

УДК 546.742; 547.442; 548.737

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ДИКУБА НОВОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) В РЯДУ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ДИКЕТОНОВ

© 2024 г. Л. А. Хамидуллина^{1,2}, И. С. Пузырев^{1,*},
П. В. Дороватовский³, В. Н. Хрусталева^{4,5}, А. В. Пестов^{1,2}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁴Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: puzyrev@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Синтезирован первый гомометаллический дикубановый комплекс никеля(II) на основе несимметрично замещенного 1,3-дикетона(1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутан-2,4-диона), и изучено его строение методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения (CCDC № 861889). В кристалле комплекса атомы никеля объединены в тетраэдры с общей вершиной с расстояниями Ni...Ni 3.026–3.127 Å, дополняемые до искаженного дикубанового остова μ_3 -мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп. Координационное окружение каждого металлоцентра — искаженный октаэдр, лиганд депротонирован, выполняет бидентатную функцию, формируя шестичленные хелатные циклы.

Ключевые слова: кубановый комплекс никеля(II), дикетоны, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0132344X24080045, EDN: MREYTE

Полиядерные комплексы переходных металлов привлекают большое внимание [1] благодаря их потенциальному использованию в качестве функциональных молекулярных материалов для применения в будущих технологиях в качестве молекулярных катализаторов [2] и мономолекулярных магнитов [3], а также в качестве биоимитирующих катализаторов [4] и многообещающих кандидатов на роль противораковых агентов [5] в медицине. Полидентатные лиганды могут образовывать ряд полиядерных комплексов с ионами металлов, таких как кубаны, спирали, сферы [6], многогранники [7], клетки [8], проволоки [9], кольца [10], диски [11] и сетки [12]. В отличие от систем с низкой ядерностью, гигантские сверхструктуры обычно синтезируются путем самосборки с высокой степенью случайности [1].

Координационные соединения никеля играют важную роль в химии полиядерных металлокомплексов. При участии различных лигандов никель может образовывать мономолекулярные

магниты самого разнообразного строения, такие как плоский поликубан [13], цепочечные комплексы Ni(7) и Ni(21) [14], дискообразный декаметаллический комплекс [15] и др. Среди них можно отметить несколько примеров дикубановых комплексов Ni с металлокислородным ядром состава $\{Ni_7O_8\}$ [16–20]. Для них характерно поведение мономолекулярного магнита [16, 17, 19]. Первый гомометаллический дикубановый комплекс Ni состава $[Ni_7(OH)_8(Ox)_3(Pip)_3]$ (Ox = оксалат, Pip = пиперазин) был получен в 2004 году в автоклавных условиях при 180°C в течение 72 ч [16]. В большинстве случаев возможность получения полиядерного комплекса, имеющего дикубановую структуру, а также выбор органических лигандов непредсказуемы. Возникающие дикубаны зачастую являются случайными. В работе [19] при синтезе комплекса использовался ароилгидразоновый лиганд, однако в полученном комплексе $[Ni_7(\mu_3-OH)_8(DMF)_{18}](ClO_4)_6 \cdot 2DMF$ молекулы органического лиганда отсутствуют. Среди представленных в литературе комплексов

один дикубан, имеющий металлоокислородное ядро состава $\{Ni_7Cl_2O_6\}$, был получен с использованием 2-метил-1-(пиридин-2-ил)пропан-2-ола в качестве органического лиганда [21]. Как отмечают авторы, в ходе реакций конденсации двух химически различных кубанов никеля, приводящих к образованию октаядерного комплекса, в одном из экспериментов им удалось выделить дикубановый комплекс $[Ni_7(\mu_3-Cl)_2(\mu_3-OH)_6Cl_4(H_2O)_2(HL)_6]Cl_2$. Следует отметить наличие гептаядерного дикубанового ядра никеля в структуре октаядерного комплекса $[Ni_8(\mu_3-Cl)_3(\mu_3-OH)_5(\mu-Cl)_2Cl_6(HL)_7]$.

Хотя в синтезе металлокомплексов широко используются β -дикетонатные лиганды, удалось получить лишь два близких по составу дикубановых комплекса никеля, в которых авторы используют β -дикетон, а именно гексафторацетилацетон ($H_2hfacac$). Первоначально с помощью конденсации четырехядерного кубана $[Ni_4(hfacac)_4(MeO)_4(MeOH)_4]$ в пиридине был получен гептаядерный дикубан $[Ni_7(OH)_8(hfacac)_6(Py)_6] \cdot Py$ (Py = пиридин) [17]. Затем другие авторы показали, что четырехядерное соединение можно превратить в комплекс $[Ni_7(OH)_8(hfacac)_6(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ при нагревании с обратным холодильником в толуоле [20].

Ранее нами были изучены комплексообразующие свойства 1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутан-2,4-диона (НЛ) с медью(II) [22]. Соединение НЛ представляет собой несимметрично замещенный β -дикетон, который эффективно хелатирует металлоцентр. В настоящей работе реакцией НЛ с ацетатом никеля удалось синтезировать дикубановый комплекс состава $[Ni_7(L-\kappa^2-O,O')_6(\mu_3-OH)_8(EtOH)_6] \cdot H_2O$ (I) и изучить его строение методом РСА с использованием синхротронного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. Содержание фтора определяли фотометрически. Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-400, растворитель ДМФА- d_7 . Содержание никеля определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo. ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью спектрометра Spectrum One (Perkin Elmer) с приставкой нару-

шенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Синтез 1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутан-2,4-диона (НЛ). К раствору 75 ммоль (8,9 мл) этилтрифторацетата в 30 мл сухого тетрагидрофурана добавляли 151 ммоль (1,2 г) мелко растертого гидрида лития. При нагревании и перемешивании добавляли 82 ммоль *орто*-метоксиацетофенона. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании и кипячении в течение 5 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток растирали с уксусной кислотой, целевой продукт экстрагировали из водного раствора в хлороформ, объединяли органические фракции, промывали водой, сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 12.4 г (67%).

Найдено, %: С 53.90; Н 3.80; F 23.21.
для $C_{11}H_9O_3F_3$
вычислено, %: С 53.67; Н 3.68; F 23.15.

Спектр ЯМР 1H (ДМФА- d_7 ; δ , м.д.; J , Гц): 4.04 (с, 3H, CH_3); 7.07 (с, 1H, H(2)); 7.17 (м, 1H, H(5')); 7.32 (д, 1H, H(3')), $J = 8.5$); 7.70 (дд, 1H, H(4')), $J_o = 11.5$, $J_m = 4.1$); 7.98 (д, 1H, H(6')), $J = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМФА- d_7 , δ , м.д.): 56.53 (OCH_3); 97.80 (C(2)); 113.48 (C(3'), *ArH*); 114.88, 117.14, 119.39, 121.56 (CF_3); 121.64 (C(5'), *ArH*); 121.98 (C(1'), *ArH*); 130.88 (C(6'), *ArH*); 136.59 (C(4'), *ArH*); 160.62 (C(2'), *ArH*); 176.03, 176.30, 176.58, 176.86 (C(3)); 185.53 (C(1)). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА- d_7 ; δ , м.д.; C_6F_6): 87.59 (с, CF_3).

Синтез гексакис-(1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутан-2,4-дионато-О,О')окта(μ_3 -гидрокси)гексакисэтанолгептаникеля(II) моногидрата $[Ni_7(L-\kappa^2-O,O')_6(\mu_3-OH)_8(EtOH)_6] \cdot H_2O$ (I). К раствору НЛ и NaOH в метаноле добавляли раствор $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ в воде. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в течение 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме. Образовавшийся продукт перекристаллизовывали из смеси Et_2O – $EtOH$ – Me_2CO (8 : 1 : 1). Выход 25%.

Найдено, %: С 40.42; Н 4.08; F 14.71; Ni 17.82.
для $C_{78}H_{94}O_{33}F_{18}Ni_7$
вычислено, %: С 40.51; Н 4.10; F 14.79; Ni 17.77.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3426 $\nu(O-H)$, 2926 $\nu(C-H_{Ar})$, 1618 $\nu(C=O, C=C)$, 1595 $\nu(C=O, C=C)$, 1528 $\nu(C=C-C=O)$.

РСА. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на синхротронной станции «БЕЛОК» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», используя двухкоординатный детектор RayonixSX165 CCD ($T = 100$ К, $\lambda = 0.96990$ Å, φ -сканирование с шагом 1.0°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [23]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе *Scala* [24]. Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода

рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [25]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Таблицы координат и параметров смещения атомов, длин связей, валентных и торсионных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1861889; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{78}\text{H}_{94}\text{O}_{33}\text{F}_{18}\text{Ni}_7$
M	2312.37
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
Z	1
a , Å	12.4011(11)
b , Å	14.6269(13)
c , Å	15.5965(14)
α , град	110.930(9)
β , град	107.611(9)
γ , град	102.063(8)
V , Å ³	2353.4(5)
ρ (выч.), г/см ³	1.632
μ , мм ⁻¹	3.435
$F(000)$	1184.0
Размеры кристалла, мм	0.05×0.07×0.07
Область сбора данных по θ , град	$2.7 < \theta < 35.6$
Интервалы индексов hkl	$-14 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 17,$ $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	22927
Независимых отражений	8416
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	5356
Число уточняемых параметров	568
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0977, 0.2200
R_1, wR_2 (все отражения)	0.1339, 0.2477
GOOF	1.026
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1.721/−1.333

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в координационном узле комплекса I

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Ni(1)–O(1)	2.044(5)	O(1)Ni(1)O(3)	83.9(2)
Ni(1)–O(3)	2.055(5)	O(1)Ni(1)O(2)	83.60(19)
Ni(1)–O(2)	2.061(5)	O(3)Ni(1)O(2)	84.2(2)
Ni(2)–O(5)	2.036(6)	O(2)Ni(2)O(6)	95.6(2)
Ni(2)–O(1)	2.059(5)	O(5)Ni(2)O(1)	92.2(2)
Ni(2)–O(4)	2.152(5)	O(6)Ni(2)O(14)	93.0(2)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке водно-метанольного раствора NaL раствором ацетатникеля(II) с последующей сушкой и кристаллизацией был получен комплекс состава $[Ni_7(L-\mu^2-O,O')_6(\mu_3-OH)_8(EtOH)_6] \cdot H_2O$ (I) (схема 1).

Гомометаллический гептаядерный комплекс никеля I имеет дикубановую структуру с общей вершиной (рис. 1). Атом Ni1 расположен в центре инверсии и связан с остальными кристаллографически независимыми металлоцентрами (Ni(2), Ni(3), Ni(4)) посредством трех кислородных атомов мостиковых μ_3 -OH-групп (O(1), O(2), O(3)). Четвертая μ_3 -OH-группа связывает три периферических металлоцентра через атом O(4). Таким образом, гексакоординированные атомы никеля вместе с атомами кислорода гидроксильных групп образуют кубановые фрагменты $\{Ni_4O_4\}$ (рис. 2).

Каждый из периферических металлоцентров координирует два кислородных атома одного хелатного фрагмента депротонированного лиганда HL, один кислородный атом молекулы этанола и три кислородных атома мостиковых гидрок-

сильных групп, формируя искаженное октаэдрическое окружение (рис. 3). Длины связей Ni–O с атомами кислорода, расположенными в экваториальной плоскости, составляют от 2.035 до 2.056 Å, а с атомами кислорода, расположенными на аксиальной оси — от 2.060 до 2.152 Å. Вследствие искажения кубанового фрагмента $\{Ni_4\}$ расстояния Ni...Ni между центральным и внешними атомами Ni (средн. 3.033 Å) короче таковых между внешними атомами (средн. 3.118 Å). В табл. 3 приведены величины минимальных и максимальных длин связей Ni–O и Ni–Ni для комплекса I в сравнении с гептаядерными дикубанами, полученными с использованием гексафторацетилацетона в качестве лиганда. Как следует из представленных данных, лиганд HL демонстрирует уменьшение донорности по сравнению с гексафторацетилацетоном, поскольку длина связей Ni–O увеличивается.

В кристалле I присутствуют многочисленные внутримолекулярные водородные связи и межмолекулярные контакты (OH...O, OH...F, CH...F и CH...O) (табл. 4). Кроме того, входящая в состав I одна сольватная молекула воды удерживается классическими водородными связями OH...O.

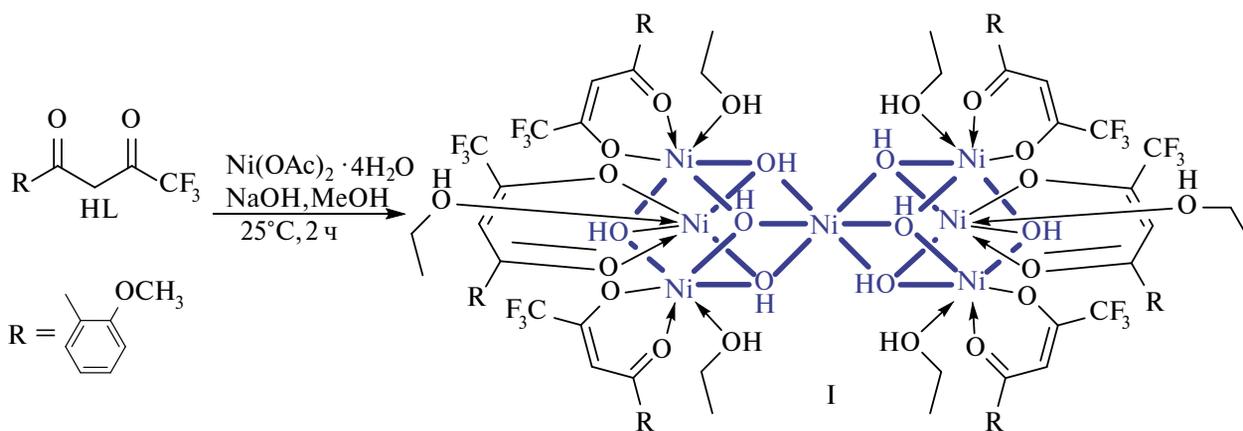


Схема 1.

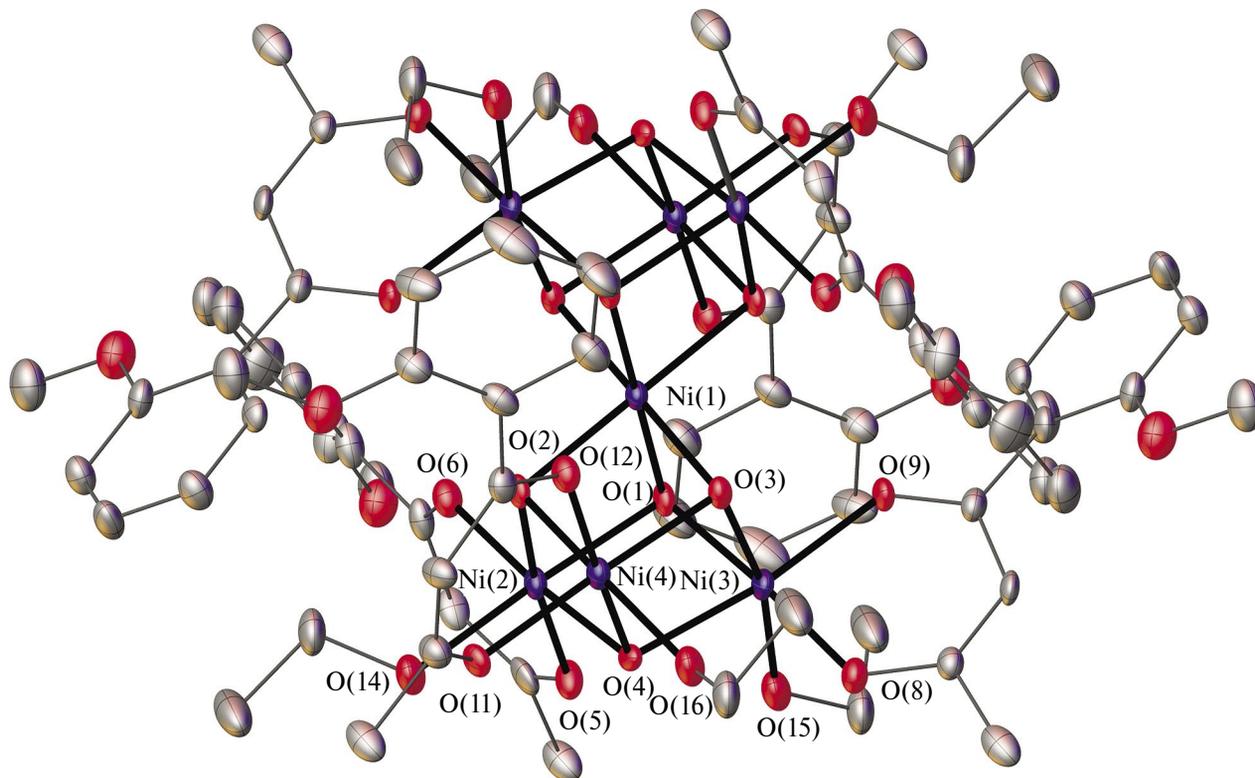


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I в тепловых эллипсоидах 30%-ной вероятности. Атомы водорода и сольватная молекула воды не изображены. Для разупорядоченных групп приведены только мажорные компоненты.

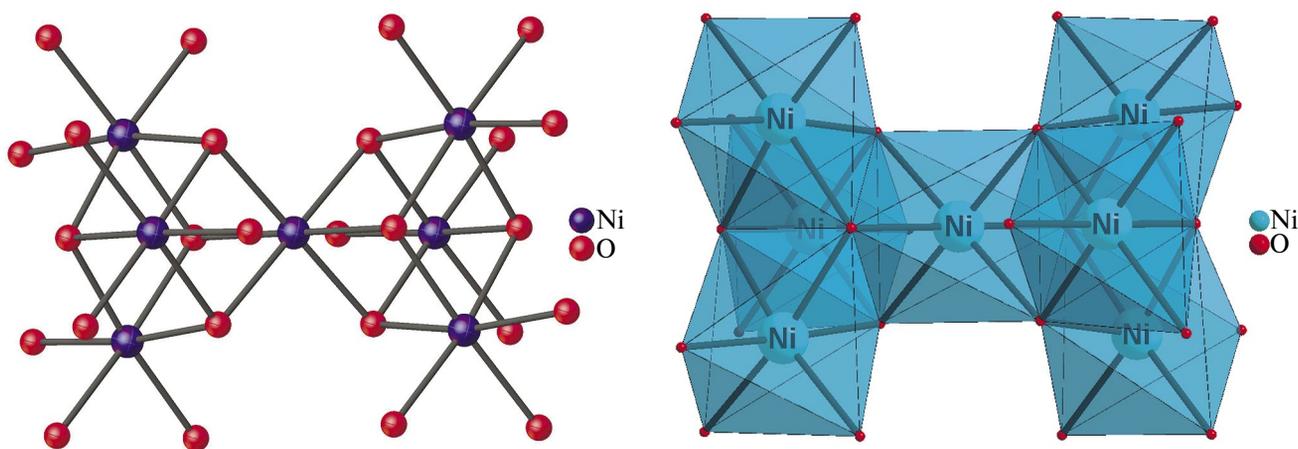


Рис. 2. Строение неорганического ядра и координационного полиэдра комплекса I по данным РСА.

В ИК-спектре комплекса I (рис. 4) присутствуют характерные ассиметрические валентные колебания группы связей $C=C-C=O$ при 1618 см^{-1} , которые также проявляются при 1595 см^{-1} вследствие координации лиганда HL на металлоцентр. Данные колебания в исходном лиганде проявляются в виде интен-

сивной широкой полосы с максимумом при 1604 см^{-1} [22]. Симметричные валентные колебания группы связей $C=C-C=O$ при образовании комплекса I соответствуют полосе поглощения при 1528 см^{-1} , в то время как в лиганде полоса поглощения данной группы наблюдается при 1490 см^{-1} .

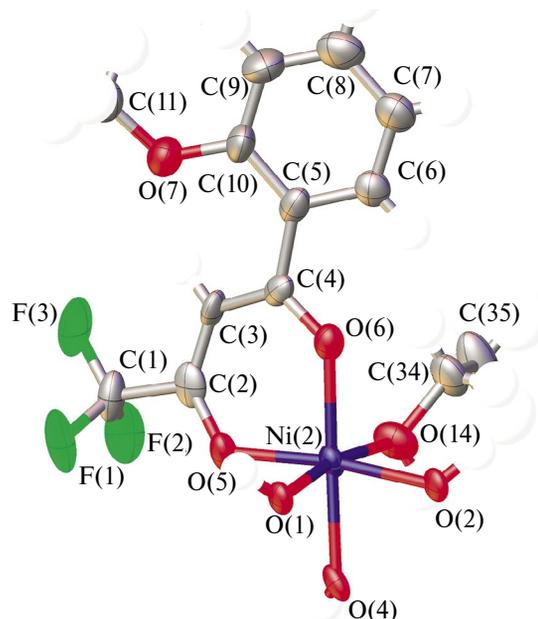


Рис. 3. Координационное окружение периферического металлоцентра в комплексе I по данным РСА.

Таблица 3. Минимальные и максимальные значения длин связей в координационном узле дикубановых комплексов никеля(II) в ряду 1,3-дикетонов

Формула лиганда	Формула координационного соединения	Длина связи, Å		Литература
		Ni–O	Ni–Ni	
	$[\text{Ni}_7(\text{OH})_8(\text{hfacac})_6(\text{Py})_6] \cdot \text{Py}$	2.022 2.095	3.034 3.119	[17]
	$[\text{Ni}_7(\text{hfacac})_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.020 2.095	3.024 3.093	[20]
	$[\text{Ni}_7(\text{L-}\kappa^2\text{-O,O'})_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{EtOH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.036 2.152	3.026 3.217	Настоящая работа

Таблица 4. Внутримолекулярные водородные связи и межмолекулярные контакты в кристалле I*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град
	D–H	H...A	D...A	
O(1)–H(10)···O(12) ⁱ	0.90	2.40	3.098 (8)	135
O(2)–H(O)···O(9) ⁱ	0.90	2.42	3.117 (7)	135
O(3)–H(3O)···O(6) ⁱ	0.90	2.54	3.236 (8)	135
O(4)–H(4O)···O(17)	0.90	2.32	3.068 (13)	140
O(14)–H(14O)···O(11)	0.90	2.19	3.001 (9)	149
O(15)–H(15B)···O(5)	0.90	1.97	2.837 (8)	160
O(16)–H(16A)···O(8)	0.90	2.40	3.209 (8)	150
O(16)–H(16B)···O(17) ⁱⁱ	0.90	1.67	2.461 (14)	145
O(17)–H(17A)···O(8) ⁱⁱ	0.91	2.12	2.815 (13)	133

*Коды симметрии: ⁱ –x + 1, –y + 1, –z + 1; ⁱⁱ –x, –y + 1, –z + 1.

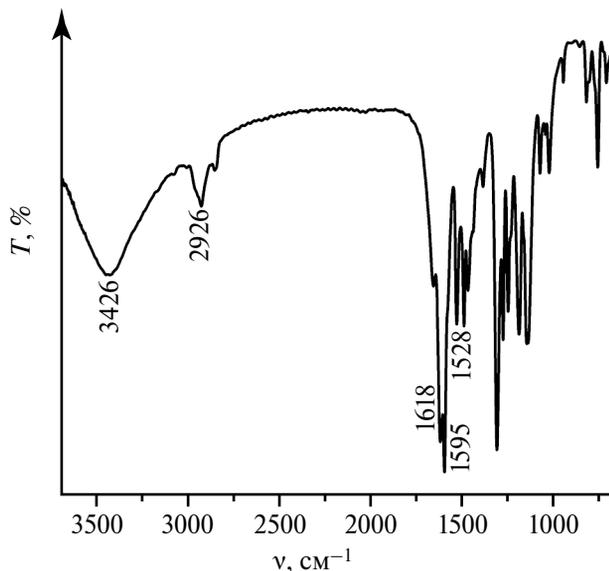


Рис. 4. ИК-Фурье спектр комплекса I.

Таким образом, в настоящей работе с использованием 1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутан-2,4-диона удалось в одну стадию синтезировать дикубановый комплекс состава $[\text{Ni}_7(\text{L}-\kappa^2\text{-O},\text{O}')_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{EtOH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), структуру которого подтвердили методом РСА с использованием синхротронного излучения. С учетом литературных данных следует отметить, что среди многочисленных дикубановых комплексов Ni(II) получено соединение I, которое является первым примером гомометаллического гептаядерного дикубана с участием несимметричного 1,3-дикетонного лиганда как более слабого донора по сравнению с симметричными 1,3-дикетонами.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектры ЯМР ^1H и ИК-Фурье получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (тема № гос. рег. 124020500039-0) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» в части синтеза, анализа состава и строе-

ния, а также в рамках государственного задания Уральского федерального университета (тема № гос. рег. 123031300049-8) в части постановки задачи и обсуждения спектральных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shiga T., Newton G.N., Oshio H. // Dalton Trans. 2018. V. 47, № 22. P. 7384.
2. Kirillov A.M., Kirillova M. V., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 23–24. P. 2741.
3. Ungur L., Lin S.Y., Tang J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 20. P. 6894.
4. Nesterov D.S., Nesterova O. V., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 199.
5. Wang K., Gao E. // Anticancer Agents Med. Chem. 2014. V. 14. № 1. P. 147.
6. Muetterties E.L., Rhodin T.N., Band E. et al. // Chem. Rev. 1979. V. 79. № 2. P. 91.
7. Zhao Q., Harris T.D., Betley T.A. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 21. P. 8293.
8. Sanz S., O'Connor H.M., Martí-Centelles V. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 8. P. 5526.
9. Horiuchi S., Tachibana Y., Yamashita M. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. Art. 6742.
10. Zaleski C.M., Tricard S., Depperman E.C., et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 22. P. 11348.
11. Engelhardt L.P., Muryn C.A., Pritchard R.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 5. P. 924.
12. Schäfer B., Greisch J.F., Faus I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 36. P. 10881.
13. Shvachko Y.N., Starichenko D. V., Korolev A. V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 480.
14. Murrie M., Stoeckli-Evans H., Güdel H.U. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40, № 10. P. 1957.
15. Aromí G., Parsons S., Wernsdorfer W. et al. // Chem. Commun. 2005. № 40. P. 5038.
16. Keene T.D., Hursthouse M.B., Price D.J. // New. J. Chem. 2004. V. 32. № 9. P. 1.
17. Petit S., Neugebauer P., Pilet G. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 12. P. 6645.
18. Dong W.K., Zhu L.C., Dong Y.J. et al. // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 148.
19. Mameri S. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 231.
20. Kuznetsova O. V., Fursova E.Y., Letyagin G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67, № 7. P. 1202.
21. Hameury S., Kayser L., Pattacini R. et al. // ChemPlusChem. 2015. V. 80 № 8. P. 1312.
22. Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Glukhareva T. V. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1176. P. 515.
23. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Crystallogr. D. 2011. V. 67, № 4. P. 271.
24. Evans P. // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. № 1. P. 72.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.

The First Example of Dicubane Nickel(II) Complex in the Series of Unsymmetrically Substituted Diketones

L. A. Khamidullina^{a, b}, I. S. Puzyrev^{a, *}, P. V. Dorovatovskii^c, V. N. Khrustalev^{d, e}, and A. V. Pestov^{a, b}

^a Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^b Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

^c National Research Center, Kurchatov Institute, Moscow, Russia

^d Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

^e Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: puzyrev@ios.uran.ru

The first homometal dicubane nickel(II) complex based on unsymmetrically substituted 1,3-diketone (1,1,1-trifluoro-4-(2-methoxyphenyl)butan-2,4-dione) was synthesized and studied by X-ray diffraction using synchrotron radiation (CCDC no. 861889). In the crystal of the complex, nickel atoms are joined into tetrahedra sharing a common vertex with Ni...Ni distances of 3.026–3.127 Å; the geometry is completed to a distorted dicubane by μ 3-bridging oxygen atoms of the hydroxyl groups. The coordination environment of each metal center is a distorted octahedron, the ligand is deprotonated and performs a bidentate function, forming six-membered chelate rings.

Keywords: cubane nickel(II) complex, diketones, complex formation

REFERENCES

1. Shiga T., Newton G.N., Oshio H. // Dalton Trans. 2018. V. 47, № 22. P. 7384.
2. Kirillov A.M., Kirillova M. V., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 23–24. P. 2741.
3. Ungur L., Lin S.Y., Tang J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 20. P. 6894.
4. Nesterov D.S., Nesterova O. V., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 199.
5. Wang K., Gao E. // Anticancer Agents Med. Chem. 2014. V. 14. № 1. P. 147.
6. Muetterties E.L., Rhodin T.N., Band E. et al. // Chem. Rev. 1979. V. 79. № 2. P. 91.
7. Zhao Q., Harris T.D., Betley T.A. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 21. P. 8293.
8. Sanz S., O'Connor H.M., Martí-Centelles V. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 8. P. 5526.
9. Horiuchi S., Tachibana Y., Yamashita M. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. Art. 6742.
10. Zaleski C.M., Tricard S., Depperman E.C., et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 22. P. 11348.
11. Engelhardt L.P., Muryn C.A., Pritchard R.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 5. P. 924.
12. Schäfer B., Greisch J.F., Faus I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 36. P. 10881.
13. Shvachko Y.N., Starichenko D. V., Korolev A. V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 480.
14. Murrie M., Stoeckli-Evans H., Güdel H.U. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40, № 10. P. 1957.
15. Aromí G., Parsons S., Wernsdorfer W. et al. // Chem. Commun. 2005. № 40. P. 5038.
16. Keene T.D., Hursthouse M.B., Price D.J. // New. J. Chem. 2004. V. 32. № 9. P. 1.
17. Petit S., Neugebauer P., Pilet G. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 12. P. 6645.
18. Dong W.K., Zhu L.C., Dong Y.J. et al. // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 148.
19. Mameri S. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 231.
20. Kuznetsova O. V., Fursova E.Y., Letyagin G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67, № 7. P. 1202.
21. Hameury S., Kayser L., Pattacini R. et al. // ChemPlusChem. 2015. V. 80 № 8. P. 1312.
22. Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Glukhareva T. V. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1176. P. 515.
23. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Crystallogr. D. 2011. V. 67, № 4. P. 271.
24. Evans P. // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. № 1. P. 72.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.