16], а также в комплексе рутения с гексадиенил-анионом и похожим по строению *bis*(2-метилпиридил)метиламином [$(\eta^5-C_6H_7)Ru\{(2-C_5NH_4CH_2)_2NCH_3\}\}[PF_6]$ [26].

Главным структурным различием комплексов **2** и **3** является расстояние C—C в дикарболлидном фрагменте. В случае соединения **2** длина связи составляет 1.633(2) Å, что характерно для комплексов *клозо*-строения [13, 15, 32]. Напротив, межуатеродное расстояние в **3** существенно больше сумм ковалентных радиусов и равно 2.460(0) Å, что говорит об отсутствии ковалентного связывания и *псевдоклозо*-конформации комплекса.

Переход карборановой корзины в *псевдоклозо*-конформацию также приводит к выходу атома B(6) из плоскости нижнего яруса лиганда и уменьшению расстояния Ru(1)—B(6). В комплексе **3** оно составляет 2.910 Å по сравнению с расстоянием 3.561 Å, наблюдаемым в **2** и характерным для *клозо*-рутенакарборанов.

Расстояния между атомом рутения и атомами открытой C_2B_3 -грани карборановой корзины в комплексе **2** в среднем на 0.1 Å больше аналогичных расстояний в комплексе **3** (табл. 2). Следует также отметить меньшее межатомное расстояние Ru(1)—N(1) в **3** (2.253(2) Å) по сравнению с таковым в комплексе **2** (2.344(1) Å). Наблюдаемые особенности свидетельствуют о большем донировании электронной плотности со стороны аминогруппы и карборанового лиганда на атом металла в аминопиридиновом производном **3** по сравнению с **2**. При этом не наблюдается существенного различия в величинах валентных углов RuN(1)C при атоме азота, характеризующих его пирамидализацию.

Проведенное методом циклической вольтамперометрии электрохимическое исследование соединений **2** и **3** показало, что для обоих комплексов характерен переход Ru(II)—Ru(III) при значениях потенциала 0.26 и 0.04 В относительно ферроцена соответственно. Зарегистрированные кривые ЦВА, отражающие обратимый характер перехода, приведены на рис. 5. Определенное значение $E_{1/2}$ для комплекса **2** сопоставимо со значениями, полученными ранее для структурно связанных комплексов рутения *псевдоклозо*-строения [16]. В то же время значение окислительно-восстановительного потенциала перехода Ru(II)—Ru(III) для **3** характерно для карборановых комплексов рутения(II) на основе дифосфиновых лигандов. В част-

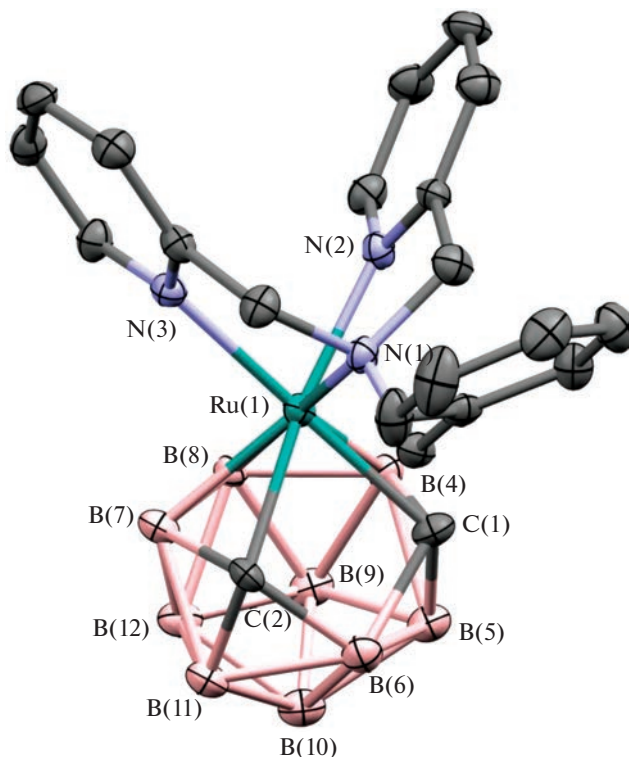


Рис. 4. Молекулярная структура соединения **3**.

ности, оно близко к таковому для [3-NCCN $_3$ -3,3-(κ^2 -dppe)-*клозо*-3,1,2-Ru $C_2B_3H_{11}$] (0.24 В) [32].

Проведенное методом функционала плотности квантово-химическое моделирование показало, что минимум на кривой потенциальной энергии соединения **2** соответствует *клозо*-конфигурации, что согласуется с экспериментальными данными. Различные попытки оптимизации геометрии комплекса **2** в *псевдоклозо*-форме приводят к переходу в более стабильную *клозо*-форму. При этом для комплекса **3** характерны два локальных минимума потенциальной энергии, отвечающие как *клозо*-, так и *псевдоклозо*-формам и разделенные переходным состоянием. Следует отметить, что, согласно выбранной расчетной модели, разница между энергиями соответствующих конформаций соединения **3** незначительна и составляет всего лишь 0.4 ккал/моль, а энергия активации соответствующего перехода — порядка 2 ккал/моль (рис. 6).

Наблюдаемое влияние природы тридентатного лиганда в структуре рутенакарборана на конформацию карборанового лиганда может быть объяснено перераспределением электронной плотности в молекуле комплекса, вызванным наличием аминопиридинового лиганда, который подобно пиридину является сильным π -акцептором. Обратное донирование с металла на разрыхляющие π -орбитали аминопиридинового лиганда приво-

Таблица 2. Основные геометрические параметры молекул **2** и **3**

2		3	
Длина связи, Å			
Ru(1)–P(1)	2.3138(6)	Ru(1)–N(2)	2.108(2)
Ru(1)–P(2)	2.2918(5)	Ru(1)–N(3)	2.132(4)
Ru(1)– N(1)	2.344(1)	Ru(1)– N(1)	2.253(2)
Ru(1)–C(1)	2.231(1)	Ru(1)–C(1)	2.116(5)
Ru(1)–C(2)	2.217(2)	Ru(1)–C(2)	2.103(3)
Ru(1)–B(4)	2.262(2)	Ru(1)–B(4)	2.168(4)
Ru(1)–B(7)	2.235(2)	Ru(1)–B(7)	2.161(4)
Ru(1)–B(8)	2.276(2)	Ru(1)–B(8)	2.207(3)
C(1)–C(2)	1.633(2)	C(1)–C(2)	2.460(0)
Ru(1)–B(6)	3.561(0)	Ru(1)–B(6)	2.910(0)
Угол, град			
P(1)Ru(1)P(2)	92.12(2)	N(2)Ru(1)N(3)	78.4(1)
P(1)Ru(1)N(1)	81.17(4)	N(1)Ru(1)N(2)	79.0(1)
N(1)Ru(1)P(2)	80.72(4)	N(1)Ru(1)N(3)	78.0(1)

дит к возникновению дефицита электронной плотности, которое компенсируется смещением плотности на рутений со стороны третичного атома азота и карборанового лиганда и приводит к разрыхлению связи С–С в последнем. Это отражается в отмеченном выше слабopольном смеще-

нии сигналов протонов CH_2 -группы бензильного фрагмента и протонов при атомах углерода карборановой корзины в спектре ЯМР ^1H , а также сокращении расстояний Ru–B, Ru–C и Ru–N(1) в **3**. Отмеченное донирование со стороны карборанового лиганда, в свою очередь, увеличивает

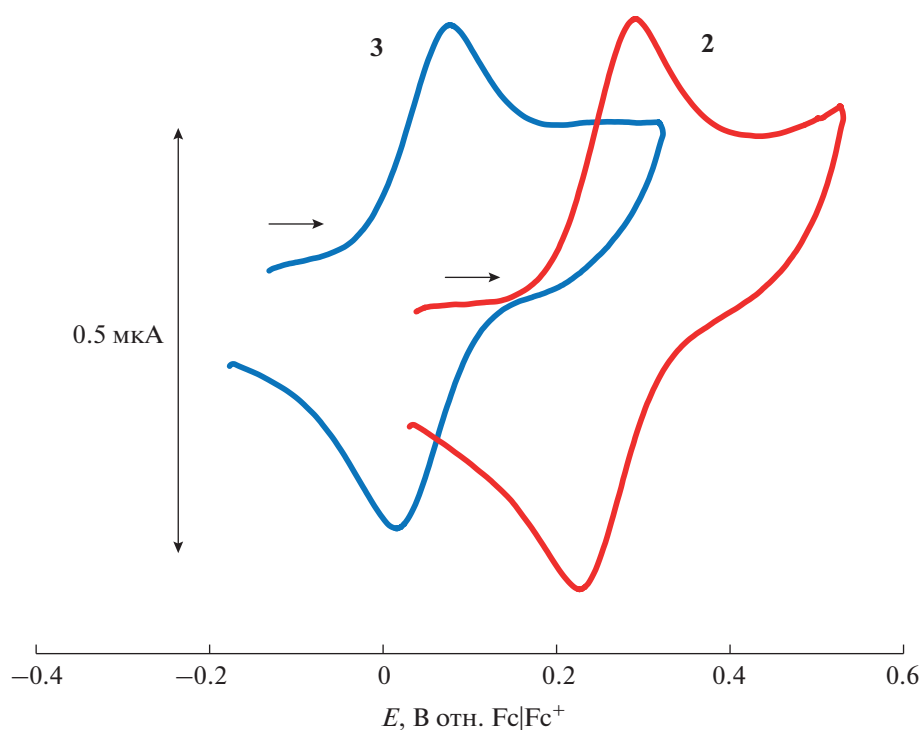


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для соединений **2** и **3** в растворе 1,2-дихлорэтана (0.003 М). Фоновый электролит – NBu_4PF_6 (0.2 М). Скорость развертки 100 мВ/с.

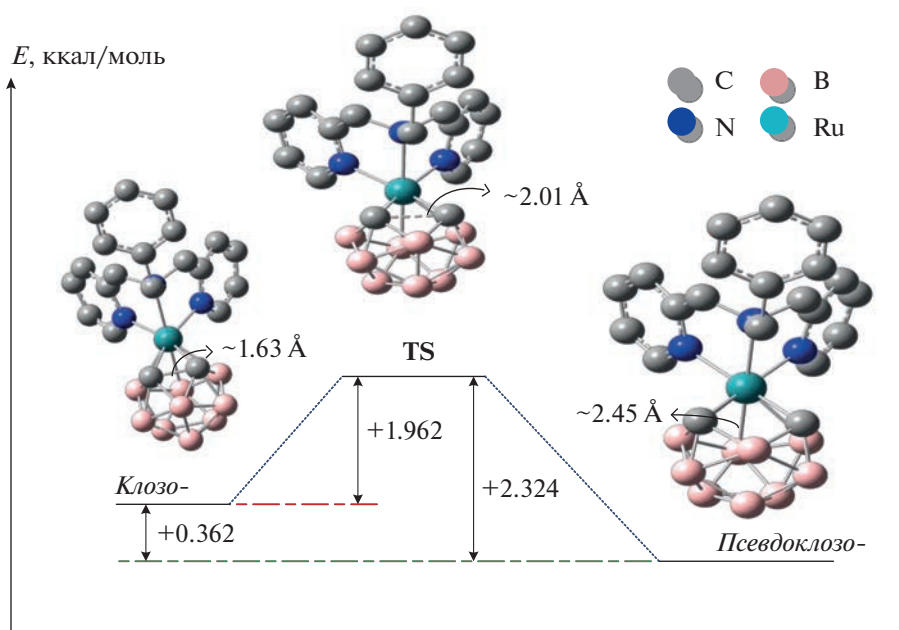


Рис. 6. Энергетическая диаграмма перехода от *клозо*- к *псевдоклозо*-конфигурации соединения **3**. Приведено значение внутренней энергии нулевого колебательного уровня относительно соответствующей энергии *псевдоклозо*-конформации (ккал/моль).

электронную плотность на атоме рутения и ведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала, наблюдаемого методом ЦВА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые карборановые кластеры рутения с тридентатными аминопиридиновыми и аминифосфиновыми лигандами. Показано, что комплекс, содержащий аминифосфиновый лиганд, является классическим *клозо*-рутенакарбораном, тогда как аминопиридиновое производное имеет *псевдоклозо*-строение. Таким образом, конфигурация карборанового лиганда в металлкарборанах в значительной степени зависит от электронной плотности на атоме металла и донорно-акцепторных свойств связанных с ним дополнительных лигандов. Полученные результаты позволяют предположить, что дальнейший поиск *псевдоклозо*-металлакарборанов следует вести среди комплексов, характеризующихся дефицитом электронной плотности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matveev E.Yu., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
2. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.
3. Стогний М.Ю., Богданова Е.В., Ануфриев С.А., Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 67. № 10. С. 1390.
4. Yao Z.J., Lin Y.J., Li Z.H., Jin G.X. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 8. P. 2611. <https://doi.org/10.1002/chem.201203850>
5. Powley S.L., Rosair G.M., Welch A.J. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 29. P. 11742. <https://doi.org/10.1039/c6dt01888b>
6. Gozzi M., Schwarze B., Coburger P., Hey-Hawkins E. // Inorganics. 2019. V. 7. № 7. P. 91. <https://doi.org/10.3390/INORGANICS7070091>
7. Джонс Дж.Дж., Робертсон А.П.М., Розэйр Дж.М., Уэлч А.Дж. // Изв. АН. Сер. Хим. 2020. С. 1594.
8. Garrioch R.M., Rosair G.M., Welch A.J. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 614-615. P. 153. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00572-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00572-6)
9. McIntosh R.D., Ellis D., Giles B.T. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 3745. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.023>

10. *Reed D., Welch A.J., Cowie J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 1999. V. 289. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00062-6](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00062-6)
11. *Alekseev L.S., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 3331.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.06.018>
12. *Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Loginov D.A., Kudinov A.R.* // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 798. № 1. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.007>
13. *Jones J.J., English L.E., Robertson A.P.M. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 865. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.007>
14. *Кальтенберг А.А., Пенкаль А.М., Сомов Н.В., Гришин И.Д.* // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2020. С. 770
15. *Kaltenberg A.A. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020, V. 917. P. 121291.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121291>
16. *Kaltenberg A.A., Somov N.V., Malysheva Y.B. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 46. P. 4868.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100765>
17. *Chizhevsky I.T., Lobanova I.A., Bregadze V.I. et al.* // *Mendeleev Commun.* 1991. V. 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1070/MC1991v001n02ABEH000027>
18. *Rahman M.S., Prince P.D., Steed J.W., Hii K.K.* // *Organometallics*. 2002. V. 21. P. 4927.
<https://doi.org/10.1021/om0201314>
19. *Misawa-Suzuki T., Matsuya K., Watanabe T., Nagao H.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 16182.
<https://doi.org/10.1039/C8DT03507E>
20. *Гришин И.Д., Агафонова К.С., Тюрин А.П. и др.* // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2014. С. 945.
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2004).
22. *Perdew J.P., Wang Y.* // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 13244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
23. *Hay P.J., Wadt W.R.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 270.
<https://doi.org/10.1063/1.448799>
24. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. Sect. A*. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1063/1.448799>
25. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
26. *Clark R.C., Reid J.S.* // *Acta Cryst.* 1995. V. 51. P. 887.
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>
27. *Bould J., Kennedy J.D.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 749. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.08.018>
28. *Mishra H., Patra A.K., Mukherjee R.* // *Inorganica Chimica Acta*. 2009. V. 362. P. 483.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.04.043>
29. *Ramaraj A., Nethaji M., Jagirdar B.R.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 14625
<https://doi.org/10.1039/C4DT01570C>
30. *Ramaraj A., Hari K., Reddy K. et al.* // *Organometallics*. 2017. V. 36. P. 2736.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00210>
31. *Bianchini C., Innocenti P., Peruzzini M. al.* // *Organometallics*. 1996. V. 15. P. 272.
<https://doi.org/10.1021/om950721k>
32. *Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 946–947. P. 121908.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121908>

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ *N*-(2,5- БИС(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ФЕНИЛ)- α - ДИФЕНИЛФОСФОРИЛГЛИЦИНАТА

© 2023 г. И. Ф. Сахапов^{a, *}, А. А. Кагилев^{a, b}, А. О. Кантюков^{a, b}, И. К. Михайлов^{a, b},
О. С. Софьичева^a, Д. Р. Исламов^c, З. Н. Гафуров^a, Д. Г. Яхваров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, 420088 Россия

^bХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский)
федеральный университет, Казань, 420008 Россия

^cЛаборатория структурного анализа биомacroмолекул ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, 420011 Россия

*e-mail: ilyas.sakhapov@iopc.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Получен и охарактеризован новый бисхелатный комплекс кобальта (II) $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ (**1**), где DPG — *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицинат, являющийся первым примером комплекса кобальта, содержащего в своей структуре фосфорилированное производное α -аминокислоты. Методом рентгеновской дифракции определена октаэдрическая координационная геометрия комплекса кобальта **1**. Установлено, что электрохимическое восстановление полученного комплекса кобальта является необратимым двухэлектронным процессом ($E_p^{\text{red}} = -1.70$ В отн. Ag/AgNO_3 , 1×10^{-2} М в CH_3CN), приводящим к образованию металлического кобальта, адсорбированного на поверхности рабочего электрода.

Ключевые слова: α -фосфино- α -аминокислота, α -дифенилфосфорилглицинат, комплекс кобальта, рентгеновская дифракция, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044457X23601098, EDN: WOIXFC

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты, как природные, так и синтетические, являются одним из важнейших классов соединений за счет разнообразия их функций. Благодаря этому они находят широкое применение в различных областях синтетической химии, биохимии, медицины и каталитической химии, выполняя роль синтетических строительных блоков, органических катализаторов, и лигандов металлокомплексных катализаторов для получения практически значимых соединений [1–7]. Стоит отметить, что последние 10 лет активно растет интерес к синтетической модификации природных аминокислот путем введения в структуру α -аминокислоты фосфорорганических групп, [8–12] которые не только расширяют разнообразие природных α -аминокислот, но и оказывают значительное влияние на свойства α -аминокислот, придавая модифицированным производным по-

вышенную стабильность и настраивая их каталитические характеристики [13, 14].

N-замещенные α -фосфино- α -аминокислоты получают по реакции трехкомпонентной конденсации при комнатной температуре путем смешивания растворов соответствующего амина, вторичного фосфина и глиоксиловой кислоты в диэтиловом эфире или метаноле [15]. Данный метод является наиболее простым и селективным способом получения фосфорилированных в α -положение производных природных α -аминокислот, которые нашли применение в качестве лигандов высокоэффективных каталитических систем на основе переходных металлов для процессов олиго- и полимеризации этилена благодаря наличию гибридного PCO-фрагмента [16]. В зависимости от выбора используемых заместителей при NH-группе в α -фосфино- α -аминокислотах, продуктами реакции могут являться как короткие

α -олефины (бутен-1, гексен-1), так и мономодальные полиэтилены [17–20]. В настоящее время известно большое количество комплексов переходных металлов, образованных α -фосфино- α -аминокислотами. В качестве комплексообразователя в этих системах выступают ионы таких металлов как никель, хром, марганец, молибден, вольфрам и др. [10, 21, 22]. Однако, на сегодняшний день, в мировой литературе отсутствуют данные о комплексах кобальта, образованных α -фосфино- α -аминокислотами, хотя кобальт является одним из эссенциальных микроэлементов, и выполняет функцию кофактора ферментов кобаламинов, в том числе цианокобаламина (витамина В12). Таким образом, сочетание модифицированной природной аминокислоты с эссенциальным микроэлементом — кобальтом, представляется интересной и важной задачей для получения биологически активных соединений.

Целью настоящей работы является синтез и исследование структуры и свойств комплекса кобальта (II), образованного двумя эквивалентами *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот, 99.6%) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Получение комплекса **1** проводили в отсутствие атмосферы инертного газа. *N,N*-Диметилформамид (ДМФА) очищали трехкратной перегонкой над гидридом кальция в инертной атмосфере. Коммерческий CoBr_2 (Sigma–Aldrich) использовался без дополнительной очистки. Лиганд *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицинат был образован *in situ* вследствие окисления *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфиноглицина, полученного по ранее разработанной нами методике [23].

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ (1**).** Навеску лиганда *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфиноглицина (1.99 г, 4.4 ммоль) растворили в абсолютном ДМФА (5 мл) и добавили полученный желтый раствор к темно-синему раствору дибромид кобальта (0.48 г, 2.2 ммоль) в 5 мл абсолютного ДМФА. Полученный темно-зеленый раствор перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Через 36 часов наблюдалось медленное образование осадка красно-оранжевого цвета и кристаллов бисхелатного комплекса кобальта **1**, содержащего две молекулы *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината и две молекулы

ДМФА на один атом кобальта. Выход комплекса составил 1.68 г (67%).

Элементный анализ выполнен на CHNS высокотемпературном анализаторе Elementar vario MACRO cube:

	C	H	N
Найдено, %:	56.88	5.03	5.15
Для $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{CoN}_4\text{O}_{16}\text{P}_2$			
вычислено, %:	57.00	4.96	4.92

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) концентрация исследуемого комплекса **1** составляла 5×10^{-3} М в ДМФА, концентрация фоновой электролиты *n*-Bu₄NBF₄ составляла 1×10^{-1} М. Объем рабочего раствора составлял 5 мл. Все эксперименты проводили в атмосфере инертного газа (азота) в трехэлектродной электрохимической ячейке, оснащенной рабочим электродом, вспомогательным электродом и электродом сравнения (ЭС). В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод (СУ, рабочая поверхность 3.14 мм²). В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока диаметром 1 мм. В качестве ЭС использовали систему Ag/AgNO₃, 1×10^{-2} М в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В; относительно нас. к. э. +0.17 В). ЦВА-кривые записывали при постоянной скорости развертки потенциала рабочего электрода 50 мВ/с при помощи потенциостата E2P фирмы BASi Epsilon (США) с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплекса **1** был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (1.54184 Å) при температуре 100 К. Полученные данные были проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Модуль GRAL использовался для анализа систематических затуханий и определения пространственной группы симметрии. Структура была решена прямым методом с использованием SHELXT [24] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием SHELXL [25]. Все неводородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели наездника. Изображения сгенерированы с помощью программы Mercury 4.1 [26]. Кристаллы были получены методом

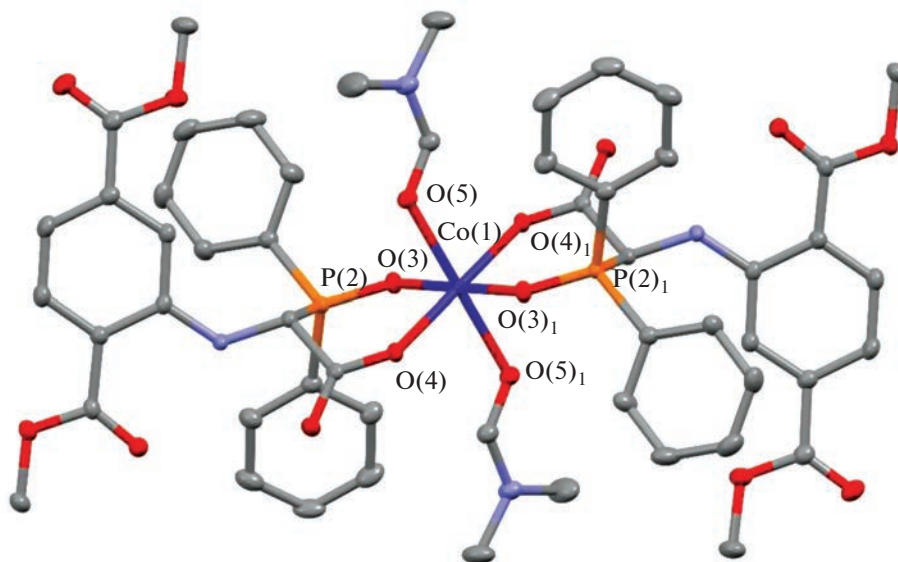


Рис. 1. Общий вид молекулы **1** в кристалле (атомы водорода не показаны).

медленного испарения. Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>), CCDC: 2259215.

Кристаллографические данные кобальтового комплекса $C_{54}H_{56}CoN_4O_{16}P_2$ ($M = 1137.89$ г/моль): моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$ (№ 14), $a = 9.57910(10)$ Å, $b = 34.0996(3)$ Å, $c = 8.21580(10)$ Å, $\beta = 103.0330(10)^\circ$, $V = 2614.51(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 101(1)$ K, $\mu(CuK\alpha) = 3.795$ мм⁻¹, $D_{calc} = 1.445$ г/см³, 35914 измерено отражений ($5.184^\circ \leq 2\theta \leq 154.398^\circ$),

из них уникальных: 5382 ($R_{int} = 0.0406$, $R_{sigma} = 0.0233$), которые использовались во всех расчетах. $R_1 = 0.0337$ ($I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.0845$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе представлен синтез первого примера комплекса кобальта на основе α -фосфино- α -аминокислоты *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината (схема 1, комплекс **1**), структура которого была подтверждена методом рентгеновской дифракции.

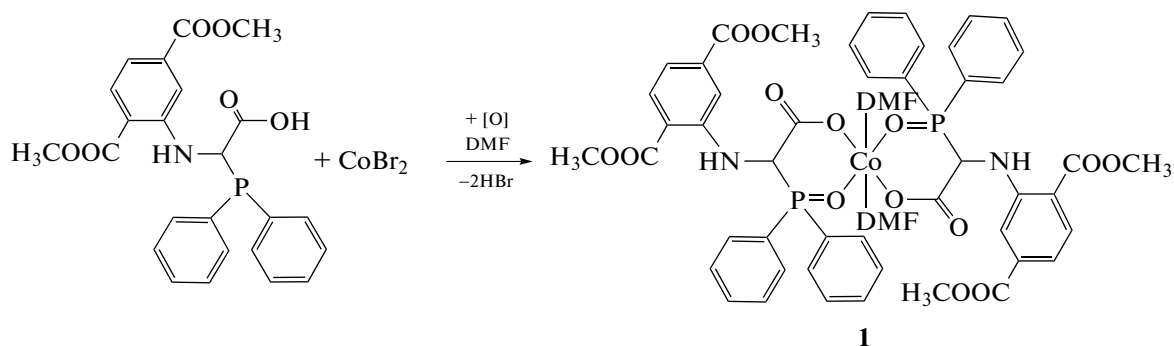


Схема 1. Синтез комплекса **1**.

Согласно рентгенодифракционным данным, комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1$. В элементарной ячейке наблюдали одну молекулу комплекса с двумя скоординированными к металлическому центру молекулами ДМФА и двумя молекулами *N*-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилгли-

цината. Геометрия металлического центра в пространстве представлена в виде октаэдра (рис. 1).

В табл. 1 представлены длины связей и валентные углы атомов, связанных с металлическим центром в комплексе **1**. Методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства комплекса **1**.

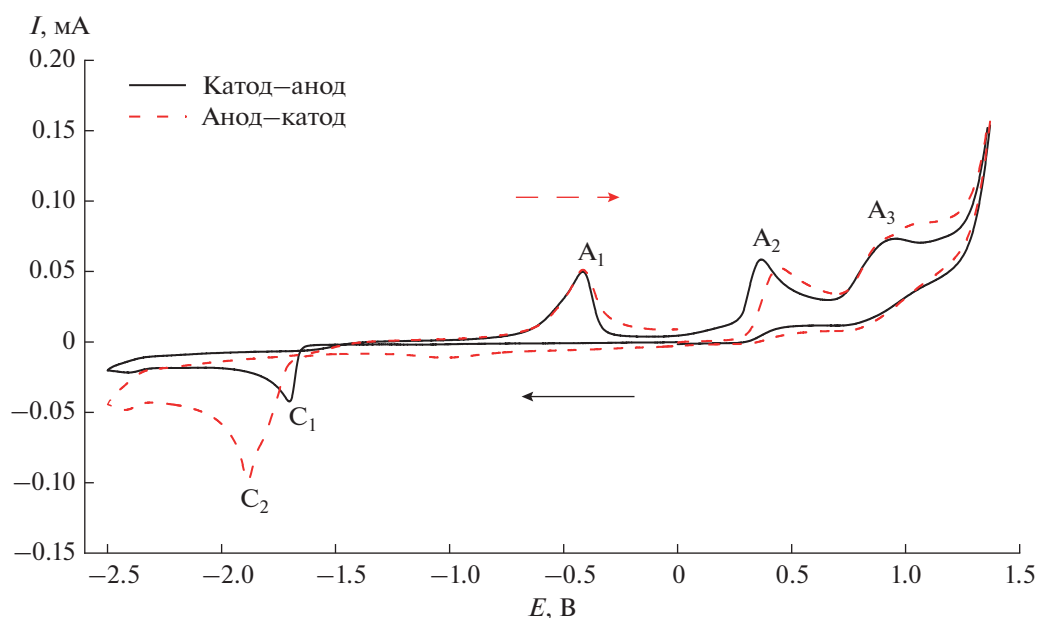


Рис. 2. ЦВА-кривые комплекса **1**. Развертка потенциала рабочего электрода от 0.00 до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 до 1.40 В, далее до -2.50 В и обратно до 0.00 В (пунктир).

Таблица 1. Длины связей и валентные углы между атомами для комплекса **1**

Длина связей, Å	
Co(1)–O(3)	2.077(1)
Co(1)–O(4)	2.052(1)
Co(1)–O(3) ₁	2.077(1)
Co(1)–O(4) ₁	2.052(1)
Co(1)–O(5)	2.184(1)
Co(1)–O(5) ₁	2.184(1)
P(2)=O(3)	1.498(1)
P(2) ₁ =O(3) ₁	1.498(1)
Валентный угол, град	
O(3)–Co(1)–O(4)	91.44(4)
O(3) ₁ –Co(1)–O(4) ₁	91.44(4)
O(4)–Co(1)–O(5) ₁	88.12(4)
O(3) ₁ –Co(1)–O(5) ₁	88.58(4)
O(3) ₁ –Co(1)–O(5)	88.58(4)
O(4) ₁ –Co(1)–O(5)	88.12(4)

На рис. 2 изображены ЦВА-кривые комплекса **1** с различным направлением сканирования потенциала рабочего электрода. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВА-кривой, приведены в табл. 2. На ЦВА-кривой, изображенной сплошной линией, развертка потенциала рабочего электрода проводилась сначала в сторону катодных значений до потенциала -2.50 В. В катодной области потенциалов в этом случае наблюдается необратимый пик восстановления C_1 , который соответствует электрохимическому двухэлектронному процессу восстановления Co(II) в Co(0) с образованием металлического кобальта, имеющего пик реокисления при потенциалах пика A_1 , как и в случае ранее описанного процесса электрохимического восстановления дибромид кобальта [27]. Стоит отметить, что при сканировании ЦВА-кривой сначала в сторону анодных значений (пунктирная линия на рис. 2) пик восстановления комплекса смещается в более отрицательную область потенциалов (C_2), что может свидетельствовать об обра-

Таблица 2. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых комплекса **1**, концентрация субстрата (5×10^{-3} М) в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (1×10^{-1} М) (стеклоуглеродный электрод, скорость развертки – 50 мВ/с)

Соединение	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В
1	C_1	-1.70	A_1	-0.40
	C_2	-1.88	A_2	0.36
			A_3	0.95

*ЦВА регистрировали без IR-компенсации. Все потенциалы относительно ЭС Ag/AgNO₃ 1×10^{-2} М раствор в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

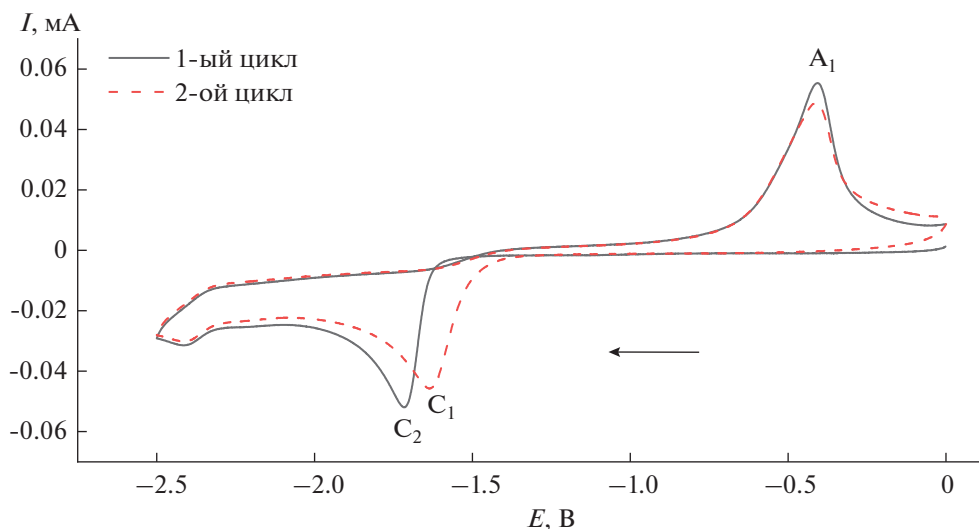


Рис. 3. ЦВА-кривые комплекса **1**. Развертка потенциала рабочего электрода от 0.00 до -2.50 В, обратно до 0.00 В (сплошная линия); второй цикл от 0.00 до -2.50 В, обратно до 0.00 В (пунктир).

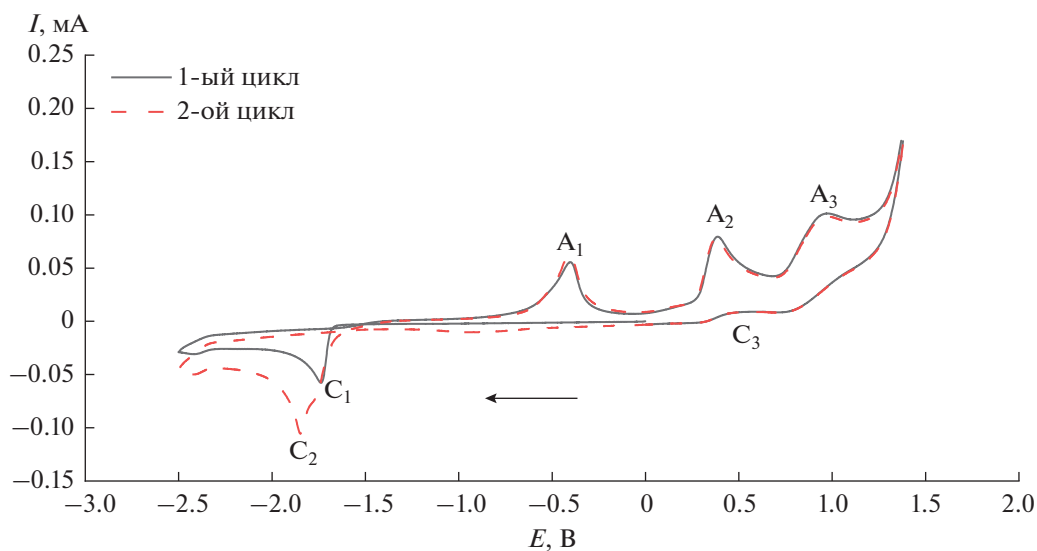


Рис. 4. ЦВА-кривые комплекса **1**. Развертка потенциала от 0.00 до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); второй цикл от 0.00 до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (пунктир).

зовании новых частиц в растворе в результате электроокислительных процессов (пики A_2 и A_3). При нескольких циклах сканирования потенциала рабочего электрода только в катодную область (от 0.00 до -2.50 В, два цикла) происходит небольшое смещение пика C_1 (рис. 3), что, вероятно, связано с модификацией поверхности рабочего электрода металлическим кобальтом. Стоит отметить, что при достижении пика A_2 с последующим сканированием потенциала рабочего электрода в область катодных значений, появления пика C_2 не наблюдается. Следовательно, для образования новой комплексной формы комплекса кобальта,

восстанавливающейся при потенциале пика C_2 (рис. 2), необходимо предварительное более глубокое окисление исследуемого комплекса **1** при потенциалах пика A_3 .

Более того, образование пика C_2 можно также заметить при двукратном сканировании ЦВА-кривой от 0.00 до -2.50 В и далее до 1.40 В (два цикла, рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был получен новый комплекс кобальта(II) на основе

N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината (**1**). Структура комплекса **1** установлена методом рентгеновской дифракции. Определено, что ион кобальта в комплексе имеет октаэдрическую координационную геометрию. Электрохимические свойства комплекса **1** были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Установлено, что при потенциале первого пика восстановления ($E_p^{\text{red}} = -1.70$ В отн. Ag/AgNO₃, 1×10^{-2} М в CH₃CN) происходит электрохимическое двухэлектронное восстановление металлического центра комплекса **1** с образованием металлического кобальта.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Дифракционные исследования и элементный анализ проведены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-08051) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-4078.2022.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kotha S., Goyal D., Chavan A.S. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. № 24. P. 12288. <https://doi.org/10.1021/jo4020722>
- Noisier A.F.M., Brimble M.A. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 18. P. 8775. <https://doi.org/10.1021/cr500200x>
- Mondal S., Chowdhury S. // Adv. Synth. Catal. 2018. V. 360. № 10. P. 1884. <https://doi.org/10.1002/adsc.201800011>
- Lewis J.C. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2015. V. 25. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.12.016>
- Heravi M.M., Vavsari V.F. // Adv. Heterocycl. Chem. 2015. V. 114. P. 77. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2015.02.002>
- Roy S.G., De P. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 20. P. 41084. <https://doi.org/10.1002/app.41084>
- Зарезин Д.П., Ненайденко В.Г. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 3. С. 248.
- Софьичева О.С., Кислицын Ю.А., Нестерова А.А., Добрынин А.Б., Яхваров Д.Г. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 5. С. 456.
- Soficheva O.S., Nesterova A.A., Dobrynin A.B. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 4. P. 516. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.038>
- Lach J., Peulecke N., Kindermann M.K. et al. // Tetrahedron 2015. V. 71. № 30. P. 4933. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.05.101>
- Wardle N., Annie Bligh S., Hudson H. // Curr. Org. Chem. 2007. V. 11. № 18. P. 1635. <https://doi.org/10.2174/138527207783221200>
- Ferreira P.M.T., Monteiro L.S. // N,N-diprotected dehydroamino acid derivatives: Versatile substrates for the synthesis of novel amino acids, in: Targets Heterocycl. Syst., 2006: pp. 152–174
- Marsh R.E., Donohue J. // Adv. Protein Chem. 1967. V. 22C. P. 235. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60042-X](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60042-X)
- Peulecke N., Kindermann M.K., Köckerling M. et al. // Polyhedron. 2012. V. 41. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.019>
- Peulecke N., Yakhvarov D.G., Heinicke J.W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 11. P. 1507. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801130>
- Kagileva A.A., Kagilev A.A., Kantyukov A.O. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 36. P. 17303. <https://doi.org/10.1039/d2nj02578g>
- Dutta A., Du Bois D.L., Roberts J.A.S. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2014. V. 111. № 46. P. 16286. <https://doi.org/10.1073/pnas.1416381111>
- Oughli A.A., Ruff A., Boralugodage N.P. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03011-7>
- Galan B.R., Reback M.L., Jain A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 30. P. 5366. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300751>
- Priyadarshani N., Ginovska B., Bays J.T. et al. // Dalt. Trans. 2015. V. 44. № 33. P. 14854. <https://doi.org/10.1039/c5dt01649e>
- Buhaibeh R., Filippov O.A., Bruneau-Voisine A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 20. P. 6727. <https://doi.org/10.1002/anie.201901169>
- Lach J., Guo C.Y., Kindermann M.K. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2010. V. 2010. № 6. P. 1176. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200901251>
- Фомина О., Яхваров Д.Г., Хайнике И. et al. // Ученые записки Казанского университета 2012. Т. 154. № 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. № 3. P. 453. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
- Khusnuriyalova A.F., Petr A., Gubaidullin A.T. et al. // Electrochim. Acta 2018. V. 260. P. 324. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.050>

УДК 546.654

МОНОГИДРАТ ПРОПИОНАТА ЛАНТАНА И РАЗНОЛИГАНДНЫЙ КОМПЛЕКС С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛАТА ЛАНТАНА

© 2023 г. М. П. Кендин^{a, b}, Р. А. Гашигуллин^b, И. А. Мартынова^a,
А. А. Аносов^{a, b}, Д. М. Цымбаренко^{a, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tsymbarenko@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Прием разнолигандного комплексообразования с хелатирующим тридентатным лигандом диэтилентриамином (DETA) использован для модифицирования строения слоистого координационного полимера на основе пропионата (Pror) лантана. Синтезирован моногидрат пропионата лантана, для которого совокупностью методов анализа установлены состав и кристаллическая структура, также определено строение комплексов пропионатов лантана и никеля с диэтилентриамином. Показано, что исходный $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_6]$ обладает слоистым строением, в то время как разнолигандный комплекс $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Pror}_6] \cdot \text{MeCN}$ (MeCN – ацетонитрил) представлен цепочечной структурой. Разработана методика химического осаждения из раствора, позволяющая получать фазово-чистые ориентированные пленки LaNiO_3 , демонстрирующие металлическую проводимость и допускающие применение в качестве проводящих подслоев.

Ключевые слова: карбоксилат, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, тонкие пленки, никелат

DOI: 10.31857/S0044457X2360113X, **EDN:** WODXEF

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают внимание многих исследователей как перспективные материалы с необычными функциональными свойствами (люминесцентными [1], магнитными [2, 3] и пр.), а также как прекурсоры неорганических наноматериалов [4, 5]. В частности, низшие алифатические карбоксилаты РЗЭ широко исследуются как эффективные прекурсоры для нанесения оксидных тонкопленочных структур методом химического осаждения из раствора [5–8]. Важнейшим требованием, предъявляемым к соединениям-прекурсорам, является способность образовывать однородное аморфное покрытие на поверхности подложки без кристаллизации твердых комплексов. Образование последних можно предотвратить путем введения дополнительных нейтральных лигандов, к примеру, алифатических полиаминов или аминспиртов [9–11], а также за счет использова-

ния карбоксилат-анионов с объемными конформационно гибкими алифатическими группами, например, пропионатов [7]. Таким образом, исследование пропионатов РЗЭ и их взаимодействия с полиаминами представляет серьезный интерес для нанесения тонких пленок.

Хотя для пропионатов РЗЭ подробно исследованы процессы термического разложения в окислительной и инертной атмосфере [12–15], а также имеются разрозненные данные о кристаллических структурах (табл. S1), сообщения о применении указанных соединений непосредственно для нанесения оксидных пленок сравнительно немногочисленны. В частности, в литературе нет данных по нанесению тонких пленок никелата лантана LaNiO_3 , обладающих металлической проводимостью, из растворов пропионатов металлов с полиаминами. Разработка новых координационных соединений металлов неразрывно связана с выполнением рентгеноструктурного анализа как одного из наиболее достоверных методов идентификации со-

единений. В то же время структурная химия пропионатов РЗЭ изучена менее подробно по сравнению с гомологичными ацетатами, а данные о структурах разнолигандных комплексов (РЛК) пропионатов РЗЭ с алифатическими полиаминами отсутствуют, это прежде всего связано с чувствительностью подобных соединений к гидролизу [11].

В настоящей работе синтезирован моногидрат пропионата (**Prop**) лантана, для которого совокупностью методов анализа установлены состав и кристаллическая структура, также определено строение комплексов пропионатов лантана и никеля с диэтилентриамином (**DETA**). Растворы на основе карбоксилатов лантана и никеля с **DETA** использованы для нанесения ориентированных тонких пленок никелата лантана LaNiO_3 методом химического осаждения из раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для синтеза использовали следующие реактивы без дополнительной очистки: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, х. ч.), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, х. ч.), пропионовая кислота (**HProp**; Русхим, 99%), диэтилентриамин (**DETA**; Sigma-Aldrich, 99%), диэтиловый эфир (МЕДХИМПРОМ, ч. д. а.), изопропанол ($i\text{PrOH}$; НПП “ГАММА”, х. ч.). Ацетонитрил (**MeCN**; Иреа2000, х. ч.) абсолютировали над P_2O_5 , перегоняли в токе сухого аргона и хранили под избыточным давлением аргона над молекулярными ситами (3 Å, Acros).

Синтез моногидрата пропионата лантана $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (1). Порошок $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.00 г, 7.07 ммоль) диспергировали в 75 мл дистиллированной воды и добавляли 6 мл (~80 ммоль) **HProp**. Реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение нескольких часов до растворения основной части осадка, затем фильтровали и упаривали маточный раствор при 70°C до 10% от начального объема. Выпавший хлопьевидный осадок отделяли фильтрованием, промывали несколькими миллилитрами диэтилового эфира и сушили в эксикаторе над **NaOH** при пониженном давлении в течение 48 ч. Выход продукта составил ~75%. Монокристаллы соединения **1**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены путем медленного упаривания маточного раствора в течение нескольких суток при комнатной температуре.

	La	C	H
Найдено, %:	37.2;	28.7;	4.4.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{La}_2\text{O}_{14}$			
рассчитано, %:	36.9;	28.7;	4.6.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3515 (пл.), 3398, 3168 $\nu(\text{O—H})$; 2977, 2940, 2879 $\nu(\text{C—H})$; 1669 $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1534 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1465 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 1412 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$; 1378 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1294,

1286, 1242, 1080, 1020, 1013, 1003, 892, 816, 756 (ш.), 666 (пл.), 642, 628 (пл.).

Синтез разнолигандного комплекса пропионата лантана с диэтилентриамином $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{MeCN}$ (2). Порошок **1** (0.50 г, 0.67 ммоль) помещали в Шленк-ампулу и просушивали в динамическом вакууме при 130°C в течение 30 мин. Затем ампулу заполняли сухим аргоном и охлаждали до комнатной температуры. В реакционную среду в противотоке аргона вносили 1.5 мл **MeCN** и 145 мкл (1.34 ммоль) **DETA** при перемешивании до образования прозрачного раствора, из которого через 5 мин выделялся мелкокристаллический осадок. К раствору с осадком добавляли еще 2.3 мл **MeCN** и нагревали реакционную смесь до 90°C при непрерывном перемешивании до полного растворения. Медленное охлаждение раствора в течение нескольких часов до комнатной температуры привело к образованию крупнокристаллического осадка, из которого были отобраны пригодные для РСА монокристаллы **2**. Маточный раствор декантировали, а кристаллы, неустойчивые в атмосферных условиях, хранили в Шленк-ампуле под избыточным давлением аргона и извлекали непосредственно перед дифракционным экспериментом.

Приготовление растворов для нанесения тонких пленок. Навески 0.225 г (0.30 ммоль) $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ и 0.150 г (0.60 ммоль) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ помещали в стеклянную вials, после чего добавляли 270 мкл (2.50 ммоль) **DETA** и 260 мкл $i\text{PrOH}$. Реакционную смесь перемешивали в закрытой вiale при нагревании до 65°C до образования вязкого прозрачного раствора фиолетового цвета, который затем разбавляли $i\text{PrOH}$ до объема 6 мл. Приготовленный раствор фильтровали для удаления нерастворимых примесей и немедленно использовали для нанесения тонких пленок. После медленного упаривания раствора на воздухе через неделю в вязком гелеобразном продукте были обнаружены единичные монокристаллы комплекса никеля **3**, для которых также был выполнен рентгеноструктурный анализ.

Нанесение тонких пленок никелата лантана La-NiO_3 . Монокристаллическую подложку $\text{SrTiO}_3(001)$ (**STO**) размером $10 \times 3 \times 0.5 \text{ мм}^3$ очищали от поверхностных загрязнений ультразвуковой обработкой в дистиллированной воде и изопропанол. Подложку обмакивали в раствор прекурсоров и вытягивали с постоянной скоростью 1 мм/с, после чего производили предварительную сушку в вертикальной печи при 150°C в течение 10 мин в воздушной атмосфере, затем отжигали при 500°C в той же печи в течение 10 мин. После этого подложку с нанесенной пленкой помещали в горизонтальную трубчатую печь и отжигали в токе кислорода при 700°C в течение 2 ч.

Методы физико-химического анализа. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Derivatograph Q-1500 D в воздушной атмосфере в алундовых тиглях без крышек при скорости на-

грева 10 град/мин в диапазоне температур 40–1000°C. Элементный анализ на С и Н выполняли на приборе Elementar Vario MICRO cube. Содержание La определяли из данных ТГА при 1000°C.

ИК-спектры записывали на приборе Perkin–Elmer Spectrum 3 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (диапазон волновых чисел 520–4000 см^{–1}).

Данные рентгеновской дифракции для порошков и тонких пленок при комнатной температуре записывали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (напряжение и ток рентгеновской трубки 40 кВ и 15 мА, CuK_α-излучение, K_β-фильтр, однокоординатный детектор D/teX Ultra, ω-2θ-сканирование, диапазон углов 2θ = 3°–60°). Параметры решетки для соединения [La₂(H₂O)₂Prop₆] при комнатной температуре определяли из полнопрофильного уточнения порошковой рентгенограммы с моделью кристаллической структуры [La₂(H₂O)₂Prop₆], установленной на основании данных PCA, в программе JANA2006 [16].

Дифракционные эксперименты на монокристаллах проводили на приборах Bruker Smart APEX II (MoK_α-излучение, двухкоординатный CCD-детектор, 120 К) и Bruker D8 QUEST (MoK_α-излучение, оптика Монтеля, двухкоординатный детектор Photon III, 100 К). Первичные дифракционные данные индиферировали и интегрировали в программе SAINT из пакета SHELXTL PLUS [17–19]. Кристаллические структуры были решены прямыми методами (SHELXS) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL) с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов и фиксированными изотропными тепловыми параметрами для атомов водорода. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с мягкими ограничениями на длины связей О–Н и валентные углы НОН. Остальные атомы водорода были введены в расчет из геометрических соображений и уточнены в модели “наездника”. Коррекция поглощения выполнена по методу multi-scan в программе SADABS [20]. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для кристаллических структур **1**, **2** и **3** приведены в табл. 1, избранные межатомные расстояния – в табл. 2. Полный набор кристаллографических данных для соединений **1**, **2** и **3** депонирован в Кембриджском банке кристаллографических данных (CCDC № 2259948, 2259949 и 2263976) и может быть получен по ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Анализ геометрии координационного окружения ионов РЗЭ и никеля в терминах идеализированных многогранников выполнен в программе Shape v.2.1 [21].

Исследование поверхности тонких пленок LaNiO₃ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на приборе NT-MDT NTegra Aura в полуконтактном режиме. Измерение температурной зависимости проводимости пленок

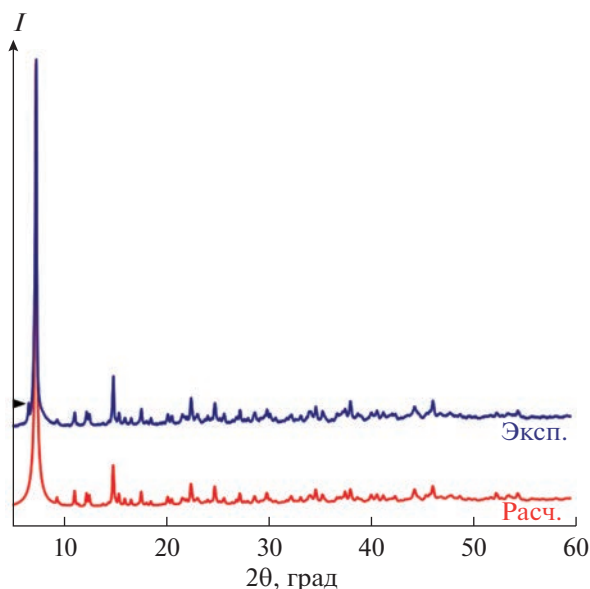


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма для соединения [La₂(H₂O)₂Prop₆] (**1**) в сопоставлении с теоретическим профилем, рассчитанным с использованием структуры **1**, определенной из данных PCA, и параметров решетки при 300 К, полученных из полнопрофильного уточнения: $a = 9.513(4)$, $b = 12.500(3)$, $c = 12.317(6)$ Å, $\alpha = 98.28(2)^\circ$, $\beta = 92.40(4)^\circ$, $\gamma = 107.34(2)^\circ$, $V = 1377.9(9)$ Å³ (при уточнении учтены поправки на (010)-текстуру и равномерное шкалирование тепловых параметров). Отмеченный маркером пик соответствует отражению остаточного CuK_β-излучения от плоскости (010).

LaNiO₃ осуществляли четырехконтактным методом с использованием установки на основе позиционного мультиметра Keithley 2700 и криостата замкнутого цикла Advanced Research Systems 8200, оснащенного температурным контроллером Lake-Shore 331. Спектры импеданса для пленок LaNiO₃ записывали на приборе GWINSTEK LCR-78101G в диапазоне частот 20–100000 Гц с амплитудным значением напряжения 50 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединений [La₂(H₂O)₂Prop₆] (**1**) и [La₂(DETA)Prop₆] · MeCN (**2**)

Большинство карбоксилатов РЗЭ достаточно просты в синтезе, обычно их получают протолитическими [22–25] или обменными [26, 27] реакциями. Синтез моногидрата пропионата лантана **1** взаимодействием La₂(CO₃)₃ · 6H₂O с водным раствором НРор является технически удобным и дает требуемый продукт, не загрязненный примесями (например, сольватами пропионата лантана иного состава).

Рентгенограмма порошкового образца **1** содержит только рефлексы, совпадающие с расчетными пиками для соединения **1** (рис. 1), что подтверждает фазовую чистоту полученного продукта.

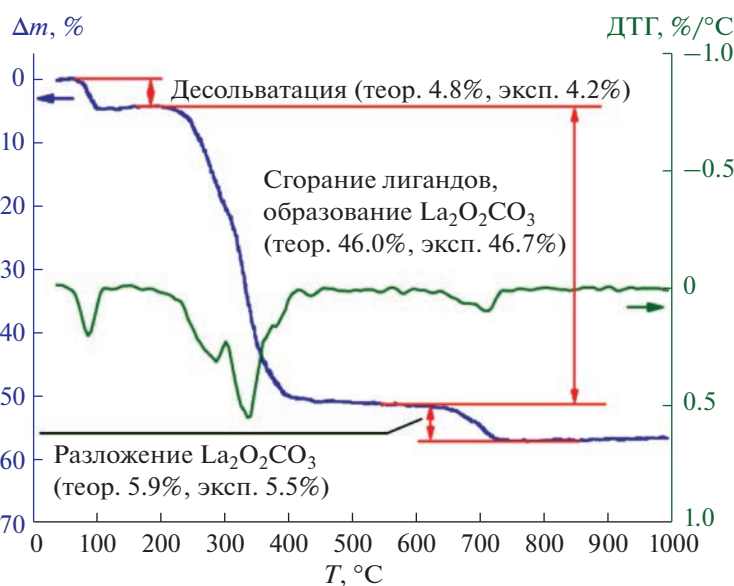


Рис. 2. Данные ТГА для соединения $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (**1**).

Согласно данным ТГА, соединение **1** устойчиво до $\sim 65\text{--}70^\circ\text{C}$, а при дальнейшем нагревании оно подвергается десольватации, а затем — термодеструкции органических лигандов ($\sim 200\text{--}400^\circ\text{C}$) с образованием промежуточного продукта $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который, в свою очередь, разлагается при температурах $>600\text{--}650^\circ\text{C}$ (рис. 2) с образованием La_2O_3 . Таким образом, является оправданным проведение отжига тонких пленок LaNiO_3 при 700°C , поскольку при этой температуре загрязнение пленки остаточным $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ исключено.

Пропионаты РЗЭ, многие из которых обладают полимерным строением [22, 24, 28], зачастую демонстрируют низкую растворимость в большинстве органических растворителей, вследствие чего необходимо вводить в координационную сферу ионов РЗЭ дополнительные нейтральные лиганды (в данном случае DETA) для разрушения полимерной структуры и образования мооядерных комплексов. Ранее нами было показано, что комплексообразование карбоксилатов РЗЭ с DETA в мольном соотношении $\text{Ln}^{3+} : \text{DETA} = 1 : 2$ зачастую приводит к образованию хорошо растворимых молекулярных или ионных соединений, пригодных для использования в нанесении неорганических тонких пленок (например, сложных фторидов РЗЭ-натрия [29]). Таким образом, для приготовления раствора для нанесения тонких пленок использовали соотношение компонентов $\text{La}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{DETA} \sim 1 : 1 : 4$ (по 2 экв DETA на комплексообразование с ионами металлов обоих типов). Тем не менее выделить из полученного раствора смешанометаллический РЛК лантана-никеля, который мог бы служить непосредственным предшественником никелата лантана, не удалось,

вследствие чего является целесообразным приготовление растворов для нанесения непосредственно из соответствующих карбоксилатов металлов с добавлением DETA; при этом смешанометаллические комплексы, если они существуют в растворе, генерируются *in situ*. Попытки получить твердый РЛК пропионата лантана с DETA из растворов с соотношением концентраций $\text{La}^{3+} : \text{DETA} = 1 : 2$ также оказались безуспешными ввиду протекания необратимого гидролиза комплекса в присутствии следов влаги (даже в условиях использования Шленк-аппаратуры), поэтому синтез РЛК проводили с соотношением компонентов $\text{La}^{3+} : \text{DETA} = 1 : 1$. Полученный продукт **2** хотя формально и не соответствует стехиометрии, используемой при приготовлении растворов, все же демонстрирует роль нейтрального лиганда DETA при комплексообразовании, а именно — частичное разрушение и снижение размерности полимерной сети, образуемой ионами РЗЭ и пропионат-анионами.

В отличие от соединения **1**, которое допускает хранение в атмосферных условиях, разнолигандный комплекс **2** чрезвычайно неустойчив на воздухе, что не позволяет провести фазовый и химический анализ объемных образцов. Поэтому соединение **2** было исследовано только методом РСА монокристалла. Соединение **3**, полученное в количестве единичных кристаллов, также было исследовано только методом РСА.

Кристаллическая структура $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (**1**)

Согласно данным РСА, кристаллическая структура $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ (**1**) представляет собой слои-

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для кристаллических структур **1**, **2** и **3**

Параметр	[La ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] (1)	[La ₂ (DETA)Prop ₆] · MeCN (2)	[Ni(DETA) ₂]Prop ₂ · 2H ₂ O (3)
Брутто-формула	C ₁₈ H ₃₄ La ₂ O ₁₄	C ₂₄ H ₄₆ La ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₄ H ₄₀ N ₆ NiO ₆
<i>M</i> , г/моль	752.27	860.47	447.23
Дифрактометр, излучение	Bruker Smart APEX II, MoK _α		Bruker D8 QUEST, MoK _α
Метод сканирования	ω-сканирование		
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>T</i> , К	120(2)	120(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	9.5195(7)	12.1598(11)	8.6567(3)
<i>b</i> , Å	11.7158(9)	12.4080(12)	11.4072(5)
<i>c</i> , Å	12.2493(9)	13.1287(12)	22.2139(9)
α, град	98.2714(12)	64.9848(16)	90
β, град	91.2558(12)	68.0270(16)	95.9763(16)
γ, град	106.2163(13)	74.5245(17)	90
<i>V</i> , Å ³	1295.37(17)	1650.7(3)	2181.67(15)
<i>Z</i>	2	2	4
Цвет, габитус	Бесцветная пластина	Бесцветная иголка	Розовый блок
Размеры, мм	0.38 × 0.15 × 0.05	0.62 × 0.10 × 0.09	0.290 × 0.230 × 0.190
<i>d</i> _{расч.} , г/см ³	1.929	1.731	1.362
μ, мм ^{–1}	3.317	2.614	0.929
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	7449 (0.0209)	9620 (0.0285)	6102 (0.0488)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6449	8095	4975
Число параметров, число мягких ограничений	334, 1	380, 0	268, 4
<i>R</i> _{<i>I</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], <i>wR</i> ₂	0.0220, 0.0489	0.0253, 0.0537	0.0406, 0.0986
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1.027	1.013	1.037
Коррекция поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.3807, 0.9484	0.5037, 0.7045	0.6154, 0.7459
ρ _{min} , ρ _{max} , e Å ^{–3}	–0.731, 1.234	–0.547, 0.990	–0.312, 0.803

стый координационный полимер. Данное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. *P*–1). В кристалле присутствуют симметрически неэквивалентные атомы La двух типов: La(1) и La(2). Каждый атом La(1) координирует атомы кислорода трех хелатно-мостиковых (O(1)–O(2), O(3)–O(4), O(5)) и одного мостикового (O(9)) пропионат-анионов, молекулы воды (O(13)), а также атомы кислорода хелатно-мостикового (O(1)ⁱ) и мостикового (O(12)ⁱⁱ) пропионат-ионов от симметрически связанных фрагментов. Таким образом, КЧ (La(1)) = 9, а координационный полиэдр наилучшим образом описывается как “маффин” 1 : 5 : 3 (MFF-9, фактор невязки

CShM 1.938 [21]). Атом La(2) обладает схожим строением координационной сферы, за исключением перестановки лигандов и искажением полиэдра, который в данном случае описывается как одношарочная тетрагональная антипризма (CSAPR-9, фактор невязки CShM 2.360). Пары атомов La(1)–La(1)ⁱ и La(2)–La(2)ⁱⁱ объединяются хелатно-мостиковыми лигандами в димеры [La₂(H₂O)₂Prop₆], которые, в свою очередь, последовательно связываются друг с другом в полимерные цепи, параллельные направлению [101]. Данные цепи сшиваются мостиковыми пропионат-анионами, образуя протяженные слои, па-

Таблица 2. Избранные длины связей в структурах **1**, **2** и **3**

[La ₂ (H ₂ O) ₂ Prop ₆] (1)		[La ₂ (DETA)Prop ₆] · MeCN (2)		[Ni(DETA) ₂]Prop ₂ · 2H ₂ O (3)	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
La(1)—O(1)	2.7163(15)	La(1)—O(1)	2.5641(16)	Ni(1)—N(1)	2.1558(15)
La(1)—O(2)	2.5625(17)	La(1)—O(2)	2.6733(15)	Ni(1)—N(2)	2.0748(15)
La(1)—O(1 ⁱ)	2.5334(16)	La(1)—O(2 ⁱ)	2.4953(15)	Ni(1)—N(3)	2.1292(16)
La(1)—O(3)	2.7389(16)	La(1)—O(3)	2.6521(17)	Ni(1)—N(4)	2.1578(15)
La(1)—O(4)	2.5794(15)	La(1)—O(4)	2.7447(16)	Ni(1)—N(5)	2.0728(15)
La(1)—O(5)	2.5165(15)	La(1)—O(5)	2.6163(16)	Ni(1)—N(6)	2.1258(16)
La(1)—O(9)	2.5075(15)	La(1)—O(6)	2.6563(16)		
La(1)—O(12 ⁱⁱ)	2.4451(17)	La(1)—N(1)	2.6673(19)		
La(1)—O(13)	2.5031(17)	La(1)—N(2)	2.7170(19)		
La(2)—O(3)	2.5663(15)	La(1)—N(3)	2.6996(19)		
La(2)—O(5)	2.6118(16)	La(2)—O(4)	2.5145(16)		
La(2)—O(6)	2.5803(18)	La(2)—O(6)	2.5525(16)		
La(2)—O(7)	2.5870(17)	La(2)—O(7)	2.6108(16)		
La(2)—O(8)	2.6318(16)	La(2)—O(8)	2.5761(16)		
La(2)—O(8 ⁱⁱⁱ)	2.5718(14)	La(2)—O(9)	2.6352(17)		
La(2)—O(10)	2.4554(14)	La(2)—O(10)	2.6966(16)		
La(2)—O(11)	2.4625(15)	La(2)—O(10 ⁱⁱ)	2.5066(15)		
La(2)—O(14)	2.6153(14)	La(2)—O(11)	2.5048(16)		
		La(2)—O(12 ⁱⁱ)	2.4825(16)		

раллельные плоскости (010) (рис. 3), внутри которых присутствуют водородные связи между молекулами воды и пропионат-анионами ($d(\text{O} \cdots \text{O}) \sim 2.72\text{--}2.94$ Å, $\angle(\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}) \sim 156^\circ\text{--}173^\circ$). При этом взаимодействие между слоями осуществляется только посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Следует отметить, что димерные блоки типа [Ln₂(H₂O)_{*n*}Prop₆], присутствующие в кристаллической

структуре **1**, также наблюдали для пропионатов и ацетатов прочих РЗЭ, однако для ацетатов РЗЭ наиболее характерно образование сольватов [Ln₂(Solv)_{*n*}(OAc)₆] · *n*Solv молекулярного строения [30, 31], а пропионаты при кристаллизации из водных растворов могут образовывать сольваты разного состава и структуры в зависимости от конкретного РЗЭ: [Ln₂(H₂O)₃Prop₆] · 3H₂O

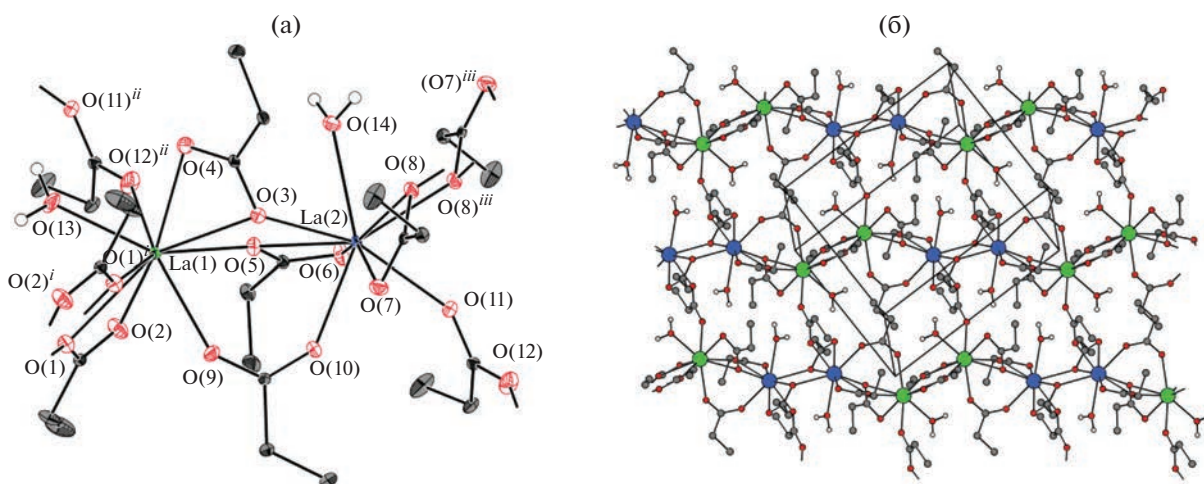


Рис. 3. Кристаллическая структура [La₂(H₂O)₂Prop₆] (**1**): выделенный фрагмент (а); полимерный слой (б). Тепловые эллипсоиды соответствуют 30%-ной вероятности нахождения для атомов углерода и 50%-ной вероятности для остальных неводородных атомов. La(1) и La(2) обозначены для наглядности зеленым и синим цветом соответственно. Коды симметрии: ⁱ 1 – *x*, –*y*, –*z*; ⁱⁱ 1 – *x*, *y*, *z*; ⁱⁱⁱ 2 – *x*, –*y*, –1 – *z*. Атомы водорода этильных групп скрыты для наглядности.

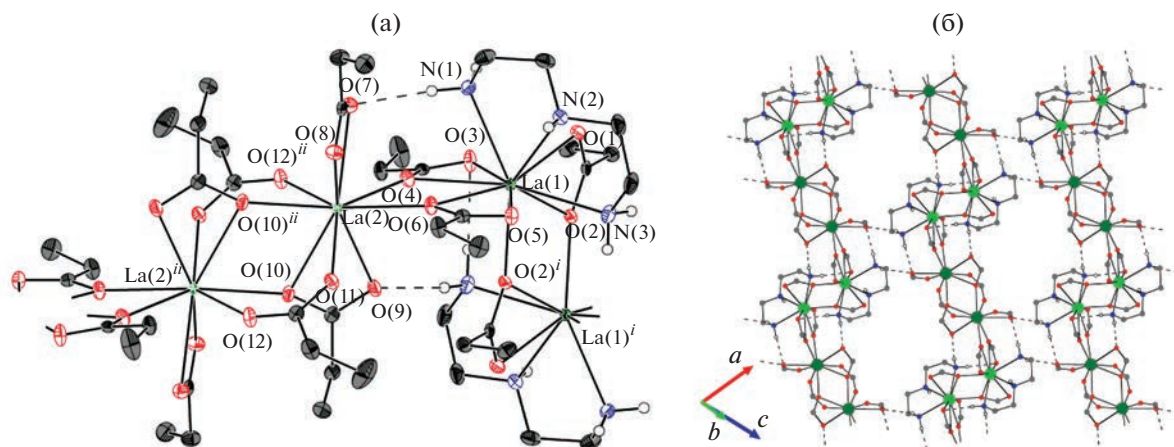


Рис. 4. Кристаллическая структура $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{MeCN}$ (**2**): выделенный фрагмент (а); полимерный слой (б). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50%-ной вероятности нахождения атома для всех неводородных атомов. Коды симметрии: $i - x, 1 - y, 1 - z$; $ii - 1 - x, 1 - y, -z$. Атомы водорода этильных и этиленовых групп скрыты для наглядности.

цепочечного строения ($\text{Ln} = \text{Pr}$ [28], Nd [22]), $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0.5\text{HPr}$ молекулярного строения [32], а также семейств слоистых соединений $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$) [24] (табл. S1). Таким образом, соединение **1** представляет собой первый пример слоистых гидратов пропионатов РЗЭ цериевой подгруппы, но при этом оно не изоморфно соединениям семейства $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$) и отличается большим КЧ (Ln^{3+}) (9 и 8 для La и $\text{Ho} - \text{Lu}$, Y соответственно) и структурной функцией части пропионат-анионов [24].

Кристаллическая структура $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{MeCN}$ (**2**)

Структура разнолигандного комплекса $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{MeCN}$ (**2**) построена из чередующихся биядерных блоков $[\text{La}_2(\text{DETA})_2\text{Prop}_6]$ и $[\text{La}_2\text{Prop}_6]$ (рис. 4), напоминающих по своему строению димеры $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$, обнаруженные в кристаллической структуре **1**, однако недостающие позиции в координационной сфере РЗЭ в структурных единицах $[\text{La}_2(\text{DETA})_2\text{Prop}_6]$ вместо двух молекул растворителя занимают тридентатные лиганды DETA. Таким образом, КЧ центрального иона повышается с 9 до 10 (координационный полиэдр — тетрадекаэдр TD-10 2 : 6 : 2, фактор невязки CShM 4.429). Ионы РЗЭ в составе блоков $[\text{La}_2\text{Prop}_6]$ достраивают свое координационное окружение до КЧ = 9 (“маффин” MFF-9 1 : 5 : 3, фактор невязки CShM 1.659), присоединяя хелатно-мостиковые пропионат-анионы от соседних структурных единиц, что обеспечивает сшивку последних в бесконечные цепи, распространяющиеся вдоль направления $[10\bar{1}]$. Полимерные цепи дополнительно связываются друг с другом слабыми контактами $\text{N} \cdots \text{O}$ ($d(\text{N} \cdots \text{O}) \sim 3.12 - 3.42 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}) \sim$

$140^\circ - 172^\circ$) в слое, параллельные плоскости (010). Молекулы MeCN занимают пустоты в межслоевом пространстве.

Любопытно отметить, что структура **2** одновременно содержит биядерные блоки $[\text{La}_2(\text{L})_n\text{Prop}_6]$ двух различных типов, каждый из которых встречается по отдельности в структурах карбоксилатов РЗЭ. Так, во фрагментах $[\text{La}_2(\text{DETA})_2\text{Prop}_6]$ ионы РЗЭ объединяются парой хелатно-мостиковых лигандов, а в случае блоков $[\text{La}_2\text{Prop}_6]$ — парой мостиковых и парой хелатно-мостиковых пропионат-анионов (рис. 4); молекулярные димеры данных типов наблюдались, в частности, в кристаллических структурах солей ацетатов РЗЭ $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OAc})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HOAc})_2(\text{OAc})_6] \cdot 4\text{HOAc}$ соответственно [31].

Кристаллическая структура $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]\text{Prop}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Соединение $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]\text{Prop}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит комплексный катион $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]^{2+}$, два пропионат-аниона и две молекулы воды. Атом $\text{Ni}(1)$ координирует атомы азота двух молекул DETA ($\text{N}(1), \dots \text{N}(6)$; КЧ = 6, $d(\text{Ni} - \text{N}) \sim 2.07 - 2.16 \text{ \AA}$, табл. 2) в меридиональной конфигурации (рис. 5), при этом координационный полиэдр $\text{Ni}(1)$ наилучшим образом описывается как искаженный октаэдр (OC-6, фактор невязки CShM 1.508). Все пропионат-анионы и молекулы воды располагаются во внешней сфере и образуют множественные водородные связи $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ ($d(\text{O} \cdots \text{O}) \sim 2.70 - 2.91 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O} -$

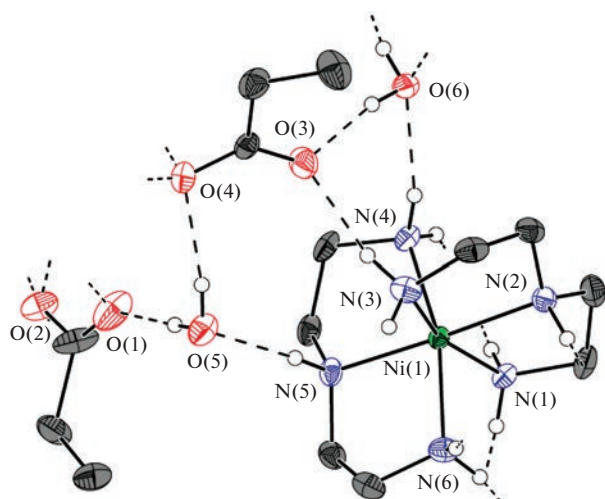


Рис. 5. Выделенный фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]\text{Pror}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50%-ной вероятности нахождения атома для всех неводородных атомов. Атомы водорода этильных и этиленовых групп скрыты для наглядности.

$\text{H}\cdots\text{O}) \sim 167^\circ\text{--}176^\circ$; $d(\text{N}\cdots\text{O}) \sim 2.87\text{--}3.06 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}) \sim 149^\circ\text{--}177^\circ$), формируя трехмерную упаковку.

Среди комплексов никеля с DETA, содержащих карбоксилат-анионы во внешней сфере, известно соединение $[\text{Ni}(\text{DETA})_2](\text{HCOO})_2$, также содержащее октаэдрические комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]^{2+}$ с аналогичной меридиональной конфигурацией [33].

Фазовый состав, морфология и электропроводность тонких пленок никелата лантана

В рамках работы выполнено нанесение тонкой пленки LaNiO_3 на монокристаллическую ориентирующую подложку $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO). Анализ рентгенограммы полученной пленки выявил наличие только рефлексов (00 l) фазы LaNiO_3 (рис. 6). Таким образом, нанесенная тонкая пленка является фазово-чистой и (001)-ориентированной. При этом положения рефлексов пленки демонстрируют сдвиг относительно пиков объемной фазы LaNiO_3 , что связано с упругой деформацией пленки за счет эпитаксиального взаимодействия с подложкой (растяжение в плоскости подложки приводит к сжатию в направлении нормали к подложке).

Согласно данным АСМ, средняя толщина пленки составляет 46 нм при средней шероховатости 2.3 нм (на области $5 \times 5 \text{ мкм}^2$). На карте поверхности отчетливо видны прямоугольные зерна среднего размера $50 \times 120 \text{ нм}^2$, расположенные под прямым углом друг к другу и ориентированные вдоль кристаллографических осей подложки (рис. 7). Таким образом, можно предположить,

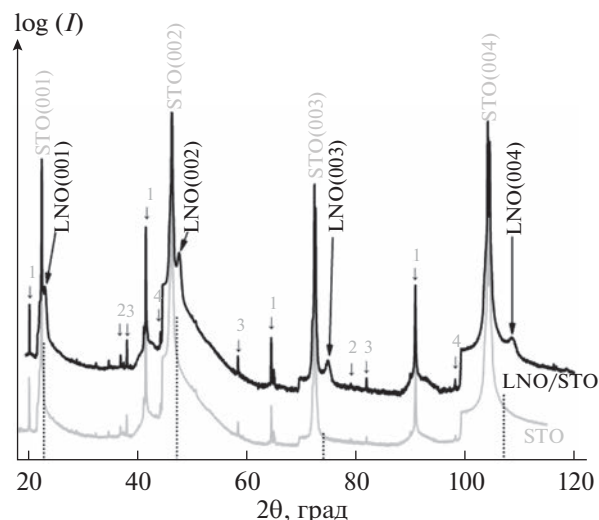


Рис. 6. Рентгенограммы тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ (кривая LNO/STO) и исходной подложки $\text{SrTiO}_3(001)$ (кривая STO), зарегистрированные при ω - 2θ -сканировании. Рефлексы пленки обозначены псевдокубическими индексами LNO (00 l), вертикальными прерывистыми линиями показаны положения пиков (00 l) для объемной фазы. Рефлексы, обозначенные цифрами 1–4, отвечают отражениям от плоскостей (00 l) подложки линий $\text{CuK}\beta$ (1), $\text{WL}\beta_2$ (2), $\text{WL}\beta_1$ (3) и $\text{WL}\alpha$ (4).

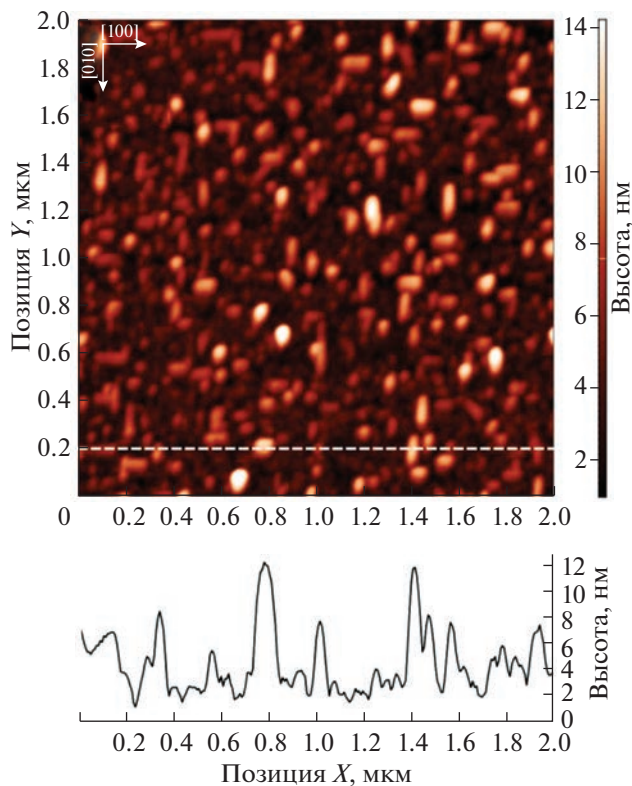


Рис. 7. Морфология поверхности тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}(001)$: двумерная карта участка поверхности $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ (сверху) и линейное сечение карты (снизу, линия сечения выделена пунктиром). Кристаллографические оси подложки обозначены стрелками.

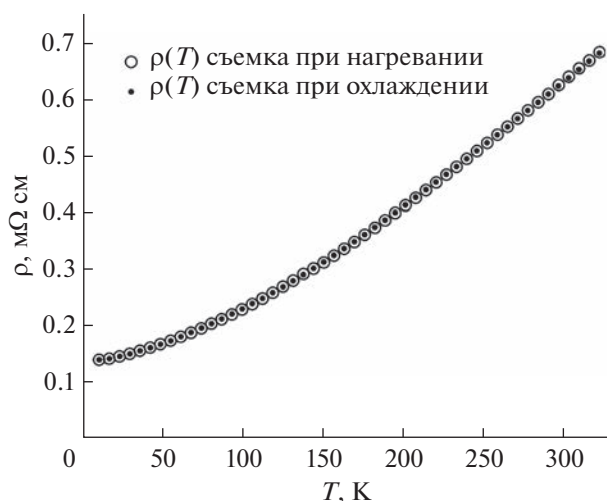


Рис. 8. Данные измерений температурной зависимости удельного сопротивления для тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}(001)$, записанные при охлаждении и нагревании.

что нанесенная пленка обладает двухосной текстурой. Анализ линейного сечения двумерной карты поверхности позволил оценить среднюю высоту отдельного зерна, которая составляет ~ 12 нм.

Температурный ход удельного сопротивления пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}$ соответствует металлическому типу проводимости (рис. 8), что типично для объемных и тонкопленочных образцов LaNiO_3 [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые использован подход разнолигандного комплексообразования карбоксилатов лантана и никеля с полиаминами для химического осаждения тонких пленок никелата лантана. Синтезирован моногидрат пропионата лантана, для которого совокупностью методов анализа установлены состав и кристаллическая структура. Определено строение комплексов пропионатов лантана и никеля с диэтилентриамином. Разработана методика, позволяющая получать из растворов на основе карбоксилатов лантана и никеля с диэтилентриамином фазово-чистые ориентированные пленки LaNiO_3 , которые демонстрируют металлическую проводимость и могут применяться в качестве проводящих подслоев в многослойных гетероструктурах (например, в полевых транзисторах).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-73-10089. В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Табл. S1. Кристаллические структуры сольватов пропионатов РЗЭ, описанные в литературе; **рис. S1.** Данные спектроскопии импеданса для тонкой пленки $\text{LaNiO}_3/\text{STO}(001)$.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Д.М. Цымбаренко и И.А. Мартынова придумали и разработали эксперимент, Д.М. Цымбаренко руководил работой. М.П. Кендин и Р.А. Гашигуллин синтезировали соединения и провели их химический и фазовый анализ. Д.М. Цымбаренко выполнил рентгеноструктурный анализ монокристаллов. А.А. Аносов разработал, создал и поддерживал экспериментальную установку для нанесения тонких пленок. Р.А. Гашигуллин провел эксперименты по нанесению тонких пленок, а также по исследованию их проводящих свойств. Д.М. Цымбаренко провел эксперименты по рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии для полученных тонких пленок. М.П. Кендин, Р.А. Гашигуллин и Д.М. Цымбаренко участвовали в обработке данных. М.П. Кендин выполнял главную роль в написании текста статьи при поддержке Д.М. Цымбаренко и Р.А. Гашигуллина. Все авторы подтвердили согласие с итоговым текстом статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eliseeva S. V., Bünzli J.-C.G.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 1. P. 189.
<https://doi.org/10.1039/B905604C>
2. *Sessoli R., Powell A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2328.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.12.014>
3. *Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 7. P. 5110.
<https://doi.org/10.1021/cr400018q>
4. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379.
<https://doi.org/10.1021/cr400637c>
5. *Schneller T., Waser R., Kosec M. et al.* // Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Vienna: Springer Vienna, 2013. 796 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>
6. *Vermeir P., Cardinael I., Bäcker M. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2009. V. 22. № 7. P. 075009.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/22/7/075009>
7. *Kendin M., Tsybarenko D.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 367.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.016>
8. *Rasi S., Silveri F., Ricart S. et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 312.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.008>

9. Sheehan C., Jung Y., Holesinger T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 7. P. 071907. <https://doi.org/10.1063/1.3554754>
10. Schwartz R.W. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2325. <https://doi.org/10.1021/cm970286f>
11. Tsymbarenko D.M., Martynova I.A., Malkerova I.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 662. <https://doi.org/10.1134/S1070328416100043>
12. Grivel J.-C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2010. V. 89. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.08.011>
13. Grivel J.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 109. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1745-9>
14. Grivel J.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 2. P. 1253. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3467-7>
15. Grivel J.C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 101. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.011>
16. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
17. Sheldrick G.M. // SHELXTL Ver. 5.10, Structure Determination Software Suite. Madison, WI, USA: Bruker AXS, 1998.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
21. Casanova D., Llonell M., Alemany P. et al. // Chem. - A Eur. J. 2005. V. 11. № 5. P. 1479. <https://doi.org/10.1002/chem.200400799>
22. Scales N., Zhang Y., Bhadbhade M. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.065>
23. Grivel J.C., Zhao Y., Tang X. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2020. V. 150. № August. P. 104898. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104898>
24. Kendin M., Tsymbarenko D. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 5. P. 3316. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00110>
25. Martynova I.A., Tsymbarenko D.M., Kuz'mina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 8. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S1070328414080077>
26. Bußkamp H., Deacon G.B., Hilder M. et al. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 5. P. 394. <https://doi.org/10.1039/B700980A>
27. Tsymbarenko D., Martynova I., Grebenyuk D. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. № December. 2017. P. 876. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.024>
28. Dieters D., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V. 622. № 2. P. 325. <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220220>
29. Grebenyuk D., Ryzhkov N., Tsymbarenko D. // J. Fluor. Chem. 2017. V. 202. № September. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.08.014>
30. Kepert C.J., Wei-Min L., Junk P.C. et al. // Aust. J. Chem. 1999. V. 52. № 6. P. 437. <https://doi.org/10.1071/CH98041>
31. Gomez Torres S., Pantenburg I., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. № 12–13. P. 1989. <https://doi.org/10.1002/zaac.200600154>
32. Zhang Y., Bhadbhade M., Scales N. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 219. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.007>
33. Rühlig K., Abylaikhan A., Aliabadi A. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 12. P. 3963. <https://doi.org/10.1039/C6DT04556A>

УДК 546.650

УПРАВЛЕНИЕ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ В АНИОННОЙ ПОЗИЦИИ В КОМПЛЕКСАХ $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$

© 2023 г. Д. Д. Семешкина^{a, *}, Ю. А. Белоусов^{a, b}, А. Р. Саварец^{a, c},
М. В. Берекчиян^a, В. Д. Долженко^{a, c}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, стр. 19, Москва, 119991 Россия

^cИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: semeshkina.d@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Синтезированы и охарактеризованы при помощи РФА и ИСП-МС 32 гетерометаллических ионных комплекса $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Определена зависимость степени замещения лантанидов в анионной позиции от природы Ln^{3+} и условий осаждения. Процессы, протекающие в ходе образования изученных комплексов, исследованы методами ЭСП, ЭСДО и ИСП-МС. На основании этих данных предложена модель равновесий в растворе, объясняющая увеличение степени замещения Ln в анионной позиции по ряду лантанидов и при снижении концентрации Ce и Ln в растворе, из которого проводится осаждение.

Ключевые слова: гетерометаллические 3d–4f-комплексы, лантаниды, никель, аминокислоты, аланин, степень замещения

DOI: 10.31857/S0044457X23601141, EDN: WNIPAX

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические свойства ионов лантанидов находят широкое применение в создании люминесцентных и сенсорных материалов [1–5], катализаторов [6–10], лазеров [11, 12], люминесцентных термометров [13], OLED [14–16]. Координационные соединения лантанидов используют в фотодинамической терапии [17–19] и химиотерапии [20–22], в качестве индикаторов для контроля доставки лекарств [23–26], для иммуноанализа [27], как контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии [28, 29].

Некоторые гетерометаллические комплексы лантанидов с 3d-металлами в течение определенного времени сохраняют остаточную намагниченность при низких температурах, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных молекулярных магнетиков [30–36]. Это обуславливает не только фундаментальный, но и практический интерес к 3d–4f-соединениям лантанидов.

Для рационального дизайна 3d–4f-комплексов необходимы лиганды, содержащие одновременно и “жесткие”, и “мягкие” донорные атомы, имеющие сродство к “жестким” 4f-металлам и более “мягким” 3d-металлам [37], в роли которых чаще всего выступают медь, никель и кобальт.

Этому критерию удовлетворяют природные аминокислоты [38–42].

Значительная часть 3d–4f-комплексов с аминокислотами имеет соотношение $\text{Ln} : \text{M} = 1 : 6$, по-видимому, благодаря устойчивости 3d-каркаса [37]. Наиболее распространены комплексы двух типов (рис. 1): тригонально-призматические, в которых атомы 3d-металла располагаются в вершинах тригональной призмы вокруг центрального атома Ln, и октаэдрические, где атомы 3d-металла расположены в вершинах октаэдра [37].

Комплексные катионы тригонально-призматического типа не имеют выраженного предпочтения к ионному радиусу центрального атома лантанида. Так, тригонально-призматические комплексы с $\{\text{LnCo}_6\}$ получены почти для всего ряда $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ [43], что свидетельствует о легкой деформации каркаса. В то же время комплексы октаэдрического типа имеют жесткий каркас и образуются только для лантанидов с наибольшим ионным радиусом [44, 45].

В подобных комплексах с аминокислотами, содержащих каркас $\{\text{LnCu}_6\}$, атомы меди чаще всего располагаются в вершинах тригональной призмы [46–49], тогда как для $\{\text{LnNi}_6\}$ более характерен

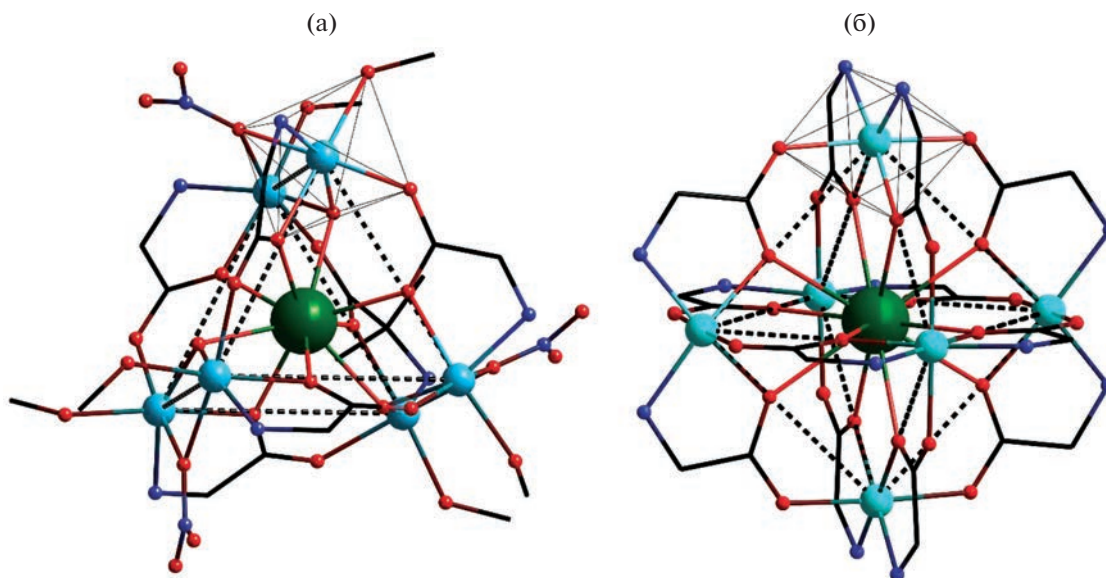


Рис. 1. Комплексы $\{LnM_6\}$ тригонально-призматического (а) и октаэдрического (б) типа.

октаэдрический тип строения [44, 45, 50, 51]. Известно лишь небольшое число комплексов $\{LnCo_6\}$, среди которых представлены структуры как октаэдрического [51, 52], так и тригонально-призматического типа [43].

Для комплексов кобальта характерно его окисление в ходе синтеза, а также образование смешановалентных комплексов [52]. Это осложняет синтез и затрудняет исследование процессов в растворе.

Селективность образования комплексных катионов, устойчивость к окислению и другие описанные выше особенности строения и свойств выделяют октаэдрические $3d-4f$ -комплексы никеля с аминокислотами среди других полиядерных гетерометаллических соединений.

Как показано в работе [45], благодаря наличию жесткого каркаса полость внутри катиона $[LnNi_6(Ala)_{12}]^{3+}$ ($Ala^- = L$ -аланин-ион) имеет фиксированный размер, вследствие этого такой комплекс образуется только для $Ln = La-Nd$, причем при уменьшении радиуса лантанида его устойчивость снижается. Из раствора комплекса $[LnNi_6(Ala)_{12}]^{3+}$ при добавлении избытка нитрата лантанида образуется $[LnNi_6(Ala)_{12}][Ln(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ (рис. 2). На примере комплексов, осажденных нитратом гадолиния, показано, что в образующемся осадке $[LnNi_6(Ala)_{12}][Gd_xLn_{1-x}(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ гадолиний в анионной позиции может частично замещаться более легким лантанидом [45].

В настоящей работе исследовано влияние природы лантанида-осадителя на степень замещения элемента Ln в анионной позиции комплексов $[CeNi_6(Ala)_{12}][Ln_xCe_{1-x}(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ ($Ln =$

$= Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), а также изучены возможности управления степенью замещения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрометре СФ-2000 в кварцевых (1 см) и стеклянных (5 см) кюветах. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i с использованием интегрирующей сферы IRS-2600Plus. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D/MAX 2500 (Rigaku) в режиме отражения с медным анодом ($CuK_{\alpha 1}$) и графитовым монохроматором в диапазоне углов 2θ $5^\circ-60^\circ$. Анализ рентгенограмм проводили с помощью пакета STOE WinXPOW. ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin-Elmer) в интервале $4000-400\text{ см}^{-1}$. Масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) проводили на масс-спектрометре Perkin-Elmer ELAN DRC-II.

Стандартизацию растворов нитратов лантанидов осуществляли методом комплексонометрического титрования при pH 5.4 с фотометрической фиксацией конечной точки титрования, в качестве индикатора использовали ксиленоловый оранжевый.

Синтез $[Ni(Ala)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$. Из водного раствора 5.89 г (0.0548 моль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ добавлением раствора NaOH осаждали аморфный осадок $Ni(OH)_2$, промывали водой методом декантации до прекращения седиментации осадка, отфильтровывали, затем добавляли 9.8 г (0.11 моль)

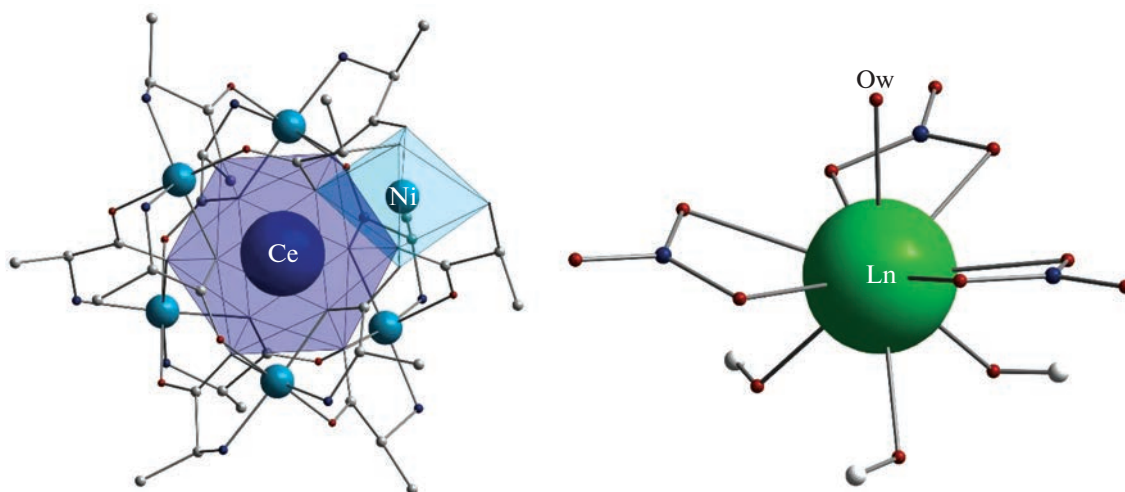
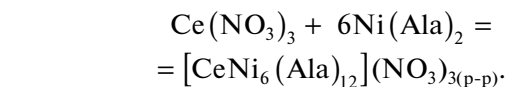


Рис. 2. Комплексный катион $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и противоион $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

L-аланина и 600 мл воды. Раствор нагревали при перемешивании до полного растворения гидроксида. Горячий голубой раствор отфильтровывали и упаривали до начала кристаллизации. После охлаждения осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из минимального количества воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной водой, спиртом и высушивали в вакууме. Непосредственно после получения кристаллы имели насыщенный синий цвет, но при хранении он становился бледным. Выход составил 10.5 г (70.5%). Данные рентгенографии порошка соответствуют литературным [53]. Для твердого вещества регистрировали ЭСДО (рис. 3а). Для раствора в метаноле ($C = 0.038$ моль/л) снимали электронные спектры поглощения (рис. 3б), которые методом наименьших квадратов (МНК) раскладывали на гауссианы, соответствующие электронным переходам [54], фон описывали с помощью томпсоновского и релеевского рассеяния. Из полученных данных оценивали параметры расщепления в кристаллическом поле: $\Delta_0 = 9260 \text{ см}^{-1}$ для твердого $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ и $\Delta_0 < 9000 \text{ см}^{-1}$ для метанольного раствора. Изменение Δ_0 , скорее всего, свидетельствует об изменении ближнего координационного окружения никеля вследствие замещения молекул H_2O на MeOH . Из-за низкой растворимости в этаноле зарегистрировать ЭСП в нем не удалось.

Получение катиона $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ в растворе. К стандартизованному этанольному раствору $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 0.0275$ моль/л, $V = 100$ мл) добавляли 10%-ный избыток твердого аланината никеля. Полученную суспензию перемешивали при нагревании в течение 15 мин, пока раствор не приобретал фиолетовую окраску. Вначале при нагревании наряду с непрореагировавшим $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ образывался осадок $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ фиолетового цвета, который при дальнейшем нагревании полностью растворялся. Цвет оставшегося осадка соответствовал избыточному аланинату никеля, который затем отфильтровывали.

Фильтрат переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили до метки. Концентрацию комплексного катиона считали равной исходной концентрации церия, поскольку, по данным ИСП-МС, полученный таким образом раствор содержит Ce и Ni в соотношении 1 : 6, что подтверждает полный переход церия в форму $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$. Для Ce при использовании нитрата в качестве исходного реагента наблюдается высокая стабильность полученных растворов при хранении.



Синтез $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Все осадки получали по одной методике, варьируя только общий объем раствора ($V_{\text{общ}}$) и природу нитрата лантанида, используемого в качестве осадителя. К 1 мл раствора комплексного катиона $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ (1 экв) добавляли ($V_{\text{общ}} - 2$) мл этанола, затем 1 мл раствора осадителя ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 2 экв). Выпавшие мелкокристаллические порошки отфильтровывали и сушили на воздухе.

Определение мольного соотношения Ln/Ce в $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ методом ИСП-МС. Анализируемые навески массой ~3 мг помещали в мерные колбы объемом 25 мл, добавляли 1 мл HNO_3 (конц) для разрушения комплекса, 50 мкл стандартного раствора хлорида родия ($C_{\text{Rh}} = 0.002$ моль/л) в качестве внутреннего стандарта и доводили до метки деионизирован-

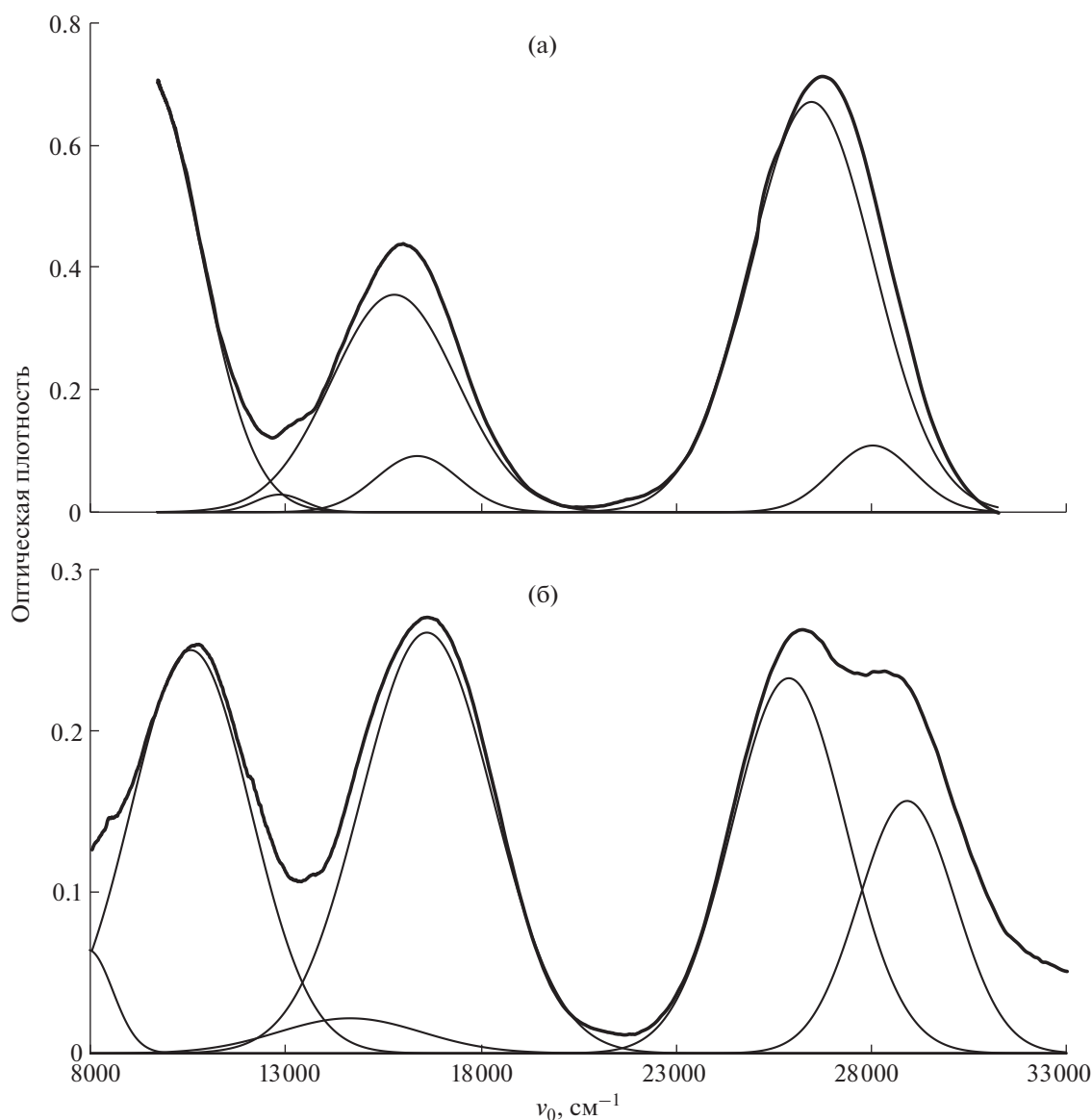


Рис. 3. ЭСДО $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ (а); ЭСП раствора $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ в метаноле (б).

ной водой. Стандартные растворы готовили разбавлением мультистандарта Ln CCS-1 Inorganic Ventures с концентрацией 100 мг/л и стандартного раствора никеля с содержанием Ni 1000 мг/л для получения растворов с концентрациями лантанидов в диапазоне 0.003–0.066 мкмоль/мл и Ni 0.02–0.4 мкмоль/мл. В каждый раствор добавляли 1 мл HNO_3 (конц) и аликвоту стандартного раствора хлорида родия. Измерения аналитического сигнала проводили на ядрах ^{103}Rh , ^{58}Ni , ^{140}Ce , ^{159}Tb , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{173}Yb , ^{175}Lu .

ЭСП растворов над осадками. После окончания кристаллизации $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})-$

$(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $V_{\text{общ}} = 7$ мл) растворы над осадками фильтровали, затем регистрировали ЭСП в диапазоне длин волн 400–700 нм ($l = 1$ см).

Уменьшение концентрации $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ наблюдалось в присутствии Lu^{3+} . К раствору $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ добавляли раствор двух эквивалентов $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (в полученном растворе $C_{\text{Ce}} = 0.0013$ моль/л, $C_{\text{Lu}} = 0.0026$ моль/л) и регистрировали серию ЭСП в кюветах с $l = 5$ см в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Определяли изменение концентрации гетерометаллического катиона от времени.

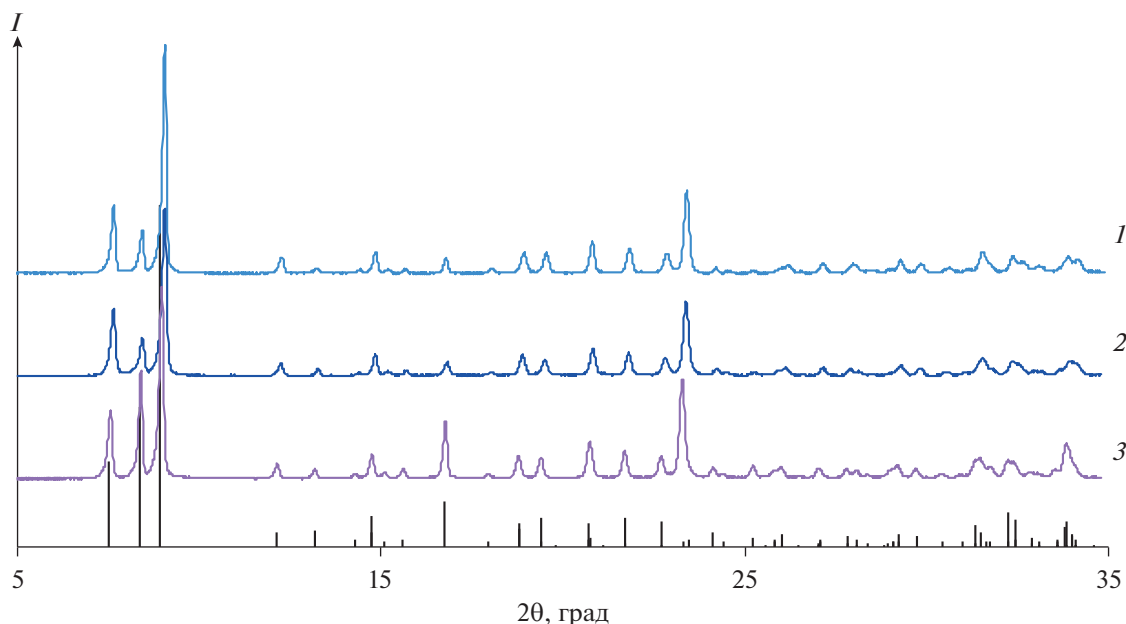


Рис. 4. Рентгенограммы комплексов $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{HoxCe}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$, полученных из растворов с $V_{\text{общ}} = 2$ (1), 3 (2), 4 мл (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезирована серия образцов с катионом $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$. Катион осаждали двумя эквивалентами нитратов $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, варьируя концентрацию лантанидов в растворе. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенографии порошка, ИК-спектроскопии, ИСП-МС. По данным РФА, все полученные образцы изоструктурны (рис. 4). ИК-спектры всех образцов аналогичны (рис. 5) и соответствуют описанным ранее комплексам $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ [45].

По данным РСА, в кристаллической структуре содержатся комплексные катионы $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ октаэдрического типа, в которых ион Ce^{3+} находится в полости каркаса, образованного фрагментами $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ (рис. 2) [45]. В растворе, образующемся при взаимодействии этанольного раствора нитрата церия с избытком аланината никеля, соотношение концентраций Ce/Ni , по данным ИСП-МС, составляет 1 : 6. Максимумы в ЭСП этого раствора совпадают с максимумами в ЭСДО порошков состава $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Lu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (рис. 6), что свидетельствует о существовании ионов церия и никеля в растворе только в составе гетерометаллического катиона $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$,

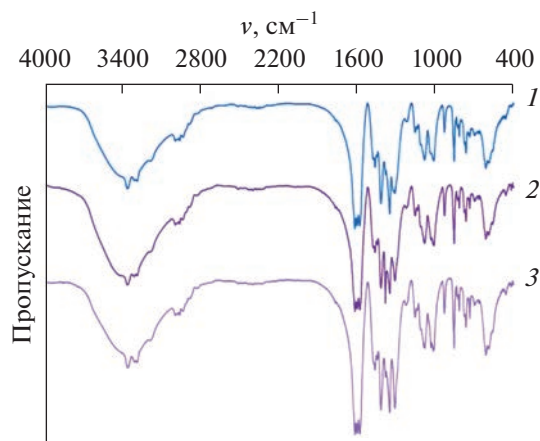


Рис. 5. ИК-спектры комплексов $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{YbxCe}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$, полученных из растворов с $V_{\text{общ}} = 2.5$ (1), 3.5 (2), 7 мл (3).

который переходит в осадок в неизменном виде. ЭСП раствора $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и ЭСДО $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Lu}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ разложили на гауссовы компоненты с помощью МНК и определили положение максимумов поглощения (табл. 1), отнесение полос поглощения проведено в соответствии с [54].

Таблица 1. Электронные переходы в комплексе $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$

Терм возбужденного состояния	$^3\text{T}_{1g}(\text{B}_1)$	$^3\text{T}_{1g}(\text{A}_2)$	$^3\text{T}_{1g}(\text{A}_2)$	$^3\text{T}_{1g}(\text{B}_1)$	$^1\text{E}_g(^1\text{B}_1, ^1\text{A}_1)$	$^3\text{T}_{2g}(\text{A}_2)$	$^3\text{T}_{2g}(\text{A}_1)$
ν_0, cm^{-1}	28320	26380	17910	15540	13460	11670	9350

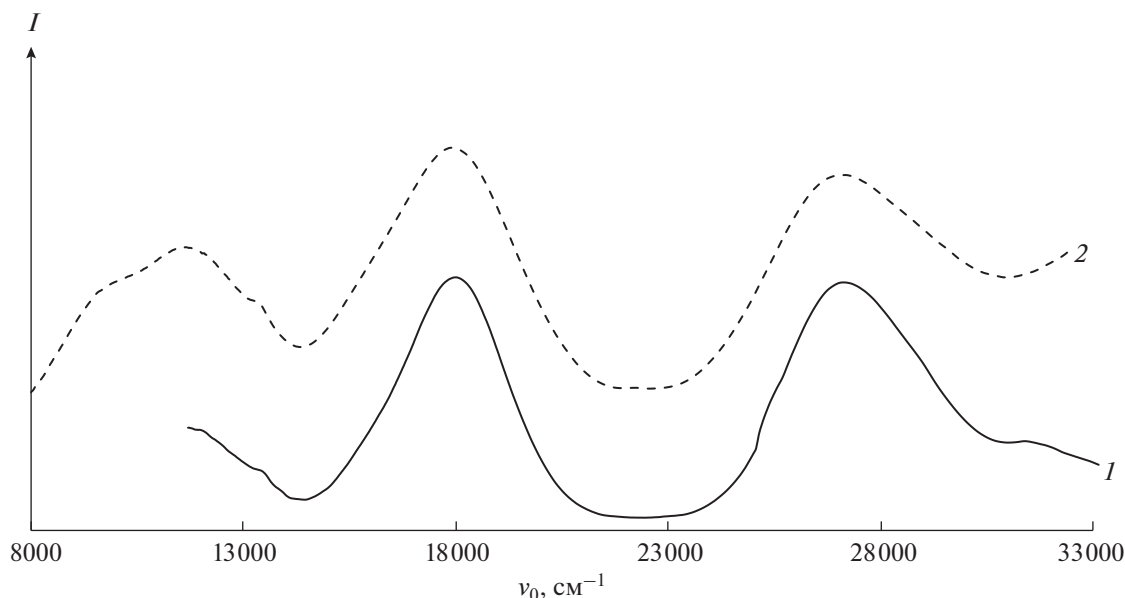


Рис. 6. ЭСП раствора $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ (1) и ЭСДО $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Lu}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (2).

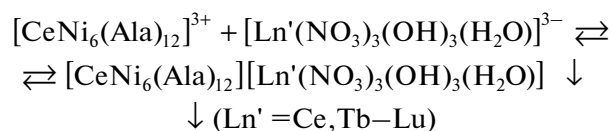
В кристаллической структуре комплекса (рис. 7) атомы церия распределяются по катионным $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и анионным $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ позициям. В работе мы оценивали мольное отношение Ln/Ce в осадке,

которое связано со степенью замещения $(1 - x)$. Для $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ отношение $\text{Ln}/\text{Ce} = 1$. При замещении Ln^{3+} в анионной позиции осадок имеет состав $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Ln}/\text{Ce} < 1$. Чем выше степень замещения, тем меньше Ln/Ce .

Определение непосредственно равновесных концентраций катиона $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и аниона $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ затруднено, поэтому вместо произведения концентраций катиона и аниона использовали $-\lg(C_{\text{Ce}} \cdot C_{\text{Ln}})$ (рис. 8). На графике концентрации исходных растворов уменьшаются слева направо.

Замещение Ln^{3+} в анионной позиции зависит от природы лантанида и условий осаждения. В ряду лантанидов для кристаллов, полученных в одинаковых условиях, доля Ce в анионной позиции увеличивается. При разбавлении исходного раствора замещение Ln^{3+} в анионной позиции на Ce^{3+} увеличивается для всех лантанидов. Для объяснения наблюдаемых закономерностей данная система изучена детально и предложена модель протекающих в ней процессов.

1. В рамках приближения модели природа лантанида практически не влияет на произведение растворимости комплексного осадка, поскольку все осадки изоструктурны (по данным рентгенографии порошка), а радиусы катионов и анионов близки. Равновесие



характеризуется константой ПР $= [\text{K}] \cdot ([\text{A}_{\text{Ce}}] +$

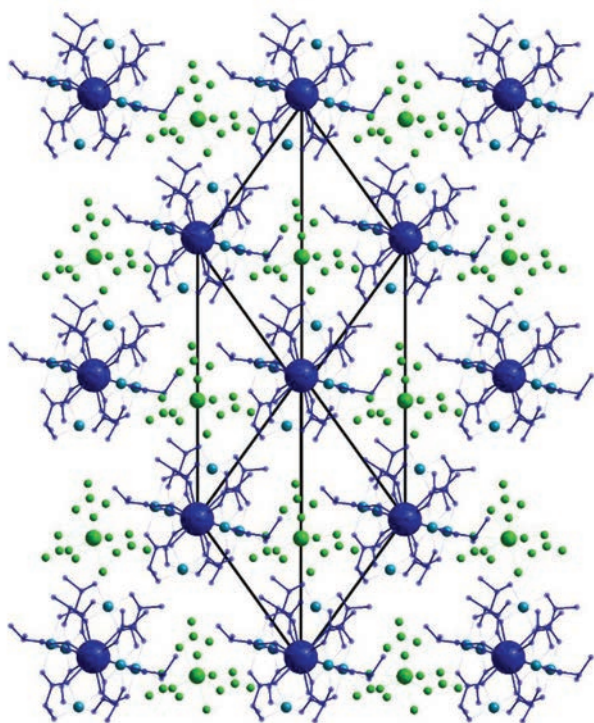


Рис. 7. Кристаллическая структура $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ [45].

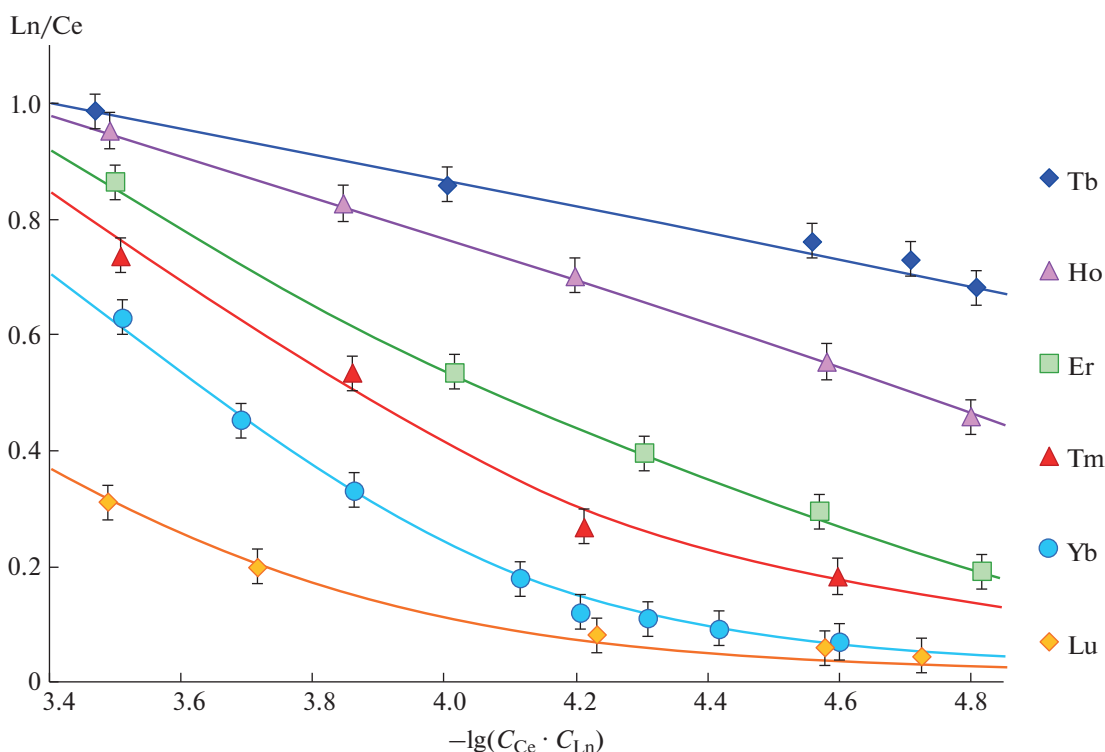
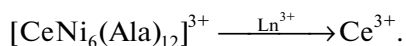


Рис. 8. Зависимость степени замещения Ln^{3+} в анионной позиции от природы лантанида и условий осаждения.

+ $[\text{A}_{\text{Ln}}]$), где $\text{K} = [\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$, $\text{A}_{\text{Ln}} = [\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, $\text{A}_{\text{Ce}} = [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

2. Равновесная концентрация комплексного катиона $[\text{K}]$ в растворах над осадком после достижения равновесия (окончания кристаллизации) монотонно увеличивается в ряду Ln (рис. 9), следовательно, суммарная равновесная концентрация анионов ($[\text{A}_{\text{Ce}}] + [\text{A}_{\text{Ln}}]$) монотонно убывает. Из этого вытекает уменьшение в ряду лантанидов $[\text{A}_{\text{Ln}}]$ и, как следствие, уменьшение устойчивости анионного комплекса $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

3. На рис. 10 представлено изменение концентрации $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ во времени в присутствии Lu^{3+} . Видно, что гетерометаллический катион разрушается:



Высвобождающийся церий способен образовывать анионный комплекс $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, который также может входить в состав кристаллического осадка $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Ce}, \text{Tb} - \text{Lu}$).

4. $[\text{A}_{\text{Ln}}]$ снижается от Tb^{3+} к Lu^{3+} , что требует большей $[\text{A}_{\text{Ce}}]$ для достижения $\text{PR} = [\text{K}] \cdot ([\text{A}_{\text{Ce}}] + [\text{A}_{\text{Ln}}])$. Доля Ce в анионной позиции возрастает,

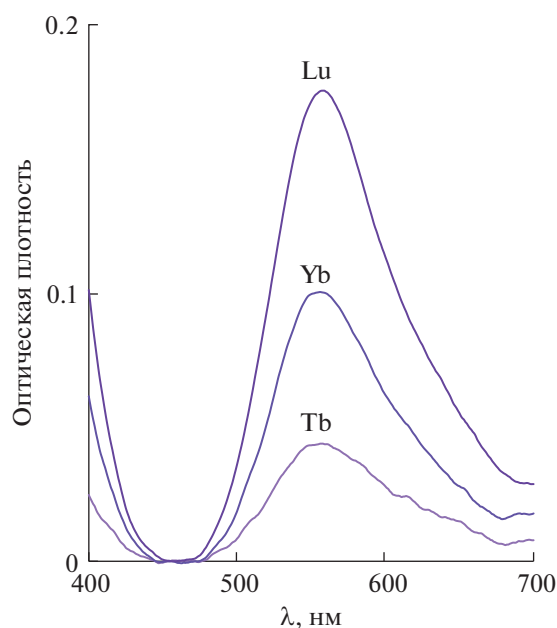


Рис. 9. ЭСП растворов над осадками после окончания кристаллизации, полученных из растворов с $V_{\text{общ}} = 7$ мл.

и степень замещения увеличивается в ряду лантанидов.

5. При разбавлении раствора $[\text{K}]$ и $[\text{A}_{\text{Ln}}]$ уменьшаются, что требует более значительного увели-

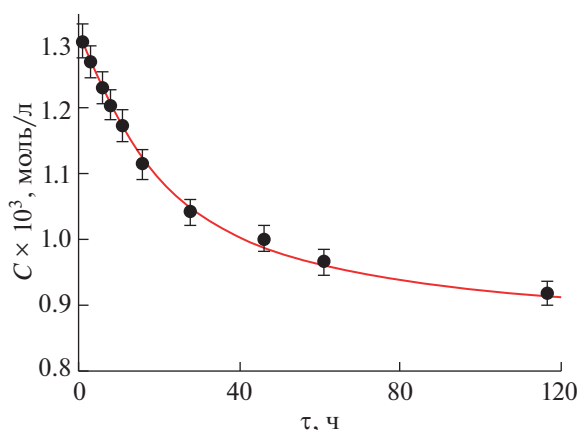


Рис. 10. Изменение концентрации $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ во времени в присутствии Lu^{3+} .

чения $[\text{A}_{\text{Ce}}]$ для достижения ПР по сравнению с неразбавленным раствором, это объясняет увеличение степени замещения при разбавлении исходного раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из растворов с различными значениями C_{Ce} и C_{Ln} получена и исследована методами РФА, ИСП-МС, ИК-спектроскопии серия образцов состава $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Показано, что степень замещения лантанидов в анионной позиции увеличивается как при снижении C_{Ce} и C_{Ln} в исходном растворе, так и при уменьшении ионного радиуса Ln^{3+} . Предложена и подтверждена комплексом физико-химических методов модель процессов в данной системе, объясняющая наблюдаемые закономерности.

Согласно предложенной модели, в растворе катиона $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ в присутствии Ln^{3+} протекают процессы разрушения, высвобождающийся при этом церий образует комплексный анион $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. Устойчивость и равновесная концентрация анионов $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ уменьшаются в ряду лантанидов, и доля церия в осадке увеличивается от Tb к Lu. При разбавлении исходного раствора равновесные концентрации $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ уменьшаются, поэтому степень замещения Ln на церий в анионной позиции возрастает. При высоких концентрациях Ce и Ln образуется осадок состава $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} : \text{Ce} = 1 : 1$), при низких концентрациях – осадок $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} : \text{Ce} = 0 : 1$). Таким образом, зависимость Ln/Ce от $\ln(C_{\text{Ce}} \cdot C_{\text{Ln}})$ должна описываться убывающей S-образной кривой.

Форма и положение этой кривой определяются природой Ln. По-видимому, в исследуемом диапазоне концентраций на рис. 8 наблюдаем различные участки S-образной кривой: начальный для Tb и Ho ($\text{Ln}/\text{Ce} \sim 1$ в первой точке), промежуточный для Er и Tm (значительное изменение Ln/Ce , 0.9–0.2), конечный для Yb и Lu (асимптотическое стремление к нулю в правой части графика).

Таким образом, составом осадков $[\text{CeNi}_6(\text{Ala})_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ можно управлять, варьируя концентрацию Ce и Ln в растворе, из которого производят осаждение, при фиксированном мольном отношении ионов Ce и Ln. Для увеличения доли церия в осадке необходимо снижать пересыщение, а для увеличения содержания Ln надо проводить осаждение из более концентрированных растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V. et al. // IEEE Sens. J. 2019. V. 19. № 17. P. 7365. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2916498>
2. Lunev A.M., Belousov Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 5. P. 825. <https://doi.org/10.1007/S11172-022-3485-3>
3. Kordeyro Magrino D.A., Korshunov V.M., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. P. 119764. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2020.119764>
4. Taydakov I.V., Korshunov V.M., Belousov Y.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. P. 119922. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2020.119922>
5. Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 33. P. 14887. <https://doi.org/10.1039/C5DT01964H>
6. Pan Z.H., Weng Z.Z., Kong X.J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 457. P. 214419. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214419>
7. Ferreira A.C., Martinho J.F., Branco J.B. // Chem-CatChem. 2022. V. 14. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101548>
8. Bell D.J., Natrajan L.S., Riddell I.A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 472. P. 214786. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214786>
9. Zhu C., Zhou Y., Yang J. et al. // Org. Chem. Front. 2023. V. 10. № 5. P. 1263. <https://doi.org/10.1039/d2qo01930b>
10. Moinet E.C., Wolf B.M., Tardif O. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. P. e202219316. <https://doi.org/10.1002/anie.202219316>
11. Xie Y., Song Y., Sun G. et al. // Light Sci. Appl. 2022. V. 11. № 1. P. 813. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00813-9>
12. Jobin F., Paradis P., Aydin Y.O. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. № 6. P. 8615. <https://doi.org/10.1364/oe.450929>

13. *Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I.V. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 445. P. 214084.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214084>
14. *Barkanov A., Zakhharova A., Vlasova T. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. № 18. P. 8393.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06721-4>
15. *Ilmi R., Zhang D., Tensi L. et al.* // *Dye. Pigment.* 2022. V. 203. P. 300.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110300>
16. *Metlina D.A., Goryachii D.O., Metlin M.T. et al.* // *Materials (Basel).* 2023. V. 16. № 3. P. 31243.
<https://doi.org/10.3390/ma16031243>
17. *Galland M., Le Bahers T., Banyasz A. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2019. V. 25. № 38. P. 9026.
<https://doi.org/10.1002/chem.201901047>
18. *Dasari S., Singh S., Sivakumar S. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2016. V. 22. № 48. P. 17387.
<https://doi.org/10.1002/chem.201603453>
19. *Xie C., Chau H.F., Zhang J.X. et al.* // *Adv. Ther.* 2019. V. 2. № 11. P. 1900068.
<https://doi.org/10.1002/adtp.201900068>
20. *Cabral Campello M.P., Palma E., Correia I. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 14. P. 4611.
<https://doi.org/10.1039/c9dt00640k>
21. *Liu Y.C., Chen Z.F., Song X.Y. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2013. V. 59. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.11.001>
22. *Kwong W.L., Wai-Yin Sun R., Lok C.N. et al.* // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. № 2. P. 747.
<https://doi.org/10.1039/c2sc21541a>
23. *Li H., Xie C., Lan R. et al.* // *J. Med. Chem.* 2017. V. 60. № 21. P. 8923.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01162>
24. *Li H., Lan R., Chan C.F. et al.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 74. P. 14022.
<https://doi.org/10.1039/c5cc05461c>
25. *Li H., Harriss B.I., Phinikaridou A. et al.* // *Nanotheranostics.* 2017. V. 1. № 2. P. 186.
<https://doi.org/10.7150/ntno.18619>
26. *Chandra A., Singh K., Singh S. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 2. P. 494.
<https://doi.org/10.1039/c5dt04470g>
27. *Moore E.G., Samuel A.P.S., Raymond K.N.* // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42. № 4. P. 542.
<https://doi.org/10.1021/ar800211j>
28. *Kanal E.* // *Magn. Reson. Imaging.* 2016. V. 34. № 10. P. 1341.
<https://doi.org/10.1016/j.mri.2016.08.017>
29. *Bellin M.F., Van Der Molen A.J.* // *Eur. J. Radiol.* 2008. V. 66. № 2. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.ejrad.2008.01.023>
30. *Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D. et al.* // *Nature.* 2017. V. 548. № 7668. P. 439.
<https://doi.org/10.1038/nature23447>
31. *Guo F.S., Day B.M., Chen Y.C. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 38. P. 11445.
<https://doi.org/10.1002/anie.201705426>
32. *Rosado Piquer L., Sañudo E.C.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 19. P. 8771.
<https://doi.org/10.1039/c5dt00549c>
33. *Chen J.T., Yan H., Wang T.T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 48. P. 19097.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02474>
34. *Georgiev M., Chamati H.* // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 47. P. 42664.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06119>
35. *Liu C.M., Sun R., Wang B.W. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 46. P. 18510.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02743>
36. *Mautner F.A., Bierbaumer F., Fischer R.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 29. P. 11124.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00958>
37. *Canaj A.B., Kakaroni F., Collet A. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 151. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.005>
38. *Stavgianoudaki N., Siczek M., Lis T. et al.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 2. P. 343.
<https://doi.org/10.1039/c5cc07243c>
39. *Peristeraki T., Samios M., Siczek M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 11. P. 5175.
<https://doi.org/10.1021/ic2004744>
40. *Hosoi A., Yukawa Y., Igarashi S. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2011. V. 17. № 30. P. 8264.
<https://doi.org/10.1002/chem.201100769>
41. *Yukawa Y., Aromí G., Igarashi S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 13. P. 1997.
<https://doi.org/10.1002/anie.200462401>
42. *Kong X.J., Ren Y.P., Long L.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 22. P. 7016.
<https://doi.org/10.1021/ja0726198>
43. *Sopasis G.J., Orfanoudaki M., Zampas P. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 2. P. 1170.
<https://doi.org/10.1021/ic2024007>
44. *Bezzubov S.I., Bilyalova A.A., Zharinova I.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 9. P. 1197.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617090030>
45. *Bezzubov S.I., Churakov A.V., Belousov Y.A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 3. P. 1166.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01563>
46. *Du W.X., Zhang J.J., Hu S.M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 701. № 1–3. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.011>
47. *Liu Q.De, Gao S., Li J.R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 12. P. 2488.
<https://doi.org/10.1021/ic990860k>
48. *Liu Q.De, Li J.R., Gao S. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 4. P. 731.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200390101>
49. *Sopasis G.J., Canaj A.B., Philippidis A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 10. P. 5911.
<https://doi.org/10.1021/ic300538q>
50. *Igarashi S., Hoshino Y., Masuda Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 12. P. 2509.
<https://doi.org/10.1021/ic991027q>
51. *Zhang J.J., Hu S.M., Xiang S.C. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2005. V. 748. № 1–3. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.021>
52. *Komiyama T., Igarashi S., Hoshino Y. et al.* // *Chem. Lett.* 2005. V. 34. № 3. P. 300.
<https://doi.org/10.1246/cl.2005.300>
53. *Khatib A., Agra F.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009. V. 30. № 9. P. 2017.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.9.2017>

УДК 546.302

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ (CH₃)₄N[M₃(μ₃-F)(TFA)₆(py)₃] (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn): СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

© 2023 г. Д. С. Терещенко^{a, *}, М. Е. Бузоверов^a, Т. Ю. Глазунова^a, Э. Х. Лермонтова^b,
В. Е. Гончаренко^{c, d}, Т. Б. Штаталова^a, Е. В. Хлопкина^a, И. В. Морозов^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^dНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: tereshchenko_den@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 07.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Кристаллизацией из метанольного раствора получены трехъядерные комплексы Me₄N[Ni₃(μ₃-F)(TFA)₆(MeOH)₂(H₂O)] (**1**) и Me₄N[M₃(μ₃-F)(TFA)₆(py)₃] (M = Mn (**2**), Co (**3**), Ni (**4**), Cu (**5**), Zn (**6**)). Методом РСА установлено, что соединения **1–6** состоят из катионов тетраметиламмония Me₄N⁺ и трехъядерных треугольных анионов [Ni₃(μ₃-F)(TFA)₆(MeOH)₂(H₂O)][–] (**1**) и [M₃(μ₃-F)(TFA)₆(py)₃][–] (**2–6**), центрированных μ₃-атомом F. Мостиковые трифторацетатные анионы (TFA[–]) связывают попарно катионы M²⁺, располагаясь вдоль ребер треугольника, а в аксиальных позициях координируются молекулы MeOH, H₂O или пиридина ru. В **2** молекулы пиридина почти компланарны с треугольником [M₃F], в остальных структурах они развернуты практически перпендикулярно. Разная ориентация молекул ru приводит к различному мотиву упаковки: в **2** образуются колонки из чередующихся трехъядерных анионов и катионов Me₄N⁺, в то время как в **3–6** анионы и катионы образуют нейтральные слои. Значительную роль в организации структур **1–6** играют такие невалентные взаимодействия, как водородные связи, а также стекинг- и CН⁺π-взаимодействия. Показано, что нагревание комплексов **2–4** выше 200°C приводит к постадийному термическому разложению, которое начинается с отщепления ru и выше 300°C заканчивается образованием фторида d-металла.

Ключевые слова: треугольные фторокарбоксилаты, трифторацетатные комплексы переходных элементов

DOI: 10.31857/S0044457X23601190, EDN: WLAQTO

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилатные комплексы с участием s-, p-, d-, f-элементов вызывают неизменный интерес благодаря разнообразию их состава и строения, что открывает широкие возможности дизайна и направленного синтеза соединений с заданными функциональными свойствами. В качестве примеров можно привести недавно полученный 1D-координационный полимер бария с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты [1], дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы, которые могут найти применение в медицине [2]. Большой интерес представляют карбоксилатные комплексы уранила [3]. Ароматические карбоксила-

ты РЗЭ весьма перспективны для получения люминесцентных материалов [4].

Настоящая работа посвящена относительно малоизученному классу карбоксилатов, первые представители которых были получены в 2004 г. [5]. Это треугольные трехъядерные μ₃-фторокарбоксилатные комплексы переходных металлов A[M₃(μ₃-F)(RCO₂)₆L₃] (A – одновалентный катион; M – d-элемент, Mg; RCO₂[–] – карбоксилатный анион; L – как правило, нейтральный лиганд), типичными представителями которых являются производные двухвалентных кобальта и никеля. Их отличительная особенность по сравнению с хорошо известными трехъядерными μ₃-O-карбоксилатами аналогичного строения состо-

ит в том, что в их состав входит не менее двух катионов металла в степени окисления +2, третий катион может иметь степень окисления +3 [6]. Это весьма устойчивый тип карбоксилатных комплексов, благодаря чему их можно использовать в качестве вторичных структурных блоков для построения металлоорганических каркасов (MOF), кроме того, такие соединения могут проявлять интересные физические свойства, в частности магнитные. Долгое время получение разнообразных представителей таких соединений сдерживалось ограниченными возможностями применяемого синтетического подхода. Так, синтез первых трехъядерных μ_3 -фторокарбоксилатов проводили в сильноокислой среде безводной трифторуксусной кислоты (HTFA) или ее смеси с HNO_3 , в результате образовывались трифторацетаты, у которых в аксиальных позициях размещались молекулы или анионы трифторуксусной кислоты $\text{A}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{HTFA})_3]$ [5–7]. Как правило, такие соединения неустойчивы на воздухе, что связано с легкостью отщепления аксиального лиганда HTFA. Однако за прошедшее время появилось несколько работ, в которых показано, что данный структурный фрагмент допускает замену трифторацетатного аниона на другие карбоксилаты, а в аксиальных позициях могут размещаться азотсодержащие лиганды. Кроме того, показано, что в состав треугольного фрагмента могут входить не только Ni и Co, но и другие металлы (Mg, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn) [7]. Так, в 2012 г. появилось сообщение о ионотермальном синтезе фтороцентрированного изоникотинатного комплекса кадмия $[\text{Cd}_3\text{F}(\text{ina})_4(4\text{-pic})_3]\text{BF}_4$ (ina = изоникотинат-анион, 4-pic = 4-метилпиридин) в среде ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторобората, а также двух металлоорганических каркасов на его основе [8]. В 2013 г. авторы [9] нейтрализацией трифторуксусной кислотой метанольного раствора метилата магния в присутствии пиридина и HF осуществили синтез трехъядерного фторотрифторацетатного комплекса магния $[\text{Mg}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{OCH}_3)_2(\text{py})](\text{pyH})_4\text{OMe}$. В 2015 г. опубликована работа, в которой авторам удалось синтезировать нейтральный гетерометаллический трехъядерный $\mu_3\text{-F}$ -пивалатный комплекс никеля(II)-хрома(III) $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{HO}_2\text{C}^t\text{Bu})_3]$ взаимодействием тетрагидрата фторида хрома и основного карбоната никеля с пивалево́й кислотой в присутствии 2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиола при 140°C. Особенностью данного соединения является его молекулярное строение, благодаря которому он способен растворяться в неполярных органических растворителях. Авторами показана возможность замены аксиальных лигандов на пиридин и его производные обменной реакцией в растворе в гексане [10]. В 2018 г. был синтезирован и структурно изучен металло-

органический координационный полимер (MOF) $[\text{H}_{1.1}\text{F}_{0.5}\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.1}][\text{Mn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tcrper})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$, где $\text{H}_3\text{tcrper} = \text{трис}(n\text{-пара-карбоксифенилэтинил})\text{фосфин}$ ($\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\text{-4-CO}_2\text{H})_3$) [11]. В том же году вышла большая работа, посвященная синтезу серии MOFs на основе комплексов кобальта и никеля с 4-(4,4'-бипиридиний)бензойной кислотой и классическими каркасообразующими двухосновными кислотами, такими как терефталевая кислота и ее производные, бифенилдикарбоновая и стилибендикарбоновые кислоты [12].

В настоящей работе реализован новый синтетический подход, состоящий в кристаллизации μ_3 -фторотрифторацетатометаллатных комплексов из нейтрального метанольного раствора, содержащего гидрат трифторацетата $3d$ -металла $\text{M}(\text{TFA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, фторид тетраметиламмония $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и пиридин в мольном соотношении 3 : 1 : 3. Интересно отметить, что кристаллизация из метанольного раствора трифторацетата никеля в отсутствие пиридина приводит к образованию трехъядерного комплекса $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**), в котором роль нейтральных лигандов выполняют молекулы растворителя, а в присутствии пиридина получены одинаковые по составу трехъядерные комплексы $\text{Me}_4\text{N}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (**2**) Co (**3**), Ni (**4**), Cu (**5**), Zn (**6**), причем комплексы **3–6** имеют сходный мотив упаковки, тогда как **2** существенно отличается. Кристаллическое строение полученных соединений установлено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА). Структурные особенности комплексов **1–6** сопоставлены как между собой, так и с ранее полученными соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: тетрагидрат фторида тетраметиламмония $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich), метанол (99.9%, LC-MS-grade, Scharlau), трифторуксусную кислоту (99%, х. ч.), оксид фосфора(V) (ч.). Предварительно были получены тетрагидраты трифторацетатов $3d$ -металлов $\text{M}(\text{TFA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) растворением основных карбонатов соответствующих металлов в избытке 50%-ного раствора трифторуксусной кислоты с последующей кристаллизацией за счет испарения растворителя [7].

Синтез $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1**).** Раствор, содержащий 0.535 г (1.5 ммоль) $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.0826 г (0.5 ммоль) $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола, помещали в эксикатор над пентаоксидом фосфора. В результате полного удаления жидкой фазы в течение 4 сут был получен однофазный образец **1** в виде светло-зеленых объемных кристаллов с линейными размерами до 5 мм.

Синтез $\text{Me}_4\text{N}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (2), Co (3), Ni (4), Cu (5), Zn (6). К раствору, содержащему 0.535–0.545 г (1.5 ммоль) $\text{MTFA}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.0826 г (0.5 ммоль) $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола, добавляли 1.00 мл 1.5 М раствора пиридина в метаноле. Полученный раствор помещали в эксикатор над пентаоксидом фосфора. В результате полного удаления жидкой фазы получены однофазные образцы 2–6 в виде бледно-желтых (2), малиновых (3), светло-зеленых (4), бирюзовых (5) и бесцветных (6) кристаллов пластинчатой формы с типичными размерами 2–4 мм. Продолжительность синтеза составляла 4–6 сут.

Рентгенограммы поликристаллических образцов получали с помощью дифрактометра Huber G670 Guinier camera (CuK_α -излучение, Ge(111)-монокроматор) и STOE Stadi-P (CuK_α -излучение, Si(111)-монокроматор). Обработку экспериментальных рентгенограмм осуществляли при помощи пакета программ WinXPow [13], а также Jana 2006 [14], для проведения РФА использовали банк данных PDF-2 ICDD [15]. Анализ рентгенограмм поликристаллических образцов 2–5 показал, что во всех случаях были получены практически однофазные образцы (см. доп. материалы).

Термогравиметрический анализ поликристаллических образцов 2–4 в потоке аргона (50 мл/мин) проводили с помощью термоанализатора Netzschsta 449 F3 Jupiter (Netzsch, Selb, Германия). Образцы нагревали со скоростью 5 град/мин до 500°C. Состав газовой фазы контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Quadro (Netzsch, Selb, Германия). Разложение образцов 2–4 на воздухе изучали на термическом анализаторе STA 443 F3 Jupiter (Netzsch), образцы массой 5–10 мг нагревали в алундовых тиглях со скоростью 10 град/мин до температуры 600°C.

Рентгеноструктурный анализ. Для проведения РСА монокристаллы 1–6 с линейными размерами, не превышающими 0.2–0.3 мм, отбирали с помощью поляризационного микроскопа. Сбор экспериментальных данных для соединений 1 и 3 проводили на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II, для соединений 2, 4, 6 — на дифрактометре Bruker D8 Venture, для соединения 5 — на дифрактометре Bruker D8 Quest. На всех приборах использовали MoK_α -излучение ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитовый монокроматор (кроме Bruker D8 Quest). Для соединений 1–4, 6 применяли режим ω -сканирования, для 5 — режим ω -и ϕ -сканирования. Учет поглощения вводили по измерениям интенсивности эквивалентных отражений [16]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [17]. Все атомы водорода в структурах помещены в рассчитанные позиции и уточнены с ис-

пользованием схемы “наездника”. В большинстве структур присутствуют трифторметильные группы TFA -анионов, разупорядоченные за счет вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ по двум, а в ряде случаев и по трем позициям. Также во всех структурах присутствуют разупорядоченные катионы тетраметиламмония.

Кристаллические структуры 1–6 депонированы в структурном банке CSD с кодовыми обозначениями 2151074 (1), 2235539 (2), 2151075 (3), 2151077 (4), 2114280 (5), 2151076 (6). Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структур 1–6 приведены в дополнительных материалах в табл. S1, избранные длины связей и валентные углы изученных структур представлены в табл. S2 и S3 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллические структуры 1–6 образованы катионами тетраметиламмония и трехъядерными комплексными анионами $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ в 1 или $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]^-$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (2), Co (3), Ni (4), Cu (5), Zn (6), аналогичными по строению уже известным μ_3 -фторокарбоксилатометаллатным анионам [5–10]. Соединения 2–6 имеют одинаковый состав и сходное строение (за исключением 2), соединения 3 и 4 изоструктурны. Атомы металла находятся в вершинах правильного (2–5) или слабоискаженного треугольника (в 1 и 6), в центре которого расположен μ_3 -атом фтора (рис. 1). Между собой атомы М попарно связаны мостиковыми трифторацетатными группами, расположенными по обе стороны от плоскости треугольника. В *транс*-положении относительно центрального атома фтора атомы М координируют аксиальные нейтральные лиганды — молекулу воды и две молекулы метанола в 1 (рис. 1а) или три молекулы пиридина в 2–6 (рис. 1б–1е). Следует отметить необычно высокую симметрию треугольных анионов: в 2–5 через μ_3 -атом фтора перпендикулярно плоскости треугольника проходит поворотная ось симметрии C_3 , в 3 и 4 она дополняется горизонтальной плоскостью симметрии (точечная группа C_{3h}), в 6 можно говорить о псевдооси C_3 . Такая высокая симметрия треугольных трехъядерных комплексов с μ_3 -атомом фтора в изученных нами ранее структурах не наблюдалась. Необходимо также отметить, что комплекс 5 является первым примером структуры, содержащей трехъядерный треугольный фторокарбоксилат меди(II).

Таким образом, вокруг атомов металла формируются октаэдрические полиэдры, включающие центральный атом фтора, четыре атома O_{TFA} анионов TFA^- и аксиальный лиганд L. Видно (табл. S2,

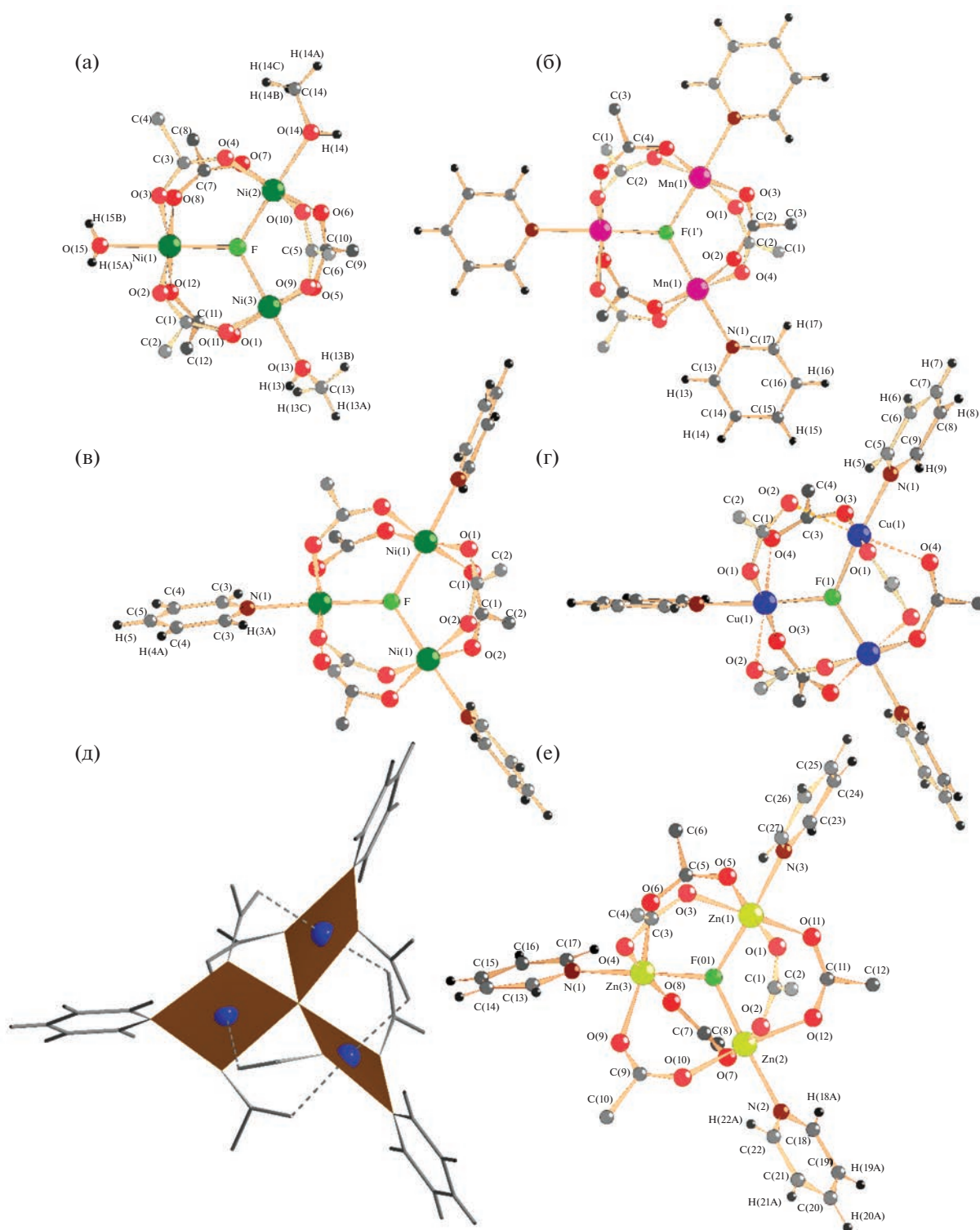


Рис. 1. Строение трехъядерных треугольных анионов в соединениях **1–6**: $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ в **1** (а); $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]^-$ в **2**, показан один из трех анионов аналогичного строения (**б**), **4** (в), **5** (г, д – показано ближайшее квадратное окружение $\text{Cu}(\text{II})$), **6** (е). Строение трехъядерного аниона в **3** полностью аналогично строению **4**.

рис. 1), что в октаэдрических полиэдрах $[\text{MF}(\text{O}_{\text{TFA}})_4\text{L}]$ длины связей хорошо коррелируют с расчетом на основании эффективных ионных ра-

диусов [19] и возрастают в ряду $\text{M-F} < \text{M-O}_{\text{TFA}} < \text{M-L}$. В случае соединения **5** ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$) из-за эффекта Яна–Теллера в тетрагонально вытяну-

том октаэдрическом полиэдре меди(II) два из четырех атомов O_{TFA} наряду с атомом F и атомом N пиридина входят в ближайшее квадратное окружение меди $[CuFO_2N]$ и соответствуют приведенной последовательности, а еще два атома O лежат на аксиальной вытянутой оси и существенно удалены (рис. 1г, 1д, табл. S2). Особенностью **5** является также заметное отклонение атома μ_3 -F от плоскости $[Cu_3]$. Так, высота фтора над плоскостью треугольника $[Cu_3]$ составляет 0.188(7) Å, тогда как в остальных структурах эта величина варьируется от 0 до 0.09 Å.

Сравнение однотипных связей с участием различных *d*-металлов показывает (табл. S2), что в результате *3d*-сжатия размеры октаэдрических полиэдров $[MF(O_{TFA})_4L]$ уменьшаются в ряду Mn (2.17(2) Å в **2**) > Co (2.080(3) Å в **3**) ~ Zn (2.10(2) Å в **6**) > Ni (2.051(2) Å в **4** и 2.04(2) в **1**) > Cu (1.962(5) Å в **5**). Для примера в скобках приведены средние значения длин связей металла с атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп M— O_{TFA} (для M = Cu две слабые связи Cu—O не учитываются). В такой же последовательности, известной как ряд Ирвинга—Уильямса, возрастает устойчивость однотипных комплексов двухвалентных *3d*-металлов [21].

Как уже упоминалось, в октаэдрическом окружении катионов *3d*-металлов наиболее длинными являются связи с аксиальными лигандами. Расстояния Ni—O_L с участием L = H₂O и CH₃OH в **1** составляют 2.064(2)—2.072(2) Å, что хорошо согласуется с аналогичными расстояниями Ni—O_{H₂O} и Ni—O_{MeOH} в ранее изученных структурах, например, в $K[Ni_3(\mu_3-F)(TFA)_6(H_2O)_3](H_2O)(HTFA)_2$ [22] и $[Ni(MeOH)_4Cl_2]$ [23]. Длины аксиальных связей M—N с участием пиридина в структурах **2–6** составляют 2.241(3), 2.115(4), 2.081(6), 2.017(5) и 2.109(9) Å соответственно, закономерно уменьшаясь в ряду Mn—Cu и вновь увеличиваясь при переходе к M = Zn, что хорошо согласуется со средними длинами связей M—N_{py} в октаэдрических координационных полиэдрах $[CuO_4(N_{py})_2]$ и $[MO_5(N_{py})]$ (табл. S2).

Сопоставление длин связей M—F с суммой эффективных ионных радиусов M^{2+} и F[–] [19] (табл. S2) показывает, что в рассматриваемых структурах (за исключением **5**) длины связей M—F несколько превышают рассчитанные значения. Интересно отметить, что во всех ранее изученных нами трехъядерных фторокарбоксилатных комплексах двухвалентных кобальта и никеля в качестве аксиальных лигандов выступали менее прочно координируемые O-содержащие лиганды H₂O, HTFA, TFA[–], при этом длины связей M—F соответствовали расчетным значениям или были несколько короче [5–7]. По-видимому, это обусловлено упрочнением связи металла с аксиальным лигандом

(MeOH, py) в **1–6** и перераспределением электронной плотности внутри координационных полиэдров по аналогии с эффектом трансвлияния. В соответствии с изменениями длин связей M—F изменяются и расстояния M···M в треугольниках $[M_3(\mu_3-F)]$ (табл. S2): наибольшее расстояние M···M (3.696(3) Å) наблюдается в **2** (M = Mn), а наименьшее (3.427(1) Å) — в **5** (M = Cu). Интересно сравнить размеры треугольников, центрированных фтором $[M_3(\mu_3-F)]$ и кислородом $[M_3(\mu_3-O)]$. Очевидно, что размеры треугольников $[M_3(\mu_3-O)]$ в аналогичных по строению оксокарбоксилатах *3d*-металлов заметно меньше. Это связано с тем, что в состав оксокарбоксилатов обязательно входит не менее двух катионов металлов в степени окисления +3, что приводит к уменьшению длины связи M^{III}—O с центральным ионом O^{2–} по сравнению с длиной связи M^{II}—F. Так, например, в треугольном трехъядерном катионе $[Mn_3(\mu_3-O)(C_6H_5COO)_6(C_3H_4N_2)_3]^+$, входящем в состав соединения $[Mn_3(\mu_3-O)(C_6H_5COO)_6(C_3H_4N_2)_3][C_6H_5COO \cdot 0.5H_2O]$ [20], расстояния Mn—O составляют ~1.89 Å, а Mn···Mn — 3.263–3.272 Å (среднее 3.27 Å), что значительно меньше рассмотренных выше расстояний M···M во фтороцентрированных карбоксилатах.

Рассмотрим, как осуществляется взаимная упаковка треугольных трехъядерных анионов и катионов тетраметиламмония в структурах **1–6**. Наличие в структуре **1** в качестве аксиальных лигандов молекулы H₂O и двух молекул CH₃OH приводит к образованию четырех кристаллографически разных водородных связей типа O—H···O, образованных этими молекулами с атомами O метанола и карбоксилатных групп, входящих в состав трех соседних трехъядерных анионов (рис. 2а). Расстояния между участвующими в этих водородных связях атомами O составляют 2.844–2.964 Å, что соответствует обычным значениям для H-связей такого типа [24]. Из комплексных анионов, соединенных водородными связями, в **1** формируются слои, расположенные параллельно плоскости (101) на расстоянии 11.22 Å друг от друга (рис. 2б). Разупорядоченные по двум или трем позициям трифторметильные группы анионов TFA[–] находятся на периферии слоев, между слоями располагаются катионы тетраметиламмония.

Катион тетраметиламмония также частично разупорядочен. Разупорядочение можно описать как результат смещений трех метильных групп по трем близкорасположенным равнозаселенным позициям, в то время как четвертая метильная группа и атом N не разупорядочены. Катионы Me₄N⁺ находятся в окружении атомов F и O трифторацетатных анионов из соседних слоев, образуя с ними водородные связи типа C—H···F и C—H···O. Об этом свидетельствует наличие 11 контактов

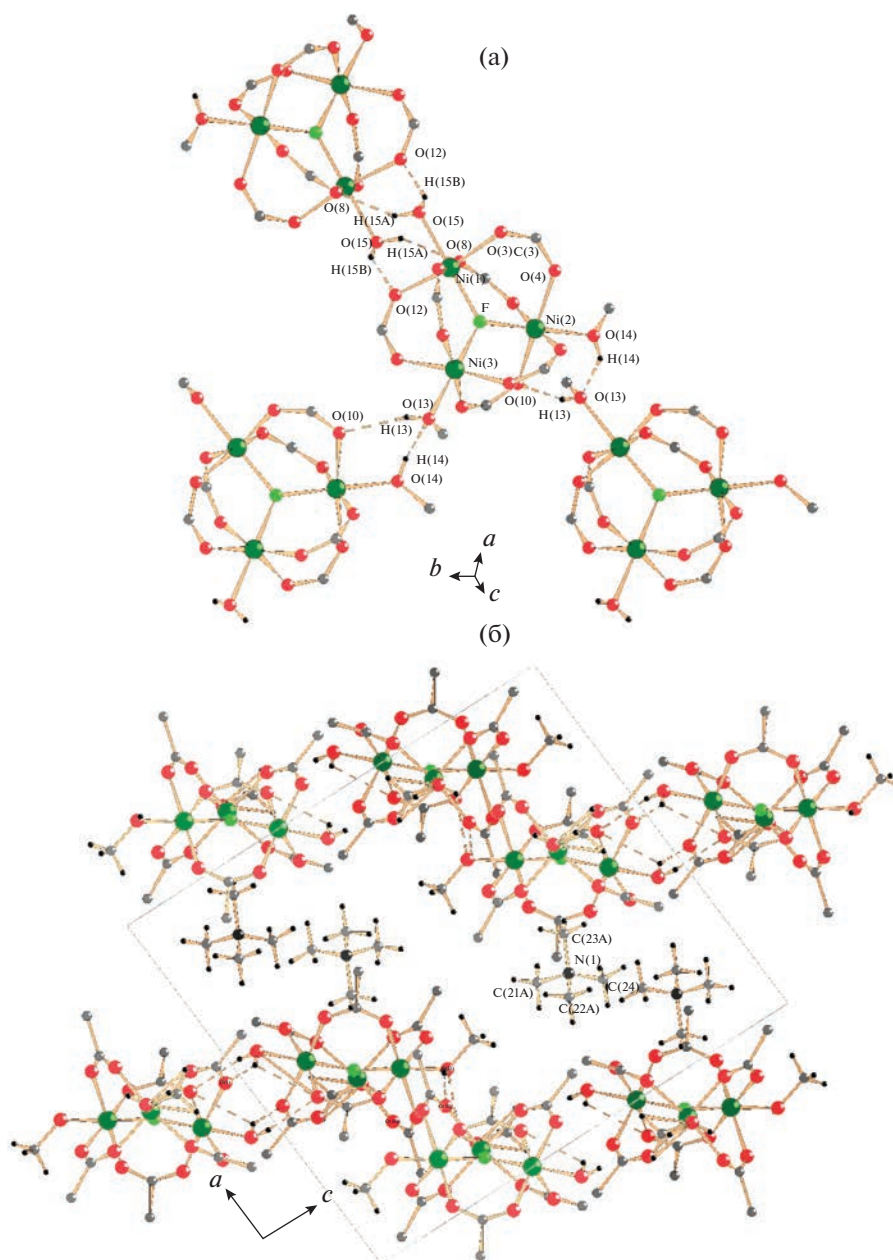


Рис. 2. Кристаллическое строение **1**: а — фрагмент слоя из анионов $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$. Представлены все Н-связи с участием центрального аниона. б — Проекция кристаллической структуры **1** вдоль оси b . CF_3 -группы и атомы Н, не участвующие в Н-связях, не показаны.

$\text{C}\cdots\text{F}$ и одного контакта $\text{C}\cdots\text{O}$ в интервале 2.92–3.30 Å [24, 25]. Интересно отметить, что в ранее исследованных трехъядерных фторотрифторацетатах щелочных металлов и аммония взаимодействие между катионами и трехъядерными анионами осуществляется в основном за счет связей катионов с атомами О карбоксилатных групп [7].

В отличие от **1**, в структурах **2–6** в качестве аксиальных лигандов в треугольных анионах $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]^-$ выступают молекулы пи-

ридина, что вносит свою специфику в организацию структуры. В **2** присутствуют три кристаллографически независимых катиона тетраметиламмония и три трехъядерных треугольных аниона, обладающих поворотной осью симметрии C_3 , проходящей через μ_3 -атом F и атом N катиона параллельно оси c . Интересно отметить, что в треугольных фрагментах $[\text{Mn}(1)_3\text{F}(1)]$ и $[\text{Mn}(3)_3\text{F}(3)]$ μ_3 атом фтора выходит из плоскости треугольника $[\text{Mn}_3]$ на 0.096(8) и 0.090(8) Å соответственно, то-

гда как атом F(2)' лежит строго в плоскости [Mn(2)₃] и ему соответствуют кратчайшие расстояния Mn—F (табл. S2). Аксиально координированные молекулы пиридина повернуты относительно плоскости [Mn₃] на небольшие углы, составляющие 12.6(1)°, 0.3(1)° и 12.3(1)° для Mn(1), Mn(2) и Mn(3) соответственно (рис. 1б). Вдоль оси с трехъядерные анионы одного вида чередуются с катионами тетраметиламмония с образованием бесконечных колонок, причем атом азота и одна из вершин тетраэдра [NC₄] катиона располагаются на той же поворотной оси C₃, что и μ₃-атом фтора трехъядерного аниона (рис. 3а), при этом катион Me₄N(5)⁺, в отличие от остальных, разупорядочен по двум равнозаселенным позициям, которые связаны друг с другом центром симметрии, лежащим на оси C₃. Одна колонка окружена шестью другими по гексагональному мотиву, причем трехъядерные анионы в соседних колонках располагаются на разной высоте, в результате молекулы пиридина трех соседних колонок размещаются одна под другой с образованием стопки, направленной вдоль оси с (рис. 3). Молекулы ру в стопках располагаются практически параллельно друг другу на достаточно коротких расстояниях (среднее расстояние между центрами соседних молекул ру составляет 3.69 Å), что свидетельствует о наличии между молекулами ру сильного стекнинг-взаимодействия. Действительно, взаимное расположение молекул ру в **2** соответствует одной из наиболее энергетически выгодных конфигураций, предсказанных теоретически в работе [26] (табл. S3).

В отличие от **2**, в структурах **3–6** плоскости пиридиновых колец трехъядерных анионов располагаются по отношению к плоскости треугольника [M₃] перпендикулярно (**3**, **4**) или под углами, близкими к прямому (85.8(3)° в **5**, 74.6(8)°, 81.8(9)° и 84.3(9)° в **6**) (рис. 1в–1е). Анионы, обладающие симметрией C_{3h} (в **3** и **4**), C₃ (в **5**) (в **6** можно говорить о псевдооси C₃), размещаются в слоях по треугольному мотиву, при этом три молекулы пиридина трех соседних анионов сближаются на расстояния, соответствующие наличию СН...π-взаимодействия [27, 28] (рис. 4а). Так, плоскости этих молекул пиридина попарно образуют углы 60.0° (в структурах **3** и **4**), 60.5(2)° (в **5**), 48.6(1)°, 62.8(9)° и 69.8(1)° (в **6**), минимальное расстояние между атомами С одного пиридинового кольца и центром соседнего кольца в структурах **3–6** составляет 3.40–3.59 Å. В результате образуется треугольная полость, ограниченная пиридиновыми кольцами (рис. 4а). Кроме таких полостей в этом же слое имеются более крупные полости, формируемые тремя пиридиновыми кольцами, а также трифторацетатными группами трех соседних анионов. Внутри этих полостей размещаются разупорядоченные катионы тетраметиламмония. В наибольшей степени катион (CH₃)₄N⁺ разупорядочен в

структурах **3** и **4**, в структурах **5** и **6** степень разупорядочения несколько меньше. Катионы тетраметиламмония окружены тремя трехъядерными анионами, наиболее тесно контактируя с тремя молекулами пиридина и атомами О и F трифторацетатных анионов. Наличие достаточно коротких контактов С...F и С...О (например, в структуре **3** 13 контактов С...F в интервале от 2.55 до 3.38 Å и 1 контакт С...О (3.18 Å)) указывает на образование водородных связей типа С—Н...F и С—Н...О [24, 25]. Кроме того, кратчайшие расстояния от атомов углерода катионов (CH₃)₄N⁺ до центров пиридиновых колец в структурах **3–6** составляют 3.51–3.87 Å, что согласуется с наличием контактов СН...π [27, 28].

В результате такого невалентного взаимодействия между катионами и анионами, а также СН...π-взаимодействия между молекулами пиридина в структурах **3–5** в направлении плоскости *ab* образуются электронейтральные слои (в **6** аналогичные менее симметричные гофрированные слои формируются в плоскости *ac*). Расстояние между слоями (8.66 Å в **3** и **4**, 8.43 Å в **5** и 8.30 Å в **6**) составляет половину параметра *c* в **3** и **4**, *c*/6 в **5** и *b*/2 в **6**. В структурах **3**, **4** и **6** второй слой смещен относительно первого таким образом, что под полостью, образованной тремя молекулами пиридина одного слоя, располагается трехъядерный анион из другого слоя. При этом катионы Me₄N⁺ из разных слоев располагаются один под другим (рис. 4б, 4в). В структуре **5**, несмотря на то, что слои устроены аналогично, их взаимное расположение другое: под μ₃-атомом F одного слоя на той же самой оси C₃ размещается или катион Me₄N⁺, или треугольная полость. В результате такого чередования только через два слоя на той же оси C₃ вновь располагается μ₃-F, однако трехъядерный анион с его участием повернут относительно первого. Таким образом, по сравнению с **3**, **4** и **6** в ячейке **5** укладываются не два, а шесть слоев с различным смещением. Слои связаны между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями атомов фтора трифторметильных групп.

Устойчивость трехъядерных комплексов **2–4** к нагреванию в атмосфере аргона была изучена методом термогравиметрии с масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения (рис. 5). Термическое разложение комплексов **2–4** начинается с удаления аксиальных пиридиновых лигандов. Температура начала разложения (185 (**2**), 230 (**3**) 234°С (**4**)) коррелирует с ростом устойчивости N- и O-содержащих комплексов в ряду Mn(II)—Co(II)—Ni(II) (ряд Ирвинга—Уильямса [15]). В случае Mn отщепление пиридина протекает в две стадии, каждой из которых соответствует эндозэффект на кривой ДСК (рис. 5а, 5б). Оценка по ТГ-кривой позволяет предположить, что потери пиридина на первой и второй стадиях разложения

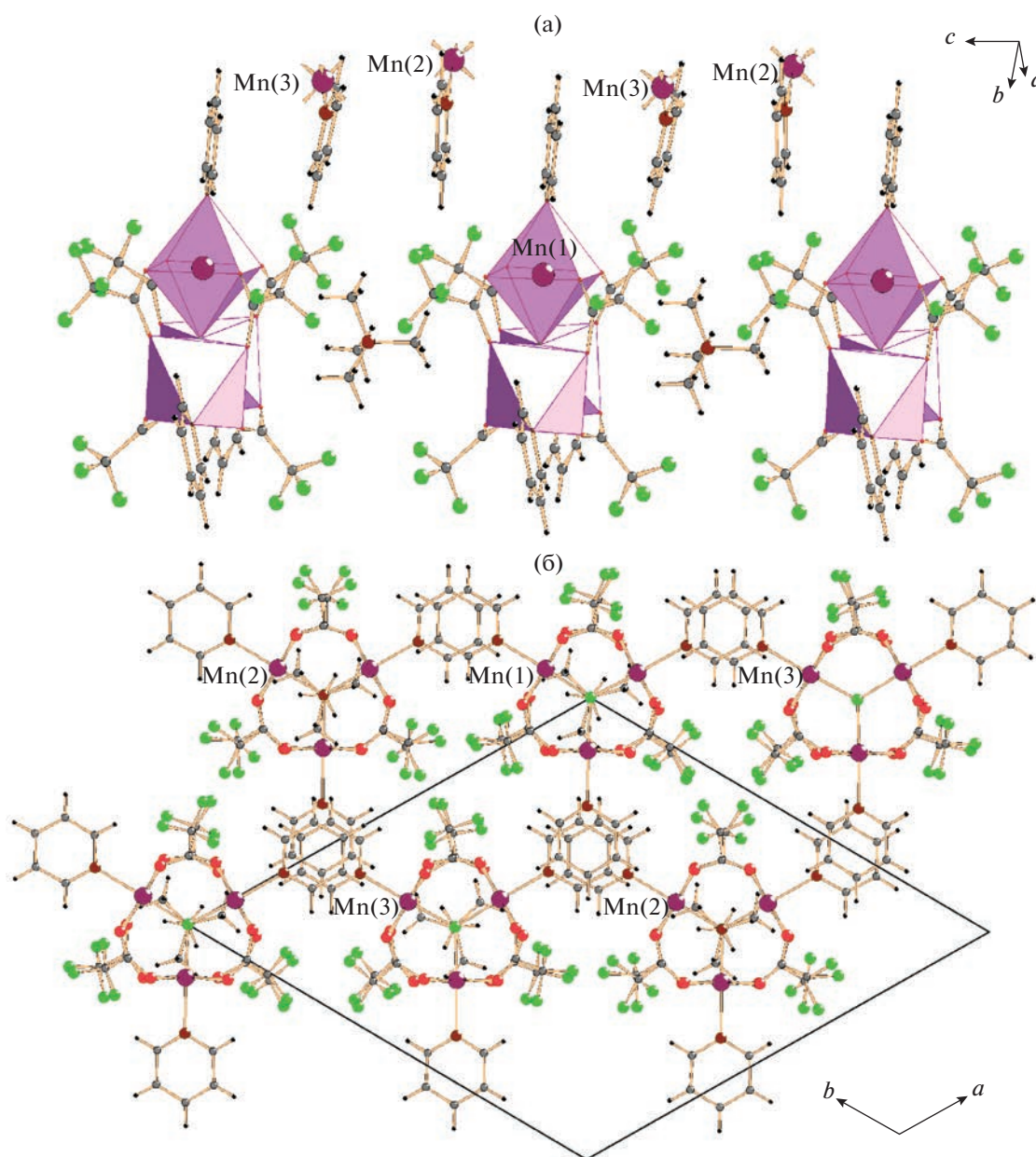


Рис. 3. Кристаллическое строение **2**: а – строение одной из трех колонок из чередующихся трехъядерных анионов и катионов тетраметиламмония, рядом показана колонка из молекул пиридина, окружение атомов Мп представлено в виде октаэдрических полиэдров; б – проекция вдоль оси *c*, обозначения атомов такие же, как и на рис. 1б, для наглядности разупорядоченные атомы F с минорной заселенностью (F(7B), F(8B), F(9B), F(10B), F(11B), F(12B)) в окружении аниона $[\text{Mn}(2)_3]^-$ не показаны.

относятся как 2 : 1. При дальнейшем нагревании в температурном интервале 276–308°C происходит быстрое экзотермическое разложение промежуточного продукта с образованием MnF_2 (теоретическая потеря массы 76.2%, экспериментальная – 74.3%).

В случае соединения **3** потеря пиридина происходит в одну стадию в интервале температур 230–270°C. Второй этап разложения **3** наблюдает-

ся в температурном интервале 270–295°C, сопровождается эндотермическим эффектом и соответствует удалению $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ в виде газообразных $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и CH_3F с образованием безводного трифторацетата кобальта(II). На третьем этапе разложение протекает экзотермически ($T_{\text{max}} = 295^\circ\text{C}$) в узкотемпературном интервале (290–300°C) и приводит к образованию фторида CoF_2 (рис. 5в, 5г). В

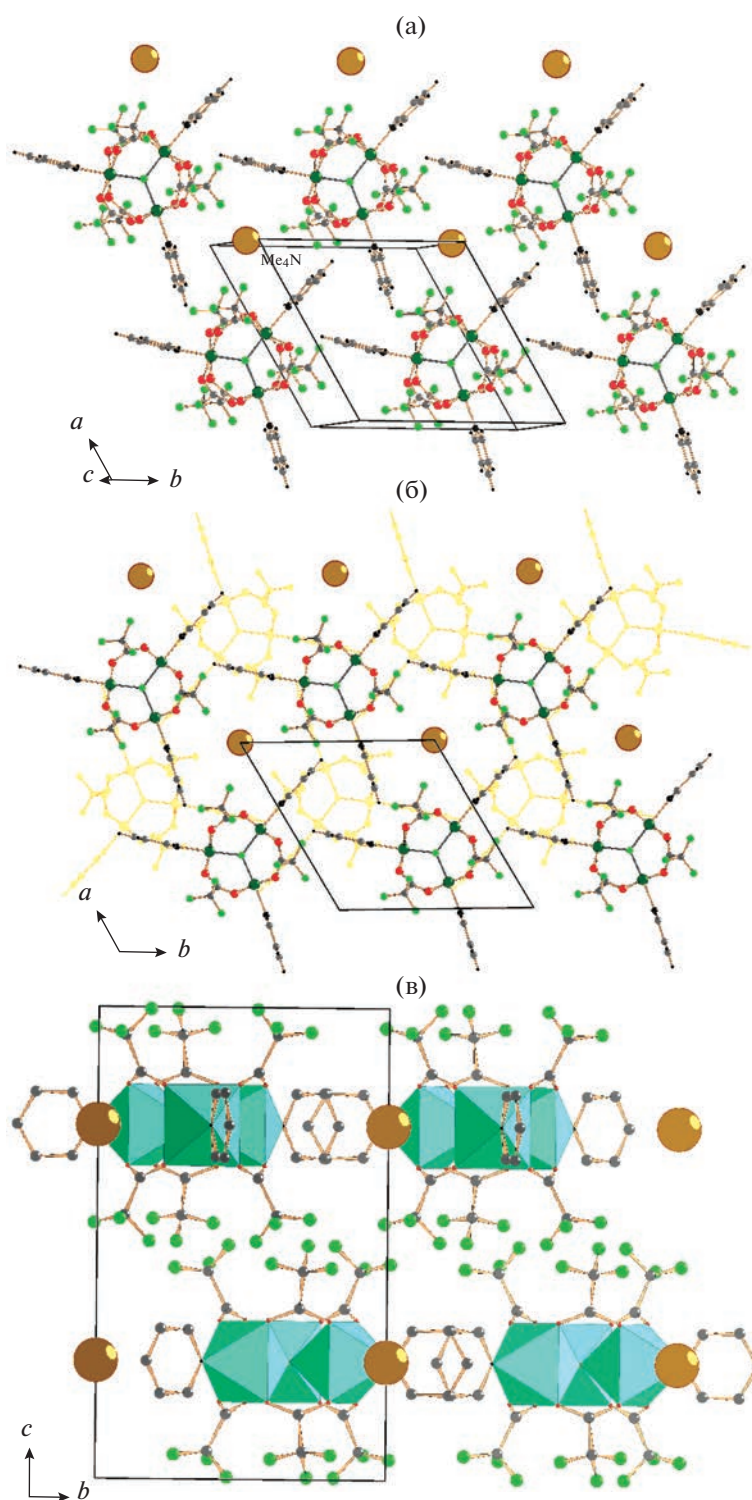


Рис. 4. Кристаллическое строение **4**, катионы Me_4N^+ обозначены шарами, обозначения остальных атомов совпадают с рис. 1в. Из трех возможных вариантов положения трифторметильной группы представлен наиболее заселенный (F(1A), F(2A), F(3A)). а – строение слоя; б – проекция вдоль оси c . Нижележащий слой на высоте $z/c = 0.25$ показан как однотонный. в – проекция вдоль оси a . Координационное окружение атомов Ni представлено в виде октаэдрических полиэдров.

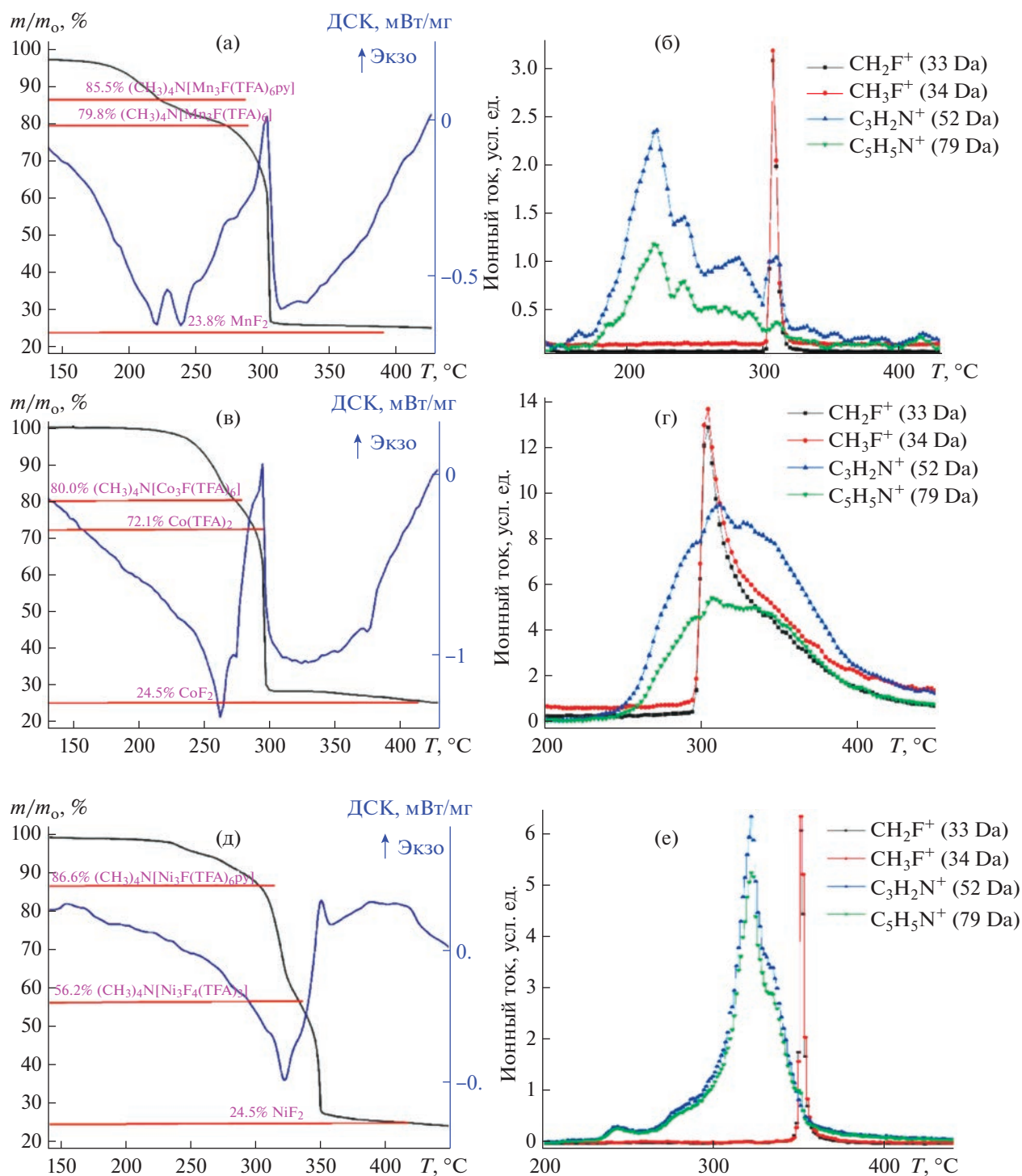


Рис. 5. Кривая потери массы и кривая ДСК при скорости нагрева 5 град/мин для соединений **2** (а), **3** (в), **4** (д) (для удобства приведены составы образцов, отвечающие перегибам на ТГ-кривых); T -зависимость интенсивностей основных ионов масс-спектра пиридина (52 и 79 Da) и фторметана (33 и 34 Da) для соединений **2** (б), **3** (г), **4** (е).

целом наблюдаемый характер разложения **3** хорошо соответствует результатам подробного исследования термического разложения этого соединения, выполненного в работе [29] с привлечением эффу-

зионного метода Кнудсена и использованием более низких скоростей нагрева.

В случае соединения **4** в температурном интервале 234–303°C потеря пиридина происходит по-

стадийно, что подтверждается видом ТГ-кривой и полученным масс-спектром, однако выраженных термоэффектов, отвечающих этому процессу, на кривой ДСК не наблюдается (рис. 5д, 5е). Вторая стадия разложения **4** (303–328°C) начинается после потери образцом примерно 2/3 имевшегося пиридина и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДСК ($T_{\min}$) при 322°C. На этой стадии в масс-спектре появляются ионы CO_2^+ , COOH^+ , COF^+ , CF_2^+ , CHF_2^+ , CF_3^+ , C_2F_3^+ , CF_3CO^+ , C_2F_4^+ , C_2F_5^+ , $\text{CF}_3(\text{CO})\text{CF}_2^+$, что является признаком термического разложения трифторацетатного аниона [29]. Третья стадия (330–350°C) заканчивается образованием NiF_2 и является экзотермической ($T_{\max} = 349.5^\circ\text{C}$). Только на этой стадии в газовой фазе появляются молекулы CH_3F (рис. 5е), что свидетельствует о распаде катиона тетраметиламмония. Это дает основание предположить, что промежуточный продукт, образующийся на второй стадии разложения, представляет собой смешанный фторо-трифторацетатный комплекс состава $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}_3\text{F}_{1+x}(\text{TFA})_{6-x}]$, причем с учетом потери массы на момент начала третьей стадии $x \sim 3$ (рис. 5д).

При разложении на воздухе температура начала потери массы **2–4** практически не меняется, однако на протекающие процессы термолитического гидролиза парами воды и окисления кислородом воздуха, что приводит к заметному снижению кривых разложения в сторону более низких температур и размыванию стадий разложения (рис. S1). Конечным продуктом разложения является смесь оксида и фторида (Co_3O_4 и CoF_2 в случае **3**, NiO с примесью NiF_2 в случае **4**). В случае **2** согласно величине экспериментальной потери массы (76%), а также данным РФА, единственным продуктом разложения является фторид марганца(II), что, по-видимому, объясняется высокой скоростью экзотермического разложения **2**, в результате чего MnF_2 не успевает в заметной степени деградировать вследствие термогидролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый синтетический подход, с помощью которого впервые получены и структурно охарактеризованы шесть новых представителей семейства трехядерных μ_3 -фторокарбоксилатных комплексов 3d-металлов. В отличие от ранее изученных трехядерных комплексов $\text{A}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6\text{L}_3]$, в которых в качестве катионов **A** выступают щелочные металлы, в **2–6** значительную роль в организации структур играют такие невалентные взаимодействия, как водородные связи с участием метильных и трифторацетатных групп, а также стекинг- и $\text{CH}\cdots\pi$ -взаимодействия с

участием молекул пиридина. Нагревание соединений **2–4** выше 200°C в атмосфере аргона приводит к постадийному термическому разложению, которое начинается с отщепления пиридина и выше 300°C заканчивается экзотермической стадией образования фторида металла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0071-2021-0004) за предоставленную возможность проведения термогравиметрического анализа. В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 22-72-10034).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601190>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифорова М.Е., Луценко И.А., Кискин М.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1247. *Nikiforova M.E., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1343. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090102>
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 358. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 361. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030153>
3. Сerezhkina Л.Б., Митина Д.С., Вологжанина А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1581. <https://doi.org/Serezhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1769. https://doi.org/10.1134/S0036023622600915 https://doi.org/10.31857/S0044457X22100427>
4. Чикинева Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведев А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 168. *Chikineva T.Y., Koshelev D.S., Medved'ko A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 170. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020054>
5. Tereshchenko D.S., Morozov I.V., Boltalin A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 6. P. 836.
6. Tereshchenko D.S., Morozov I.V., Boltalin A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 1. P. 68. <https://doi.org/10.1134/S106377451206017X>

7. Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 647. <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
8. Xie Z.-L., Feng M.-L., Tan B., Huang X.-Y. // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 4894. <https://doi.org/10.1039/C2CE25169H>
9. Noack J., Fritz C., Flügel C. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 5706. <https://doi.org/10.1039/c3dt32652g>
10. Walsh J.P.S., Meadows S.B., Ghirri A. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 12019. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01898>
11. Reynolds J.III, Walsh K.M., Li B. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 9937. <https://doi.org/10.1039/C8CC05402A>
12. Aulakh D., Islamoglu T., Bagundeset V.F. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 22. P. 8332. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03885>
13. STOE WinXPOW, version 2.25 (05-Oct-2009) © STOE & Cie GmbH.
14. Jana2008. Version 25/10/2015. By Vaclav Petricek, Michal Dusek & Lukas Palatinus. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic. Praha.
15. PCPDFWIN. Version 2.2. June 2001. JCPDS-ICDD.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. A71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Dolomanov O.V., Bourhis, L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
19. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
20. Кембриджский банк структурных данных органических соединений Cambridge Structural Database System (версия 2019 г).
21. Irving H., Williams R.J.P. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192. <https://doi.org/10.1039/JR9530003192>
22. Glazunova T.Yu., Tereschenko D.S., Buzoverov M.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 5. P. 347. <https://doi.org/10.1134/S1070328421040023>
23. Armanasco N.L., Baker M.V., Brown D.H. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 4562. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.07.012>
24. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 48. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(200210104\)41:1%3-C48::AID-ANIE48%3E3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(200210104)41:1%3-C48::AID-ANIE48%3E3.0.CO;2-U)
25. Howard J.A.K., Hoy V.J., O'Hagan D., Smith G.T. // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 38. P. 12613. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00749-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00749-1)
26. Sierański T. // J. Mol. Model. 2017. V. 23. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3496-4>
27. Umezawa Y., Tsuboyama S., Honda K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 1207. <https://doi.org/10.1246/bcsj.71.1207>
28. Shibasaki K., Fujii A., Mikami N., Tsuzuki S. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4397. <https://doi.org/10.1021/jp0605909>
29. Kayumova D.B., Tereschenko D.S., Shatalova T.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 870. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700026>

УДК 546.562/.650:547-386:547.464.2:548.73:543.51/.57

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ПЯТИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И РЗЭ(III)

© 2023 г. О. С. Пушихина^a, *, Е. В. Карпова^a, **, Д. А. Царёв^b, В. А. Тафеенко^a, Т. Б. Шаталова^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bНаучно-исследовательский институт Митотинженерии МГУ
имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: pushikhina_chem@mail.ru

**e-mail: karpova@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Взаимодействием индивидуальных галогенацетатов меди и РЗЭ в водном растворе получены новые пятиядерные комплексы $[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CHF}_2\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где М = Er (I) и Nd (II). Молекулярное строение комплекса I установлено методом РСА монокристалла (CIF file CCDC № 2159724). Особенности строения комплексов и природа карбоксилатных мостиков между металлоцентрами влияют на свойства этих комплексов, поэтому для сравнения были получены два аналогичных соединения с монохлорацетат-лигандом — $[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где М = Er (III) и Nd (IV). Соединения III и IV изоструктурны ранее изученным комплексам данного типа с другими РЗЭ. Соединения I–IV охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, изучена их термическая стабильность. Для подтверждения формирования предшественников молекулярной формы кристаллического соединения I определены формы комплексов в растворе методом ESI-MS.

Ключевые слова: гетерометаллический комплекс, формы комплексов, галогенацетаты, кристаллическая структура, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X23601189, EDN: WLVTXQ

ВВЕДЕНИЕ

Полиядерные гетерометаллические комплексы вызывают особый интерес с точки зрения изучения природы обменных взаимодействий между ионами переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ), связанных между собой мостиковыми лигандами [1–3]. Обменные взаимодействия могут осуществляться не только по кратчайшим каналам металл–элемент(Э)–металл, но и через сопряженные связи М–О–Э–О–М: через нитрат-, карбонат-, фосфат-, ванадат-ионы, а также трифлаты и карбоксилаты металлов [4]. Характер обмена зависит от типа орбиталей атома металла, количества электронов на них, от расположения атомов-посредников обмена [5]. На данный момент получено большое количество карбоксилатов металлов, проявляющих магнитные свойства, среди которых можно выделить два основных типа кристаллических структур — молекулярные и обладающие протяженной структурой [6–8]. Разработка синтетических подходов для получения гетерометаллических комплексов с пониженной

размерностью спиновой системы на основе $3d$ – $4f$ -металлов и карбоксилатных лигандов имеет важное научное значение.

В настоящей работе получены и исследованы новые пятиядерные гетерометаллические комплексы состава $[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CHF}_2\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где М = Er (I) и Nd (II). Карбоксилаты с аналогичным металлическим остовом Cu_3M_2 ранее изучались в ряде работ, где монохлорацетатные комплексы с Gd [9], Pr, Nd, Sm, Dy, Ho [10], Yb [11] и Y [12] были получены реакцией нитратов меди и РЗЭ с монохлоруксусной кислотой. Для сравнения свойств были получены соединения с эрбием (III) и неодимом (IV). Несмотря на то, что структура соединения IV была установлена в [10], спектральные данные и сведения о термической устойчивости данного вещества отсутствуют.

Галогензамещенные ацетаты как лиганды могут участвовать в образовании различных типов полиядерных гетерометаллических структур. Из литературы [13] известно, что возможно об-

разование соединения $\text{CuNd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_6$, структура которого построена из цепочечных фрагментов, мономерное звено которых содержит два катиона неодима и один катион меди. Нами обнаружено, что в аналогичных [13] условиях синтеза в случае с монохлоруксусной и дифторуксусной кислотами из растворов с исходным соотношением $\text{Cu} : \text{PЗЭ} = 1 : 2$ образуются, по-видимому, более устойчивые в этих условиях пятиядерные комплексы **I–IV** с соотношением металлов 3 : 2.

Понимание процессов образования предшественников кристаллической формы соединения в растворе — ключевой аспект возможности осуществления направленного дизайна координационных соединений с заданными составом и строением. С помощью метода ESI-MS возможна идентификация состава всех форм комплексов, образованных в растворе. Кроме того, данный метод позволяет исследовать не только отдельные комплексы, но и динамику образования и изменения форм этих комплексов в различных условиях.

В настоящей работе обсуждаются свойства четырех гетерометаллических галогенацетатных соединений меди и PЗЭ и проводится сравнение этих данных с литературными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **I–IV** получены методами растворной химии. Для синтеза гетерометаллических галогенацетатов на первом этапе получали ряд индивидуальных (гомометаллических) соединений меди, неодима и эрбия. Для этой цели использовали коммерческие реактивы без предварительной подготовки: основной карбонат меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, оксиды неодима Nd_2O_3 и эрбия Er_2O_3 , кислоты CH_2ClCOOH и CHF_2COOH квалификации “х. ч.”. Индивидуальные соли металлов, $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, $\text{Cu}(\text{CHF}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, $\text{M}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_{5/3}$ и $\text{M}(\text{CHF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, где $\text{M} = \text{Er}$ и Nd , синтезировали, опираясь на известные методики [14–16].

Синтез $[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CHF}_2\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Er}$ (I) и Nd (II). Навески солей 1.5 ммоль $\text{Cu}(\text{CHF}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и 1 ммоль $\text{Er}(\text{CHF}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ растворяли в 5 мл воды. При дальнейшем концентрировании в приоткрытой виале при комнатной температуре в растворе образовались кристаллы интенсивно-синего цвета, устойчивые на воздухе. Состав и строение соединения **I** установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. По аналогичной методике из солей меди и неодима синтезировано соединение **II**. Полученные соединения изоструктурны.

ИК-спектр (ν , см^{-1}) соединения **I**: 3403 сл. $\nu(\text{OH})$; 1707 ср., 1657 с., 1612 с. $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1471 ср.

$\nu_s(\text{COO})$; 1331 с. $\delta(\text{CH})$; 1112 с., 1060 с. $\nu(\text{CF}_2)$; 954 ср. $\delta(\text{CCF})$; 813 ср. $\nu(\text{CC})$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}) соединения **II**: 3402 сл. $\nu(\text{OH})$; 1703 ср., 1656 с., 1610 с. $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1468 ср. $\nu_s(\text{COO})$; 1330 с. $\delta(\text{CH})$; 1117 с., 1059 с. $\nu(\text{CF}_2)$; 954 ср. $\delta(\text{CCF})$; 813 ср. $\nu(\text{CC})$.

Синтез $[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Er}$ (III) и Nd (IV). Соединения получены аналогично синтезу **I** реакцией между соответствующими индивидуальными монохлорацетатами металлов с тем лишь отличием, что здесь кристаллизация кинетически затруднена, поскольку насыщенный раствор обладает более высокой вязкостью. Новое соединение **III** изоструктурно ранее изученным комплексам Gd , Pr , Nd , Sm , Dy , Ho , Yb , Y [9–12]. Данная методика позволяет получить известное соединение **IV**, структура которого установлена авторами [10]. Необходимо отметить, что растворы, содержащие монохлорацетат-ионы, нежелательно концентрировать при нагревании, поскольку происходит их разложение с выделением хлорид-ионов, в то время как дифтор-ацетаты более устойчивы к нагреванию.

ИК-спектр (ν , см^{-1}) соединения **III**: 3602 сл., 3342 ср. $\nu(\text{OH})$; 3013 сл., 2958 сл. $\nu(\text{CH}_2)$; 1670 ср., 1602 с., 1563 с. $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1396 с. $\nu_s(\text{COO})$; 1253 ср., 970 сл. $\delta(\text{CH}_2)$; 931 ср. $\nu(\text{CC})$; 711 ср. $\nu(\text{CCl})$; 790 ср., 696 ср. $\delta(\text{COO})$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}) соединения **IV**: 3590 сл., 3353 ср. $\nu(\text{OH})$; 3013 сл., 2958 сл. $\nu(\text{CH}_2)$; 1665 ср., 1607 с., 1561 с. $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1399 с. $\nu_s(\text{COO})$; 1255 ср., 967 сл. $\delta(\text{CH}_2)$; 933 ср. $\nu(\text{CC})$; 710 ср. $\nu(\text{CCl})$; 793 ср., 675 ср. $\delta(\text{COO})$.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла (РСА). Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (№ 2159724 (**I**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки приведены в табл. 1, характерные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2. Данные рентгеноструктурного анализа монокристаллического образца получены на дифрактометре StadiVari фирмы STOE с двухкоординатным детектором Pilatus100K (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$). Структура решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 с помощью программного комплекса SHELX [17–19]. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитаны и уточнены по методу “наездника”. Изображения структуры подготовлены с помощью программы DIAMOND [20].

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов **I–IV** выполняли на дифрактометре с

вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения с использованием CuK_α -излучения и графитового монохроматора, а также на дифрактометре STOE STADI IP в режиме пропускания (CuK_α -излучение, монохроматор Ge (111)).

Исследование термического поведения образцов I–IV проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409PC Luxx®, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403 C Aeolos®. Образцы (~10 мг) нагревали в динамическом токе аргона (30 мл/мин) до температуры 800°C со скоростью 2 град/мин в алуновом тигле. Во всем исследуемом интервале температур записывали масс-спектры продуктов разложения. Анализ термограмм и масс-спектров проводили при помощи программного обеспечения Netzsch Proteus®.

ИК-спектры поглощения кристаллических образцов I–IV регистрировали на приборах Nicolet 8700 (Thermo Scientific) (НПВО, разрешение 4 см^{-1}) и Perkin Elmer Spectrum 3 (НПВО, разрешение 2 см^{-1}) в диапазоне 4000–650 см^{-1} .

Формирование предшественников молекулярной формы соединения I в водном растворе (1 мг/мл) изучали с помощью масс-спектрометрии с ионизацией методом электрораспыления (ESI-MS) в режимах регистрации положительных (+ESI) и отрицательных ионов (–ESI) на tandemном масс-спектрометрическом детекторе Waters ACQUITY TQD в диапазоне массовых чисел m/z от 50 до 2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения гетерометаллических соединений с протяженными структурными фрагментами проводили серию синтезов с различным соотношением солей металлов.

Соединения I–IV образуются при явном избытке одного из металлов в реакционной смеси, например при соотношении $\text{Cu} : \text{PЗЭ} = 1 : 2$, что говорит о высокой устойчивости данного пятиядерного молекулярного фрагмента. Кристаллизация в таких растворах кинетически затруднена, а состав твердой фазы, формирующейся при кристаллизации, многокомпонентен (рис. S1). При увеличении доли солей РЗЭ в синтезах наблюдалось понижение кристалличности продуктов и образование аморфных осадков.

Методику синтеза соединений удалось оптимизировать для получения количеств однофазного продукта, достаточных для его характеристики методами РФА, ТГА, ESI-MS и ИК-спектроскопии.

Согласно данным PCA (табл. 1, 2), комплекс I представляет собой центросимметричные цепочечные пятиядерные молекулярные фрагменты с линейной последовательностью ионов металлов $\text{Cu}(1)\text{—Er}(1)\text{—Cu}(2)\text{—Er}(1)\text{—Cu}(1)$, связанных мостиковыми карбоксильными группами (рис. 1).

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента для I

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cu}_{1.5}\text{ErF}_{12}\text{O}_{17}$
M	922.82
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
a , Å	10.2339(5)
b , Å	17.2025(8)
c , Å	15.6227(8)
α , град	90
β , град	97.281(4)
γ , град	90
V , Å ³	2728.2(2)
Z	4
T , К	295(2)
ρ (выч.), г/см ³	2.247
μ , мм ^{–1}	8.378
$F(000)$	1774
Размер кристалла, мм	$0.12 \times 0.14 \times 0.23$
Область сканирования по θ , град	3.839–70.685
Диапазон индексов hkl	$-12 \leq h \leq 7$ $-21 \leq k \leq 20$ $-19 \leq l \leq 15$
Число измеренных/независимых отражений	19580/5125
R_{int}	0.0725
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4295
GOF	1.058
R -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0629$ $wR_2 = 0.1776$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0708$ $wR_2 = 0.1838$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	–1.344/1.829

Соединения I–IV обладают идентичной формулой координационного каркаса, но, несмотря на их очень близкие кристаллографические характеристики (табл. 3), не являются изоструктурными. Далее в тексте будем описывать такие соединения как *изотипные*. Атомные размеры и индуктивный эффект заместителя при карбоксильной группе сопоставимы и приводят к образованию веществ со схожим строением. Необходимо отметить, что подобные трифтор- и трихлорацетатные комплексы не удается синтезировать по ряду причин, таковыми являются сила кислоты, строение

Таблица 2. Сопоставление характерных межатомных расстояний и валентных углов в ряду изотипных соединений: полученного **I** и известных $[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Nd}$ [10], Gd [9], Dy [10], Yb [11]. Даны значения для пары атом металла—атом кислорода карбоксилат-аниона

Соединение	Плоский квадрат $[\text{Cu}(2)]$			Фонарик $[\text{Cu}(1)]$				
	$\text{Cu}-\text{O}, \text{\AA}$	$\text{M}-\text{O}, \text{\AA}$	$\text{Cu}-\text{M}, \text{\AA}$	$\text{Cu}-\text{O}, \text{\AA}$	$\text{M}-\text{O}, \text{\AA}$	$\text{Cu}-\text{M}, \text{\AA}$	$\text{O}-\text{Cu}-\text{O}, \text{град}$	$\text{O}-\text{M}-\text{O}, \text{град}$
I	1.957(5)	2.282(5)	3.5588(1)	1.943(6)– 1.986(5)	2.295(6)– 2.330(5)	4.6472(2)	171.7(2)– 172.4(2)	116.3(2)– 117.4(2)
$\text{M} = \text{Nd}$	1.954(3) 1.964(3)	2.385(3)	3.601(2)	1.965(3)– 1.990(3)	2.366(3)– 2.452(4)	4.654(2)	173.20(13)– 175.51(3)	113.6(1)– 116.7(1)
$\text{M} = \text{Gd}$	1.959(4) 1.970(5)	2.337(4)	3.561(1)	1.956(4)– 1.979(4)	2.325(3)– 2.397(5)	4.662(1)	172.4(2)– 174.4(2)	114.4(2)– 117.9(2)
$\text{M} = \text{Dy}$	1.950(3) 1.950(3)	2.299(3)	3.535(1)	1.954(3)– 1.987(3)	2.298(4)– 2.369(3)	4.621(1)	173.2(1)– 174.5(1)	116.4(1)– 118.5(1)
$\text{M} = \text{Yb}$	1.936(11) 1.952(10)	2.269(9)	3.506(2)	1.959(11)– 1.985(12)	2.274(9)– 2.351(11)	4.620(1)	172.0(4)– 173.4(5)	116.8(4)– 118.8(4)

индивидуальных солей меди и РЗЭ, стерический фактор.

В ряду CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CHF_2COOH , CCl_3COOH , CF_3COOH возрастает влияние заместителя, ослабевает донорная способность атома

кислорода, что сказывается на характеристиках образуемых связей. Более ионный характер связи металл—кислород в случае трифторацетат-иона может приводить к невыгодности образования гетерометаллических соединений и, как итог, к образованию индивидуальных соединений. Раз-

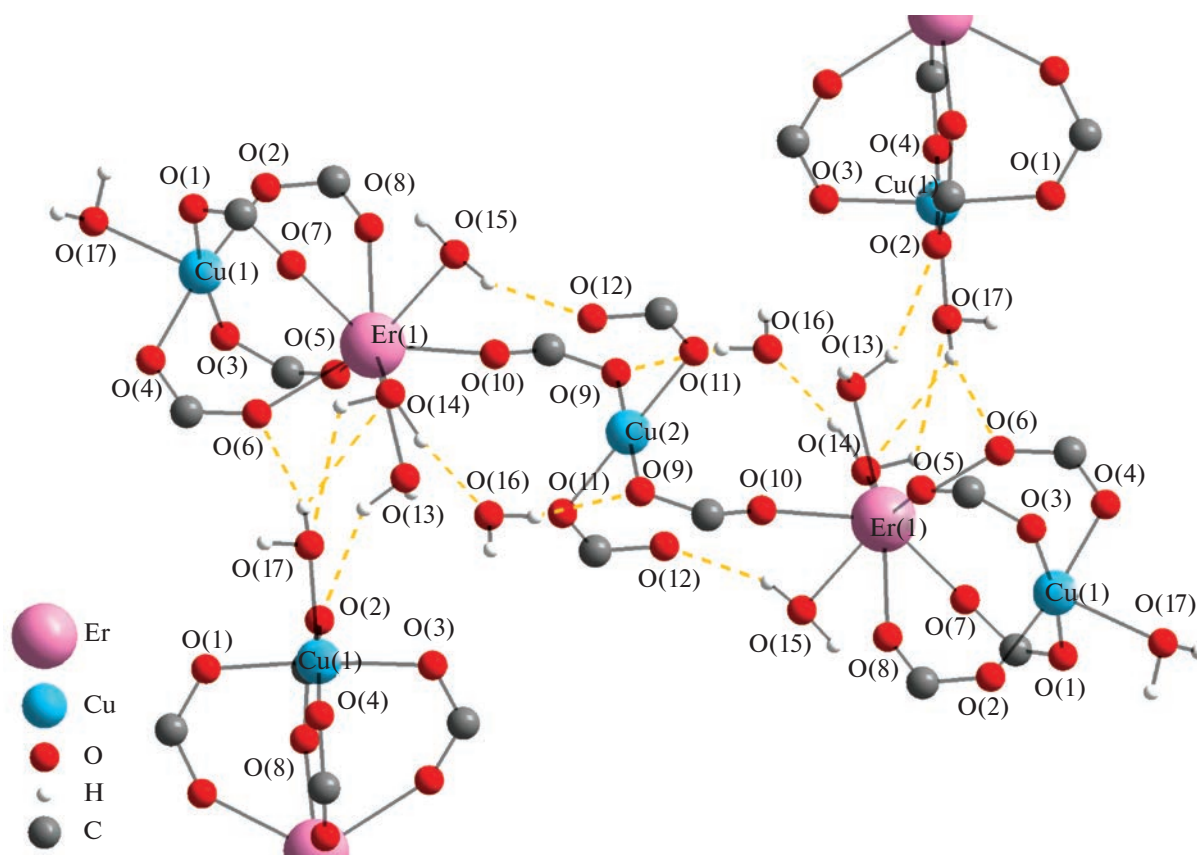


Рис. 1. Молекулярный фрагмент структуры соединения **I** и его связывание водородными связями (пунктир) с соседними фрагментами. Диформетильные группы не показаны.

Таблица 3. Сопоставление параметров элементарной ячейки в ряду полученных и известных из литературы изотипных соединений, пр. гр. $P2_1/c$

Параметр	$[\text{Cu}_3\text{M}_2\text{CHF}_2\text{COO}]_{12}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Cu}_3\text{M}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
	Nd*	Er**	Nd [10]	Gd [9]	Dy [10]	Yb [11]
a , Å	10.2464 (6)	10.2339(5)	10.4980(2)	10.521(2)	10.408(2)	10.424(6)
b , Å	17.5934(11)	17.2025(8)	17.9960(3)	18.024(4)	17.838(4)	17.953(4)
c , Å	15.7001(8)	15.6227(8)	15.0760(4)	15.310(3)	15.010(3)	15.193(4)
β , град	98.098(4)	97.281(4)	99.3500(6)	99.85(3)	99.65(3)	100.18(1)

* Результат индифференцирования рентгенограммы образца соединения II (рис. S2).

** Полученные данные PCA для соединения I.

личия в строении индивидуальных солей меди также могут являться причиной образования индивидуальных, а не гетерометаллических соединений. Так, кристаллогидраты трихлорацетата [15] и дифторацетата [16] меди имеют молекулярный мотив кристаллической структуры, образованный моноядерными частицами. Кристаллогидраты монохлорацетата [15] и ацетата [21] меди обладают структурой типа “китайский фонарик” – биядерные дискретные фрагменты, в которых ионы меди попарно соединены четырьмя мостиковыми RCOO-лигандами. Наибольшей устойчивостью такого фрагмента обладает ацетат меди, поэтому в случае уксусной кислоты образование гетерометаллических соединений не наблюдается. Дифторацетат меди известен своим слоистым 2D-полимерным строением [16]. Координационным полиэдром меди во всех перечисленных соединениях является квадратная пирамида, кроме гидрата трифторацетата меди, его полиэдром является тетрагонально искаженный октаэдр.

Кристаллическая структура трифторацетатов РЗЭ состоит из биядерных фрагментов [22, 23], что способствует первоочередной кристаллизации этих соединений. В то же время трихлорацетаты, монохлорацетаты и дифторацетаты РЗЭ обладают 1D-полимерной структурой [24–26]. Координационные возможности атомов РЗЭ определяются их размером – мостиковые анионы равномерно распределены по цепи, а молекулы воды дополняют окружение металлоцентров до максимально возможного ($KЧ = 8–9$).

Координационные возможности атомов меди и РЗЭ открывают огромную вариативность протяженных (полимерных) гетерометаллических структур, однако в нашем случае уместнее говорить об олигомеризации: пара “строительных” блоков CuML_4 объединилась еще одним атомом меди, организовав пятиядерную устойчивую единицу, которая не может полимеризоваться дальше. Одной из возможных причин образования олигомерной структуры вместо полимерной может служить центросимметричный плоскоквадратный фрагмент CuL_4 с атомом $\text{Cu}(2)$, который в данной

структуре оказался каркасообразующим. Такая форма комплекса уникальна тем, что ионы металлов связаны исключительно мостиковыми карбоксильными группами, а сама молекула не стабилизируется другими полидентатными лигандами, например, основаниями Шиффа [27–29].

При формировании кристаллической упаковки пятиядерные молекулярные фрагменты и полостные молекулы воды связываются водородными связями, образуя трехмерную структуру (рис. 2). Большое число коротких контактов и плотное перекрестное расположение молекулярных фрагментов приводят к тому, что характерные расстояния между атомами металлов и атомами кислорода молекул воды не увеличены (Er–O 2.326–2.401(5) Å, Cu–O 2.190(6) Å), как это описано в [24]. Все десять молекул воды, входящих в структуру I, участвуют в связывании ($\text{O–H}\cdots\text{O}$ 2.798–3.591(9) Å), причем большинство этих атомов кислорода выступает в роли как акцепторов, так и доноров водородной связи, образуя по 2–3 подобных контакта.

Данные PCA согласуются с результатами рентгенофазового эксперимента ($R_{\text{obs}} = 5.18\%$, $wR_{\text{obs}} = 6.31\%$, $R_{\text{all}} = 5.18\%$, $wR_{\text{all}} = 6.31\%$, $GOF = 3.23$, $R_p = 9.67\%$, $wR_p = 12.70\%$), что подтверждает фазовую чистоту образца (рис. S3).

Изучение формирования предшественников молекулярной формы комплексов в растворе возможно с использованием ESI-MS. Электроспрей является очень мягким методом ионизации, поэтому масс-спектры соединений, полученные с использованием этого метода ионизации обычно не содержат пиков фрагментарных (осколочных) ионов [30]. Следует отметить, что при неудачном выборе экспериментальных условий или при анализе термолabileльных соединений масс-спектры могут содержать пики, соответствующие как фрагментарным, так и аддуктным ионам.

Интенсивность аддуктных ионов и количество аддуктов сильно зависят от экспериментальных условий. Как правило, при увеличении напряжения на конусе (cone voltage) интенсивности молекулярных и псевдомолекулярных ионов растут, а

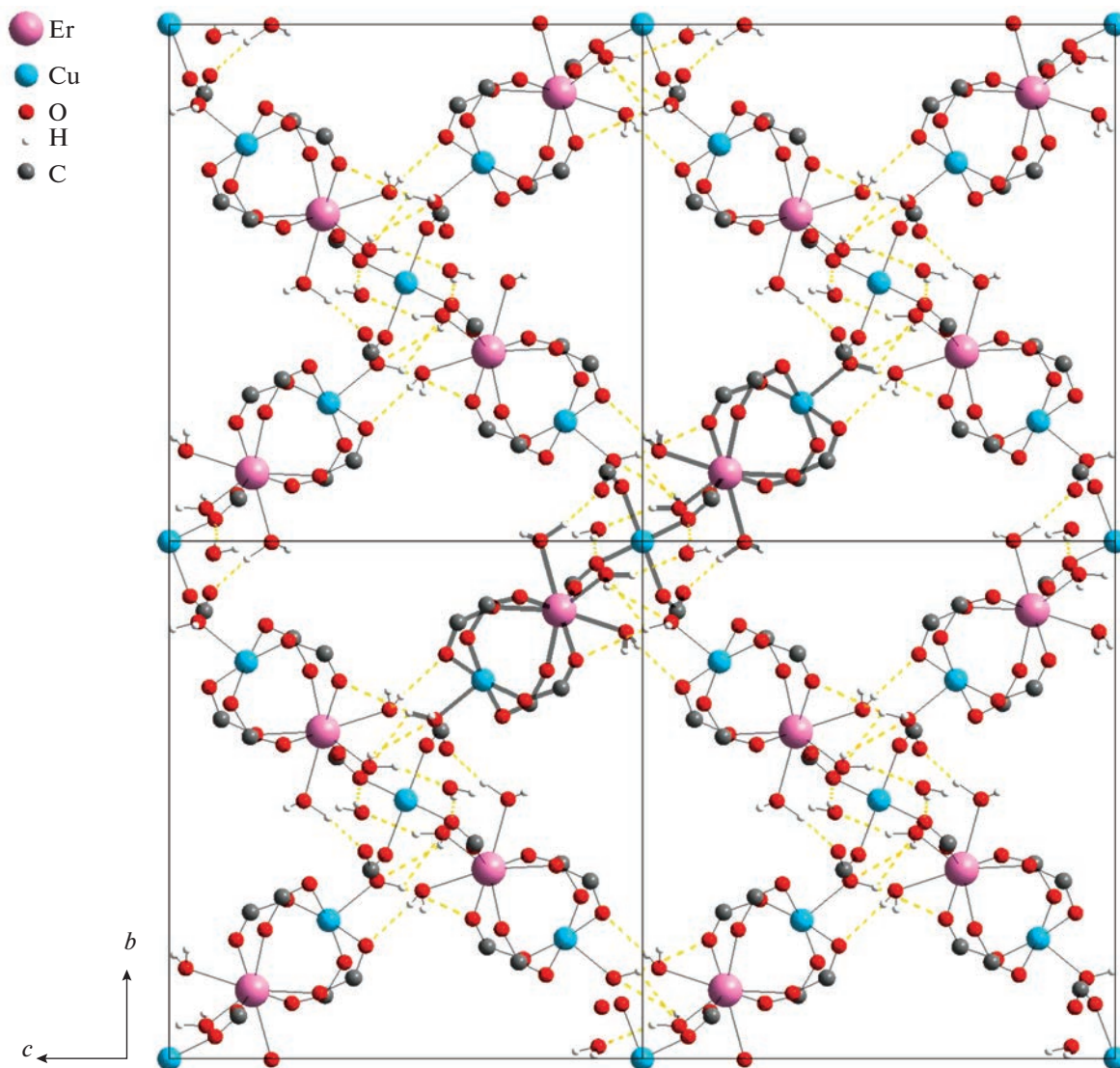


Рис. 2. Взаимное расположение фрагментов в кристаллической структуре соединения **I** в плоскости *bc*. Показаны водородные связи, дифторметильные группы скрыты для ясности.

суммарная интенсивность аддуктных ионов уменьшается (при этом относительные интенсивности аддуктных ионов изменяются в сторону увеличения интенсивности тех ионов, которые содержат меньшее количество присоединенных молекул растворителя). Так, в работе [31] на примере метанольного раствора CuCl_2 показано, что при увеличении напряжения на конусе с 40 до 60 В интенсивность аддуктных ионов $[\text{Cu}(\text{MeOH})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{MeOH})]^+$ существенно снижается при одновременном увеличении интенсивности иона $[\text{Cu}]^+$.

В результате нашего ESI-MS эксперимента в режиме $-ESI$ и при оптимальном напряжении обнаружены ионы, приведенные в табл. 4.

Изотопные кластеры ионов хорошо соответствуют рассчитанным (MassLynx, Isotope Model

tool). В качестве примера приведены рассчитанный и экспериментальный изотопные кластеры для иона с $m/z = 1054$ (рис. 3).

Наличие иона с $m/z = 253$, содержащего в себе одновалентную медь, можно объяснить протеканием окислительно-восстановительной реакции в камере ионизации масс-спектрометра. В настоящее время возможность протекания окислительно-восстановительных реакций при ионизации методом электроспрея показана для ионов различных металлов (Cu, Hg, Fe) и является общеизвестным фактом [32].

Полный масс-спектр отрицательно заряженных ионов в диапазоне m/z от 50 до 2000 представлен на рис. 4. Исходя из сравнения экспериментальных изотопных кластеров с рассчитанными

изотопными паттернами можно заключить, что ионы с $m/z < 400$ не содержат в своем составе эрбия, т.е. не являются целевыми.

Наличие в масс-спектре образца ионов с $m/z = 801$, 1054 и 1506 может служить подтверждением возможности образования в растворе относительно устойчивых ионных ассоциатов с чередующимися атомами меди и эрбия, связанными между собой карбоксильными группами анионов дифторуксусной кислоты. Эти ассоциаты являются предшественниками молекулярной формы комплекса **I**. Их наличие в растворе может служить подтверждением тезиса об олигомеризации.

Анализ масс-спектров, полученных в режиме +ESI, показал присутствие пиков, соответствующих медьсодержащим ионам, и отсутствие в масс-спектрах пиков, соответствующих эрбийсодержащим ионам.

ИК-спектроскопия является инструментом для определения типов координации. Карбоксилатные группы могут быть координированы ионами металлов различным образом. Известно, что если разница между частотами (Δ) асимметричных и симметричных валентных колебаний $O-C-O$ меньше, чем в свободном карбоксилат-ионе, это считается показателем мостикового бидентатного связывания или хелатирующей карбоксильной группы; если Δ больше, то это указывает на монодентатность лиганда (псевдоэфирную координацию) [33]. Такая закономерность прослеживается при анализе спектров пропускания полученных пятиядерных комплексов, в которых карбоксильные лиганды имеют различные функции. В структуре можно выделить три группы эквивалентных лигандов: псевдоэфирные (монодентатные), мостиковые в фонариковых фрагментах и мостиковые к центральному иону меди, различающиеся длиной связей и величиной угла $O-C-O$. Полученные нами ИК-спектры НПВО кристаллических образцов соединений **I–IV** представлены на рис. 5.

ИК-спектры дифторацетатных комплексов **I** и **II** ожидаемо повторяют контуры друг друга. Характерные интенсивные полосы валентных асимметричных ($\nu_{as}(COO)$) и симметричных ($\nu_s(COO)$) колебаний находятся при 1707–1610 и 1470 cm^{-1} соответственно. Разрешение группы полос $\nu_{as}(COO)$ может быть объяснено с точки зрения описанной выше структурной функции лиганда. В спектре свободного дифторацетат-аниона ($NaCH_2F_2COO$) величина Δ составляет ~ 200 cm^{-1} [34]. Полоса $\nu_{as}(COO)$ расщеплена на три пика: для левого, более отстраненного, $\Delta = 236$ cm^{-1} , что указывает на принадлежность к колебаниям $\nu_{as}(COO)$ монодентатных лигандов, а центральный и правый пики со значениями $\Delta = 186$ и 141 cm^{-1} соответственно относятся к $\nu_{as}(COO)$ мостиковых лигандов.

Таблица 4. Соотнесение чисел m/z с предполагаемым составом иона/аддукта. Приведены данные для иона с максимальной интенсивностью в изотопном кластере, значения округлены до целого числа

m/z	Предполагаемый состав
95	$[CHF_2COO]^-$
113	$[CHF_2COO^- + H_2O]^-$
253	$[Cu^+(CHF_2COO^-)_2]^-$
348	$[Cu^{+2}(CHF_2COO^-)_3]^-$
366	$[Cu^{+2}(CHF_2COO^-)_3 + H_2O]^-$
546	$[Er^{+3}(CHF_2COO^-)_4]^-$
801	$[Er^{+3}Cu^{+2}(CHF_2COO^-)_6]^-$
819	$[Er^{+3}Cu^{+2}(CHF_2COO^-)_6 + H_2O]^-$
1054	$[Er^{+3}Cu_2^{+2}(CHF_2COO^-)_8]^-$
1072	$[Er^{+3}Cu_2^{+2}(CHF_2COO^-)_8 + H_2O]^-$
1506	$[Er_2^{+3}Cu_2^{+2}(CHF_2COO^-)_{11}]^-$

Эффект влияния заместителей на частоты валентных колебаний карбоксильной группы возрастает в ряду $CH_2Cl < CHF_2$ ввиду большего индуктивного эффекта фторсодержащего заместителя. В спектрах монохлорацетатных комплексов **III** и **IV** полосы валентных колебаний связей $O-C-O$ смещены в более длинноволновую область – $\nu_{as}(COO)$ при 1670–1561 cm^{-1} и $\nu_s(COO)$ при 1398 cm^{-1} . Учитывая изотипность рассматриваемых соединений **I–IV**, можно заключить, что полосы, приписываемые колебаниям связей в лигандах с различной структурной функцией, смещены синхронно и имеют аналогичные соотношения, и расчеты Δ это подтверждают.

По причине того же эффекта можно наблюдать смещение полосы, которая относится к скелетным колебаниям $\nu(CC)$, при 813 cm^{-1} в спектрах соединений **I** и **II** по сравнению с 932 cm^{-1} в спектрах **III** и **IV**. Связь $C-S$ нечувствительна к типу координации карбоксилатного лиганда, поэтому расщепление полосы не наблюдается.

Деформационные колебания связей $C-N$ в монохлор- и дифторметильной группах проявляются в спектрах в виде интенсивных полос при 1254 cm^{-1} для **III** и **IV**, приписываемых $\delta(CH_2)$ в монохлорацетате, и при 1331 cm^{-1} для **I** и **II**, отнесенных к $\delta(CH)$ в дифторацетате.

Две интенсивные полосы в спектрах **I** и **II** в интервале от 1117 до 1059 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям $\nu(CF_2)$. Среднеинтенсивная полоса в спектрах **III** и **IV** при 711 cm^{-1} относится к валентным колебаниям $\nu(CCl)$, а группа полос низкой

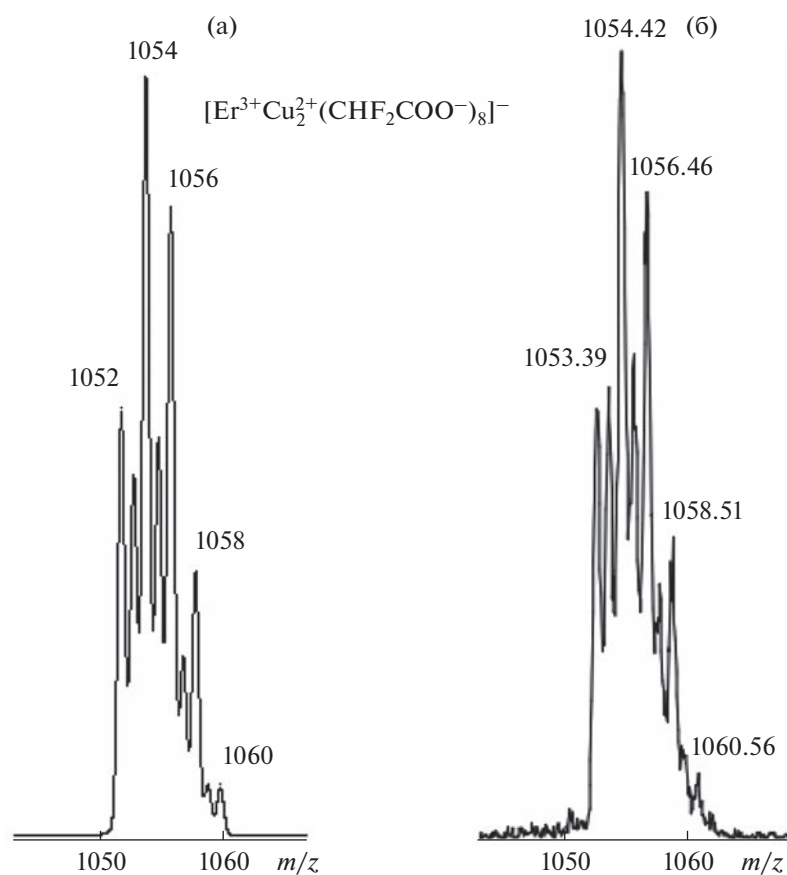


Рис. 3. Рассчитанный (а) и экспериментальный (б) изотопный кластер для иона с $m/z = 1054$.

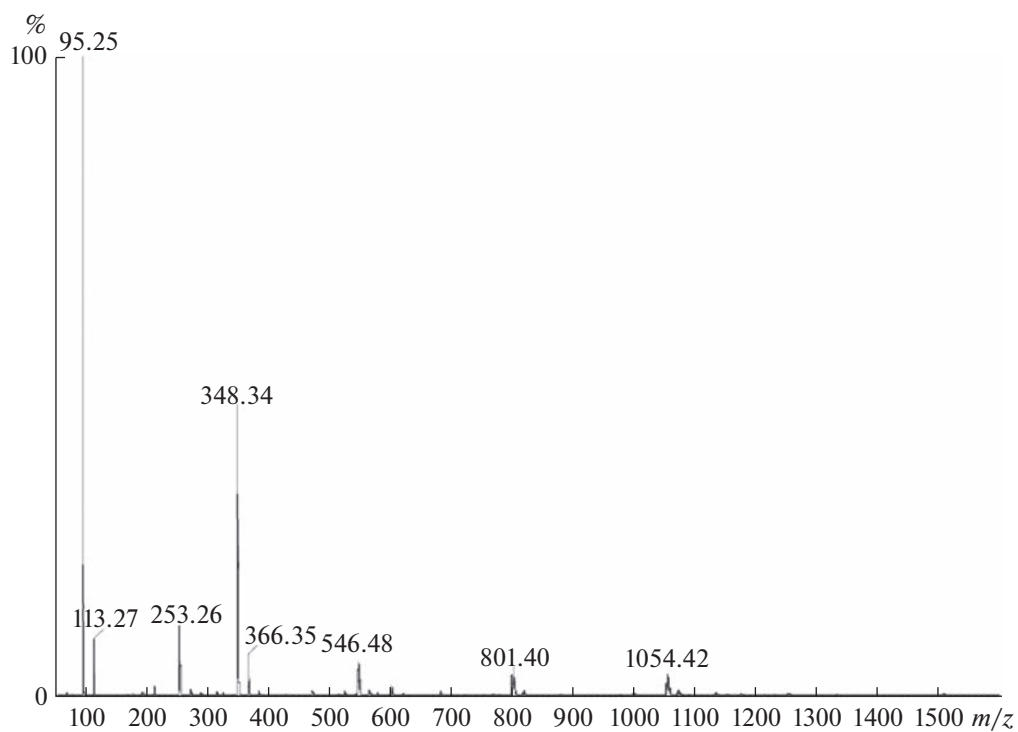


Рис. 4. Масс-спектр образца соединения I.

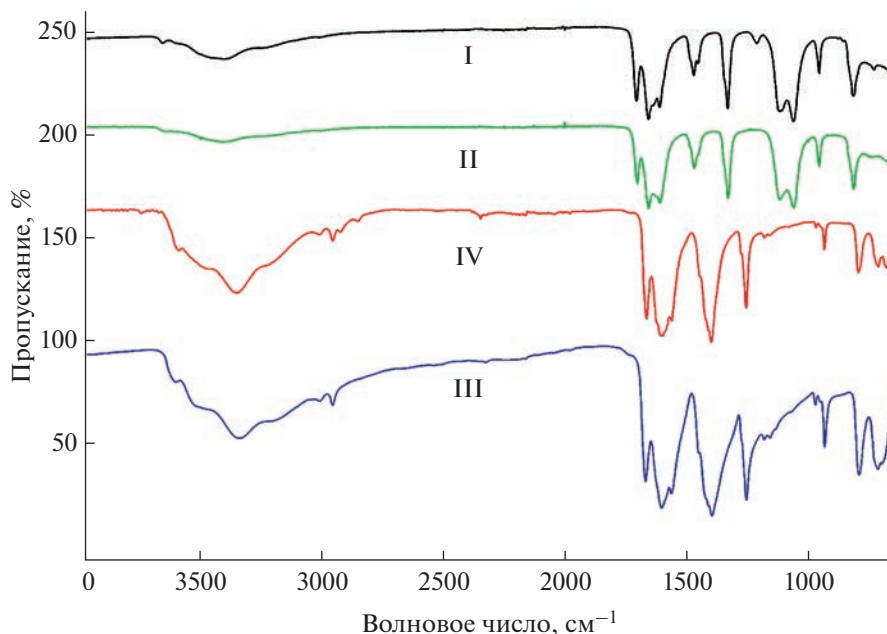


Рис. 5. ИК-спектры НПВО кристаллических образцов соединений I–IV.

интенсивности от 3020 до 2950 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям $\nu(\text{CH}_2)$. Поглощение в коротковолновой области всех спектров 3700–3100 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ молекул воды, участвующих в образовании водородных связей, и это согласуется с данными РСА.

Анализ термического поведения соединений I–IV позволяет выделить две общие ступени разложения (дегидратация и декарбоксилирование), где происходит основная потеря массы, затем в зависимости от лиганда ход кривых существенно различается (рис. 6).

Рассмотрим первый этап термической деградации соединений I и II. Дегидратация протекает в широком диапазоне температур, о чем свидетельствует увеличение интенсивностей ионных токов (рис. 7) с $m/z = 18$ (H_2O^+). Потеря массы ~10% до 180°C, судя по ДТГ-кривой и масс-спектрам ионных токов, соответствует удалению молекул воды, как полостных, связанных водородными связями, так и координированных металлоцентрами. Уход молекул воды сопровождается появлением осколочных ионов (OH^+), ввиду чего одними из промежуточных продуктов разложения могут быть гидроксокомплексы.

Второй этап характеризуется значительной потерей массы – 55% до 270°C. В этом диапазоне зарегистрированы ионные токи с теми же m/z , но относящиеся уже к осколочным фрагментам разложения галогенацетатных групп. Профили кривых ионных токов других осколочных частиц с

$m/z = 12$ (C^+), 19 (F^+), 44 (CO_2^+) и 51 (CHF_2^+) в этом диапазоне совпадают.

Промежуточным продуктом разложения, предположительно, является фторокарбонат эрбия, о чем может свидетельствовать пик на кривой ионного тока CO_2^+ в области 270–310°C. Иным вариантом может быть выделение углекислого газа как продукта взаимодействия фтора с материалом тигля и сажей, которая часто образуется при разложении органических частиц. Кривая ионного тока F^+ показывает, что эти ионы присутствуют в

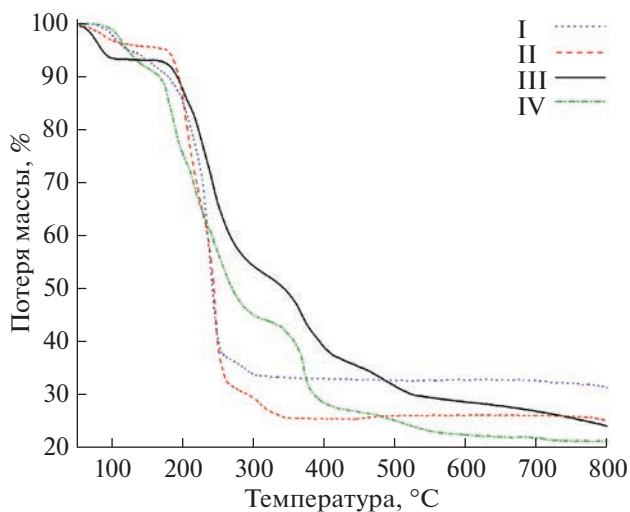


Рис. 6. ТГ-кривые образцов соединений I–IV.

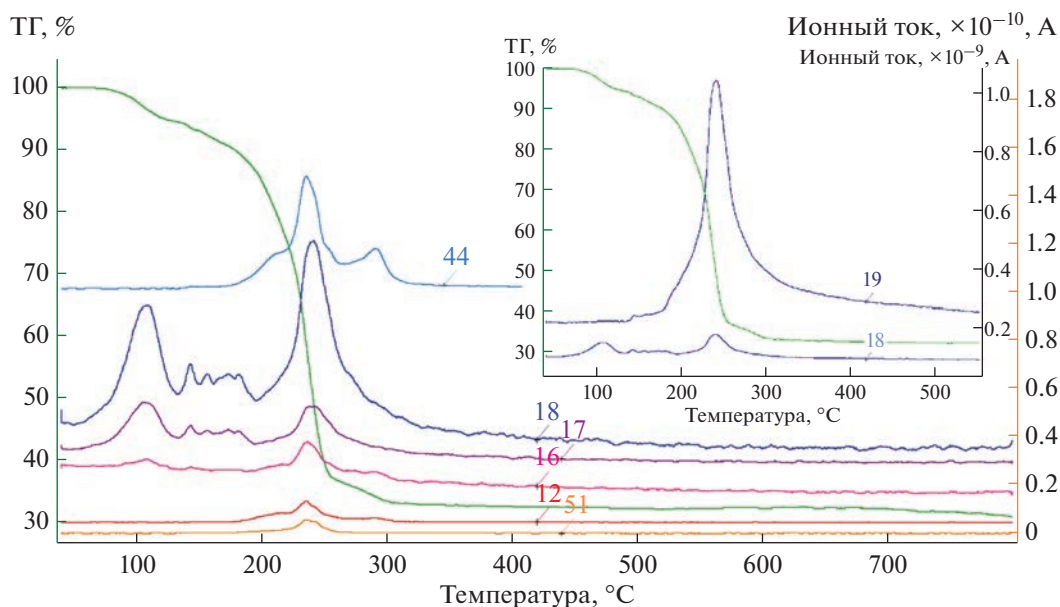


Рис. 7. ТГ-кривая образца соединения **I** и кривые основных зарегистрированных ионных токов с $m/z = 12, 16, 17, 18, 19, 44, 51$.

камере вплоть до 500°C , кроме того, эти частицы расходятся, по всей видимости, на образование вторичных ионов CF_2^+ , которые далее через COF^+ переходят в CO_2^+ — на соответствующих кривых также имеется пик в диапазоне $270\text{--}310^{\circ}\text{C}$.

Твердый остаток составляет 33.5% для **I** и 32.4% для **II**, и по расчету потеря разложения происходит с образованием оксида одновалентной меди и фторида эрбия ($3/2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{ErF}_3$).

Для подтверждения расчета навески вещества **I** дополнительно разлагали в алундовом и платиновом тиглях в муфельной печи при 240 и 340°C в течение 4 ч в динамическом токе аргона. Анализ рентгенограмм твердых остатков разложения позволяет заключить, что оксид меди(I) образуется на более раннем этапе, чем фторид эрбия (рис. S4). Результаты РФА подтверждают расчеты по данным ТГА. Потеря массы в алундовом тигле составила 67.1%.

Отдельно стоит отметить, что продукты разложения в алундовом и платиновом тиглях различаются. После разложения в платиновом тигле в твердом остатке присутствует примесь металлической меди. Данное отличие можно объяснить отсутствием взаимодействия вещества с материалом тигля. Кроме того, на стенках кварцевого реактора, в котором проводилось разложение, в обоих случаях отмечен красноватый налет фторида эрбия. Таким образом, в системах наблюдается частичный массоперенос разлагаемого вещества с последующим разложением на более горячих стенках реактора.

Характер термической деструкции при переходе от дифтор- к монохлорацетатам меняется в диапазоне высоких температур. Для соединений **III** и **IV** появляются третий и четвертый этапы разложения, характерные для хлорзамещенных галогенацетатов [35]. Дегидратация и декарбоксилирование протекают аналогично **I** и **II**, как было сказано выше. На втором этапе ($180\text{--}310^{\circ}\text{C}$) можно наблюдать максимумы в аналогичном наборе кривых ионных токов с $m/z = 12$ (C^+), 16 (O^+), 35 (Cl^+) и 44 (CO_2^+), а также 49 (CCl^+) и 94 ($\text{CH}_2\text{ClCOOH}^+$) (рис. 8). Однако при дальнейшем повышении температуры в области $310\text{--}400^{\circ}\text{C}$ можно наблюдать еще один не менее интенсивный пик на тех же кривых, за исключением $m/z = 49$ и 94. По всей видимости, на втором этапе происходит только частичное разрушение карбоксилат-аниона с разрывом связей $\text{C}\text{--}\text{Cl}$, и оставшиеся органические частицы представляют собой в какой-то мере видоизменившийся карбоксилат, возможно карбонат меди. Плавный ход ТГ-кривой не позволяет точно рассчитать массу промежуточных соединений, однако параллельный эксперимент по разложению образца **III** в муфельной печи при 400°C и РФА твердого остатка показали, что основным продуктом разложения является оксохлорид эрбия, образующийся в результате деструкции гексагидрата хлорида эрбия, который также присутствует в смеси в большом количестве (рис. S5). На кривых ионных токов HCl^+ , H_2O^+ наблюдаются соответствующие пики при этой температуре.

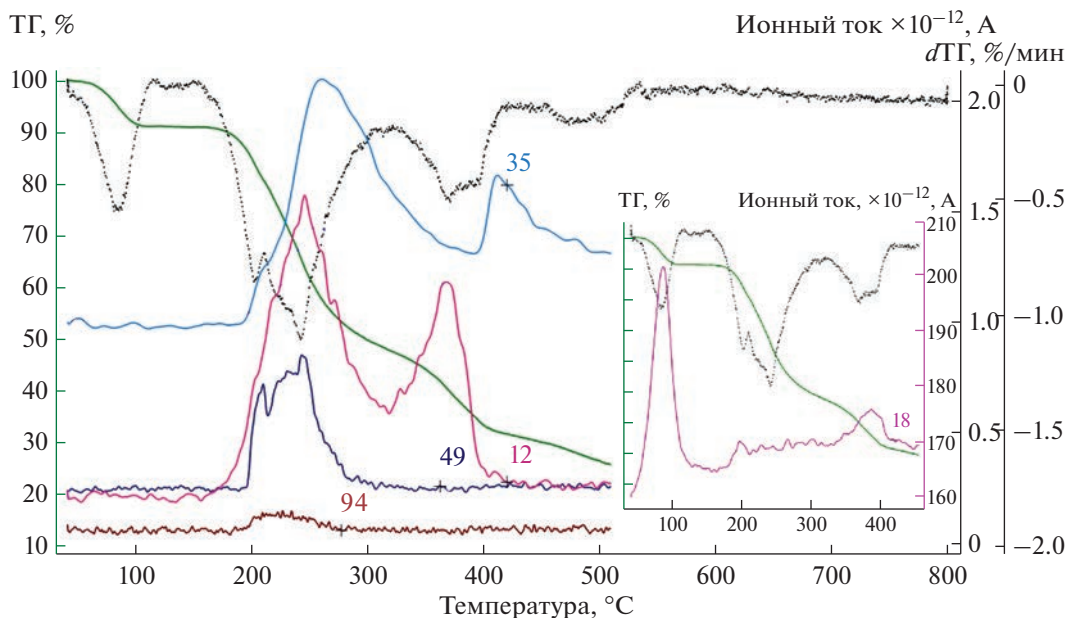


Рис. 8. ТГ- и ДТГ-кривые образца соединения III и кривые основных зарегистрированных ионных токов с $m/z = 12, 18, 35, 49, 94$.

В статье [12] проведен ТГА изоструктурного соединения, $[\text{Cu}_3\text{Y}_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Авторы указывают схожие температуры процессов разложения, но ввиду отсутствия регистрации ионных токов газообразных продуктов разложения и РФА твердого остатка, делают выводы исключительно на численных значениях потери массы. Так, считается, что вторым этапом (210–350°C) является полное декарбоксилирование с образованием смеси хлоридов $\text{CuCl}_2 + 2\text{YCl}_3$, а третьим (350–580°C) – разложение хлорида меди(II) до хлорида меди(I) с последующей его сублимацией и финальным остатком в виде хлорида эрбия. Мы не можем полностью согласиться со сделанными выводами. Появление широкого пика ионов хлора ($m/z = 35, 37$) в области 350–450°C может быть свидетельством разложения CuCl_2 до CuCl , который, расплавляясь при 423°C, легче покидает среду разложения. По данным РФА, при 400°C в твердом остатке медь присутствует в основном в виде CuCl и CuO , а металлическая медь является незначительной примесью.

Потеря массы по ТГ-кривой к 530°C составляет 75%, что коррелирует с расчетом на две единицы оксохлорида эрбия с долей примеси оксида двухвалентной меди в остатке.

Более подробно данные ТГА всех четырех соединений представлены графически в дополнительных материалах (рис. S6–S9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что продуктом совместной кристаллизации индивидуальных галогенацетатов меди и РЗЭ являются комплексы, представляющие собой пятиядерные молекулярные единицы. Близкая природа лигандов – дифтор- и монохлорацетат-анионов – позволяет получать изотипные соединения, т.е. с идентичным металлическим остовом и параметрами элементарной ячейки при качественном атомном различии состава.

Для соединения I установлены состав и строение методом рентгеноструктурного анализа монокристалла, а также определены условия образования однофазного кристаллического образца. Для соединений I–IV установлены спектральные характеристики и изучена их термическая устойчивость. Характер термического разложения соединения I показывает восстановление до оксида одновалентной меди и металлической меди, как и в некоторых других карбоксилатах [36], и образование устойчивого фторида РЗЭ. Хлорсодержащие соединения III и IV разлагаются с образованием оксохлорида РЗЭ, оксида меди(II) и хлорида меди(I), причем CuCl сублимирует при высокой температуре. Промежуточным продуктом разложения является гексагидрат хлорида РЗЭ, устойчивый в широком диапазоне температур.

Методом ESI-MS установлено, что в водном растворе образуются многоядерные частицы-прекурсоры образования кристаллических молекулярных комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Т.В. Филиппову и Р.А. Халания за проведение рентгенофазовых исследований, а также И.В. Колесник за проведение съемки ИК-спектров. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-43-02020.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Файл ESM_1.pdf содержит следующие сопутствующие материалы:

фотоматериалы соединения **I**, полученного разными методиками (рис. S1. Фотографии (а) однофазных кристаллов соединения **I**, полученных описанным в данной работе методом и (б) многофазного образца после длительной кристаллизации из раствора с мольным соотношением металлов Cu : Er = 1 : 2);

результаты профильного анализа (рис. S2. Профильный анализ порошковой дифрактограммы образца соединения **II**; рис. S3. Профильный анализ порошковой дифрактограммы образца соединения **I**);

анализ дифрактограмм продуктов разложения соединения **I** и **III** (рис. S4. Соотнесение дифрактограмм твердых остатков соединения **I** после разложения в платиновом (красная линия) и алундовом (синяя линия) тиглях при 270°C и в платиновом тигле при 240°C (зеленая линия) с PDF-карточками [S1] фторида эрбия, оксида меди и металлической меди; рис. S5. Соотнесение дифрактограмм твердых остатков соединения **III** после разложения в алундовом тигле при 400°C с PDF-карточками [S2] гексагидрата хлорида эрбия, оксохлорида эрбия, хлорида меди(**I**), оксида меди(**II**) и металлической меди);

подробные данные ТГА всех соединений (рис. S6. Результаты ТГА образца соединения **I**; рис. S7. Результаты ТГА образца соединения **II**; рис. S8. Результаты ТГА образца соединения **III**; рис. S9. Результаты ТГА образца соединения **IV**).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Can Xu, Chen S., Jia L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 22.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601519>
2. Ba Q., Qian J., Zhang C. // J. Clust. Sci. 2019. V. 30. P. 747.
<https://doi.org/10.1007/s10876-019-01534-7>
3. Zhong L., Liu M., Zhang B. et al. // Chem. Res. Chin. Univ. 2019. V. 35. P. 693.
<https://doi.org/10.1007/s40242-019-9058-9>
4. Васильев А., Волкова О., Зверева Е., Маркина М. Низкоразмерный магнетизм. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2018.
5. Goodenough J.B. Magnetism and the Chemical Bond. New Jersey: John Wiley & Sons, 1963.
6. Chen F., Lu W., Zhu Y., Wu B., Zheng X. // J. Coord. Chem. 2010. V. 63. № 20. P. 3599.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2010.514904>
7. Viola, Muhammad N., Ikram M. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1196. P. 754.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.095>
8. Bovkunova A.A., Bazhina E.S., Evstifeev I.S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 35. P. 12275.
<https://doi.org/10.1039/d1dt01161h>
9. Chen X.-M., Tong M.-L., Wu Y.-L., Luo Y.-J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. V. 10. P. 2181.
<https://doi.org/10.1039/DT9960002181>
10. Voronkova V.K., Galeev R.T., Shova S. et al. // Appl. Magn. Reson. 2003. V. 25. P. 227.
<https://doi.org/10.1007/BF03166687>
11. Cui Y., Zheng F.K., Yan D.C. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 1998. V. 17. P. 5.
12. Zhang C.-G., Yan D., Ma Y., Yang F. // J. Coord. Chem. 2000. V. 51. P. 261.
<https://doi.org/10.1080/00958970008055132>
13. Wojciechowski W., Legendziewicz J., Puchalska M., Ciunik Z. // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. P. 285.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.056>
14. Bateman W.G., Conrad D.B. // J. Am. Chem. Soc. 1915. V. 37. P. 2553.
15. Judd M.D., Plunkett B.A., Pope M. // J. Therm. Anal. 1976. V. 9. P. 83.
<https://doi.org/10.1007/BF01909269>
16. Карнова Е.В., Болталин А.И., Коренев Ю.М., Троянов С.И. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 5. С. 384.
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. V. A64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
18. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. A71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. Brandenburg K., Berndt M. DIAMOND. Version 2.1e. Crystal Impact GbR. Bonn, 2000.
21. Niekerk J.N., Schoening F.R.L. // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 227.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X53000715>
22. Jangbo S., Rongzhi N., Xin S., Bo P. // Proceedings of SPIE. 2017. V. 10256. P. 1046357.
<https://doi.org/10.1117/12.2260699>
23. Кавун В.Я., Кайдалова Т.А., Костин В.И. и др. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 11. С. 1502.
24. Анцышкіна А.С., Порай-Кошиц М.А., Острикова В.Н. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 1950.
25. Sugita Y., Ouchi A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. P. 171.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.60.171>

26. *Oczko G., Starynowicz P.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 523. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00391-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00391-9)
27. *Cristóvão B., Osypiuk D., Mirosław B., Bartyzel A.* // Polyhedron. 2020. V. 188. P. 114703.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114703>
28. *Costes J.-P., Auchel M., Dahan F. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 5. P. 1924.
<https://doi.org/10.1021/ic050587o>
29. *Georgopoulou A.N., Pissas M., Psycharis V. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 10. P. 2280.
<https://doi.org/10.3390/molecules25102280>
30. *Herbert C.G., Johnstone R.A.W.* Mass Spectrometry Basics N.Y: CRC Press, 2003.
<https://doi.org/10.1002/aoc.509>
31. *Schramel O., Michalke B., Kettrup A.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 819. P. 231.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00259-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00259-3)
32. *Henderson W., McIndoe J.S.* Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd., 2005.
<https://doi.org/10.1002/0470014318>
33. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. P. 227.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5)
34. The Matheson Company Inc. SpectraBase New Jersey: John Wiley & Sons, 1980.
35. *Pushikhina O.S., Volkova K.R., Karpova E.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 2. P. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.03.018>
36. *Judd M.D., Plunkett B.A., Pope M.I.* // J. Therm. Anal. 1974. V. 6. P. 555.
<https://doi.org/10.1007/BF01911560>