

Том 50, Номер 1

ISSN 0132-344X

Январь 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Журнал представляет оригинальные статьи и обзоры
по всем аспектам теоретической и экспериментальной
координационной химии



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 1, 2024

Гетеролептические галогенидные комплексы Zn(II) с иодзамещенными бензонитрилами: особенности галогенной связи в твердом теле

М. А. Вершинин, А. С. Новиков, М. Н. Соколов, С. А. Адонин 3

Синтез и термодинамические характеристики карбоксилатов молибдена
 $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$, $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, $\text{MoO}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$

Д. Б. Каюмова, И. П. Малкерова, Д. С. Ямбулатов, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, А. С. Алиханян 11

Пленки для медленного высвобождения лекарств на основе металл-органического координационного полимера MIL-100(Fe)

А. М. Пак, Т. Н. Вольхина, Ю. В. Нелюбина, В. В. Новиков 19

Синтез, молекулярное и кристаллическое строение 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1*H*)-она и его комплекса с Cd(II)

Р. К. Аскеров, Е. В. Чипинский, А. С. Перегудов, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Г. Н. Борисова, В. Н. Хрусталева, О. Н. Смирнова, А. М. Маггеррамов, А. В. Борисов 26

Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение двойного 3D-псевдополимерного комплекса состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$, включающего анион серебра(I) нового типа

Е. В. Корнеева, О. В. Лосева, А. И. Смоленцев, А. В. Иванов 41

Палладиевые комплексы пиримидин-2-тионов: синтез, структура, свойства

А. С. Кузовлев, Н. А. Гордеева, Ж. Ю. Пастухова, В. В. Чернышев, Г. А. Бузанов, С. Ф. Дунаев, Л. Г. Брук 53

Комплексы хлорида золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами

Г. А. Гаврилов, К. Н. Давлетбаева, М. А. Кинжалов 62

Памяти Оскара Иосифовича Койфмана 74

УДК 546.47

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zn(II) С ИОДЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОНИТРИЛАМИ: ОСОБЕННОСТИ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2024 г. М. А. Вершинин¹, А. С. Новиков², М. Н. Соколов¹, С. А. Адонин^{1, *}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Взаимодействием бромида цинка(II) с 3- и 4-иодбензонитрилами (3-I-BzCN и 4-I-Bz-CN) получены гетеролигандные комплексы $[L_2ZnBr_2]$ ($L = 3\text{-I-BzCN}$ (I), 4-I-BzCN (II)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2253175 (I), № 2253176 (II)). В обеих кристаллических структурах присутствуют галогенные связи $I\cdots Br$, связывающие фрагменты $[ZnBr_2L_2]$ в супрамолекулярные слои (I) либо цепочки (II). Энергии данных нековалентных взаимодействий оценены с помощью квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: комплексы цинка, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X24010011 EDN: OSYDXU

Галогенная связь (ГС) представляет собой специфический тип нековалентных взаимодействий с участием атомов галогена, выступающих в роли электрофила [1]. Изучение данного направления привлекает большое внимание специалистов в области супрамолекулярной химии в течение последних лет [2–10].

Интересной задачей в контексте исследований ГС является поиск новых “строительных блоков”, способных к ее образованию. На сегодняшний день опубликовано большое число работ, посвященных применению для этих целей перфторированных иод- и бромаренов [11–17] Weinheim The theoretical data for the half-lantern complexes [{Pt((Formula presented.); можно отметить также супрамолекулярные ансамбли с участием галогеналканов [18–20], полигалогенидов [21–25] 6-dibromo-9-selenabicyclo[3.3.1]-nonane, производные высококовалентного иода [26–29] и т.д. Описан ряд случаев, когда ГС проявлялась в нейтральных комплексах типа $[M^II L_2 X_2]$, где L – монодентатный галогензамещенный N-донорный лиганд (галогенированные пиридины, хинолины и т.д.), X – Cl, Br или I. Подобные соединения

получены для большинства d -элементов [30–33] особенно большое число примеров известно для Cu(II) [34–37].

Можно предположить, что комплексы $[M^II L_2 X_2]$ могут быть синтезированы по аналогии с использованием в качестве лигандов галогензамещенных нитрилов. Тем не менее такие примеры крайне немногочисленны. Рассматривая только хлор-, бром- и иодзамещенные бензонитрилы, можно отметить, что на сегодняшний день известно несколько их структурно охарактеризованных комплексов для Ag(I) [38–40], Pt(II) [41, 42], Ti(IV) [43], Au(I) [44] и Fe(II) [45].

В настоящей работе нами получены два новых комплекса Zn(II) с иодзамещенными бензонитрилами – $[L_2ZnBr_2]$ ($L = 3\text{-I-BzCN}$ (I), 4-I-BzCN (II)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (PCA). В обеих структурах присутствуют галогенные связи $I\cdots Br$, связывающие фрагменты $[ZnBr_2L_2]$ в слои (I) либо цепочки (II). Энергии нековалентных взаимодействий оценены с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников.

Синтез I. Смесь безводного бромида цинка (84.1 мг; 0.37 ммоль) и 3-иодбензонитрила (173 мг; 0.75 ммоль) растворяли в нитрометане (5 мл) при перемешивании. Медленное упаривание раствора приводит к образованию бесцветных кристаллов I, пригодных для PCA. Выход – 93%.

Синтез II. Смесь безводного бромида цинка (52.3 мг; 0.23 ммоль) и 4-иодбензонитрила (105.8 мг; 0.46 ммоль) растворяли в нитрометане (5 мл) при перемешивании на магнитной мешал-

ке. Медленное упаривание раствора приводит к образованию бесцветных кристаллов II, пригодных для PCA. Выход – 91%.

PCA комплексов I и II проведен на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Площадь учтена эмпирически с использованием программы SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [46] и уточнены полноатричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [47] referred to simply as 'a CIF' в программе ShelXle [48]. Кристаллографические данные комплексов I и II приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{I}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{I}_2\text{Zn}$
<i>M</i>	683.21	683.21
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	23.6038(5)	15.4013(3)
<i>b</i> , Å	5.5376(1)	16.2266(4)
<i>c</i> , Å	16.2083(3)	7.4660(2)
β , град	121.314(1)	90
<i>V</i> , Å ³	1809.95 (6)	865.83 (8)
<i>Z</i>	4	4
μ , mm ⁻¹	9.18	8.90
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.646, 0.747	0.562, 0.746
Число рефлексов измеренных/независимых	35112/3468	20342/1819
Число рефлексов с (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	3202	1724
<i>R</i> _{int}	0.039	0.029
Область сканирования по θ , град	33.2–2.0	25.7–2.5
($\sin \theta / \lambda$) _{max} , Å ⁻¹	0.770	0.610
Диапазоны индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–36 ≤ <i>h</i> ≤ 36, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –9 ≤ <i>l</i> ≤ 8
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)), <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.015, 0.035, 1.05	0.016, 0.033, 0.95
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.49/–0.63	0.82/–0.75

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2253175 (I), № 2253176 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По-видимому, наибольшей проблемой в синтезе бензонитрильных комплексов является подбор растворителя. Большинство наиболее распространенных полярных растворителей, обладая более высоким донорным числом, занимают места в координационной сфере металла, делая синтез целевого соединения невозможным. Это стало причиной, по которой нами был использован нитрометан, сочетающий в себе высокую полярность и неспособность к координации. Кристаллы I и II были получены непосредственно из реакционной смеси при ее медленном упаривании.

В обоих соединениях Zn(II) демонстрирует характерную тетраэдрическую координацию (Zn – N2.035 и 2.054 Å в I и II соответственно). Длины связей Zn – Br составляют 2.344 и 2.315–2.345 Å соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными для подобных гетеролептических комплексов [49–51].

Ключевой особенностью обеих структур является наличие специфических взаимодействий I...Br, связывающих атомы I бензонитрильных фрагментов и бромидные лиганды соседних [ZnL₂Br₂]. Предположение о наличии таких контактов может быть сделано, исходя из сравнения соответствующих расстояний с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (*S*_w) для соответствующих атомов (3.81 Å,

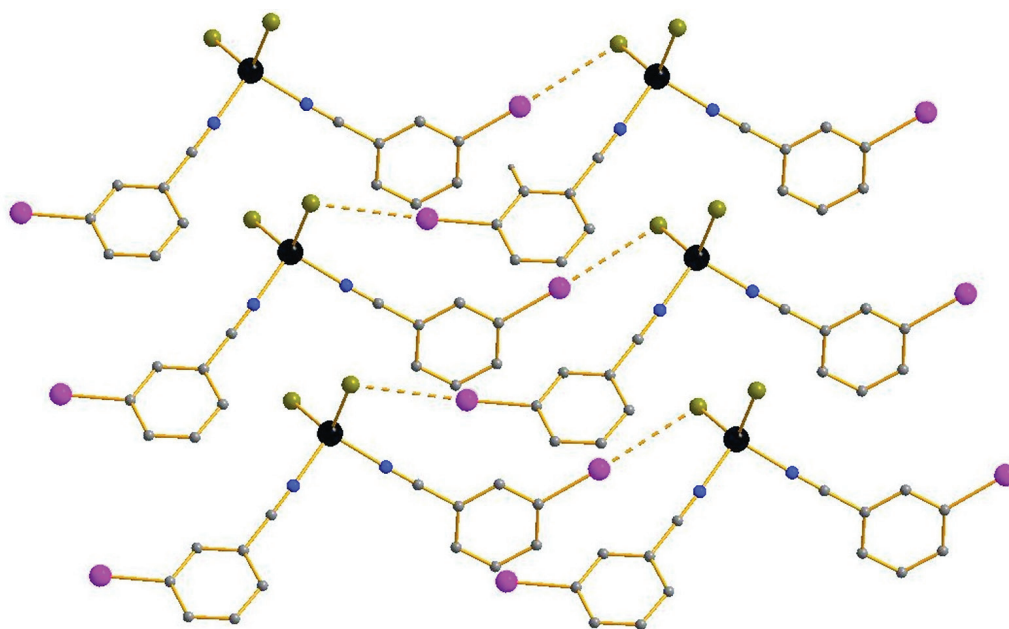


Рис. 1. Супрамолекулярные слои в структуре I. Здесь и далее: Zn – черный цвет, I – фиолетовый, Br – оливковый, N – синий, C – серый; галогенные связи показаны пунктиром; атомы H не отображены.

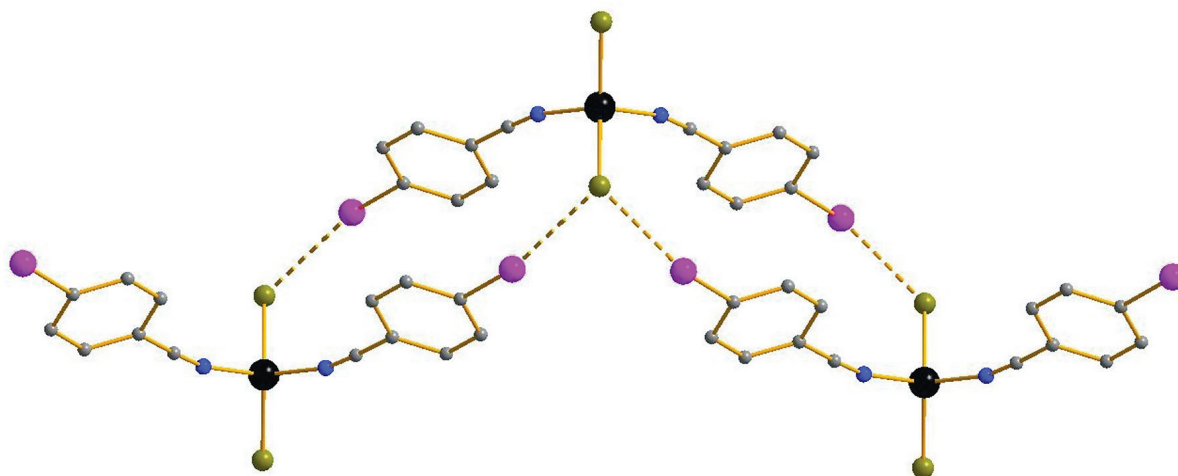


Рис. 2. Супрамолекулярные цепочки в структуре II.

Бонди [52, 53]). В случае I ($I - Br$ 3.498 Å) система этих взаимодействий ведет к образованию супрамолекулярных слоев (рис. 1), в случае II ($I - Br$ 3.672 Å) – цепочек (рис. 2).

Для того чтобы понять природу и оценить энергию нековалентных взаимодействий $I \cdots Br$ в кристаллах I и II (эти короткие контакты могут быть классифицированы как типичные галогенные связи [54], нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности ($\omega B97XD/DZP-DKH$) [55–57] с помощью программного пакета Gaussian-09 и топологический анализ распре-

деления электронной плотности по методу QTAIM [58] с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [59]. Данный подход успешно применялся нами ранее для изучения свойств различных нековалентных взаимодействий [60, 61] и координационных связей [62, 63] в комплексных соединениях переходных металлов. Результаты оценки параметров, соответствующих нековалентным взаимодействиям, представлены в табл. 2, диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям в кристаллах I и II, представлены на

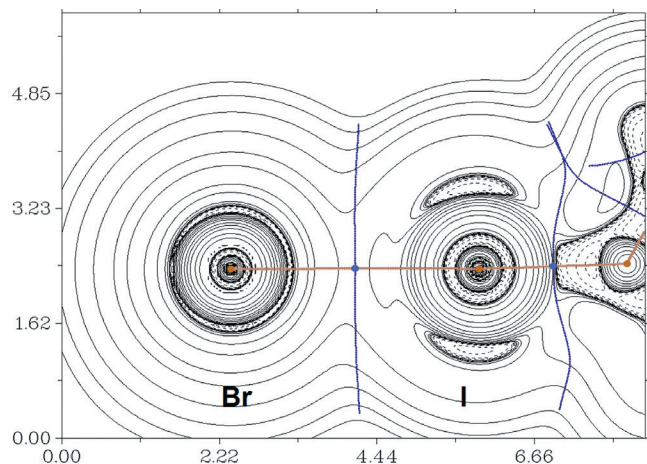


Рис. 3. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{Br}$ в кристалле I. Критические точки связей (3,–1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3,–3) показаны светло-коричневым цветом. Единицы измерения длины – Å.

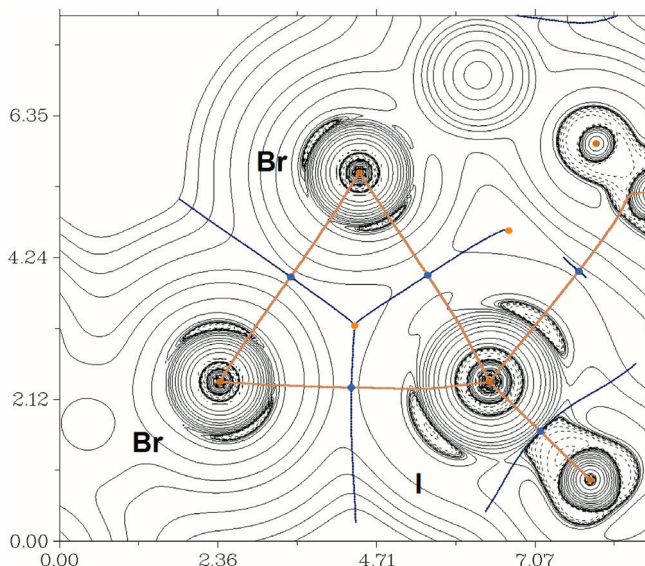


Рис. 4. Диаграмма контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{Br}$ в кристалле II. Критические точки связей (3,–1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3,–3) показаны светло-коричневым цветом. Единицы измерения длины – Å.

Таблица 2. Значения электронной плотности – $\rho(\mathbf{r})$, лапласиана электронной плотности – $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, суммарной плотности энергии – H_b , плотности потенциальной энергии – $V(\mathbf{r})$ и лагранжиана кинетической энергии – $G(\mathbf{r})$ (атомные единицы) в критических точках связей (3,–1), соответствующих нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{Br}$ и $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в I и II, длины данных контактов – l (Å) и их энергии E (ккал/моль)

Контакт	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	l	E^*
1 $\text{I}\cdots\text{Br}$	0.013	0.034	0.000	–0.008	0.008	3.498	2.9
2 $\text{I}\cdots\text{Br}$	0.005	0.017	0.000	–0.003	0.003	4.011	1.1
2 $\text{I}\cdots\text{Br}$	0.010	0.027	0.000	–0.006	0.006	3.672	2.1
2 $\text{Br}\cdots\text{Br}$	0.007	0.018	0.000	–0.004	0.004	3.749	1.4

* $E = 0.57G(\mathbf{r})$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [64].

рис. 3 и 4 соответственно. Анализ позволяет выявить не только вышеупомянутые взаимодействия $\text{I}\cdots\text{Br}$, но и $\text{Br}\cdots\text{Br}$, несмотря на то что соответствующие расстояния существенно превышают S_w (3.66 Å).

Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, суммарной плотности энергии, плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3,–1), соответствующих нековалентным взаимодействиям $\text{I}\cdots\text{Br}$ и $\text{Br}\cdots\text{Br}$

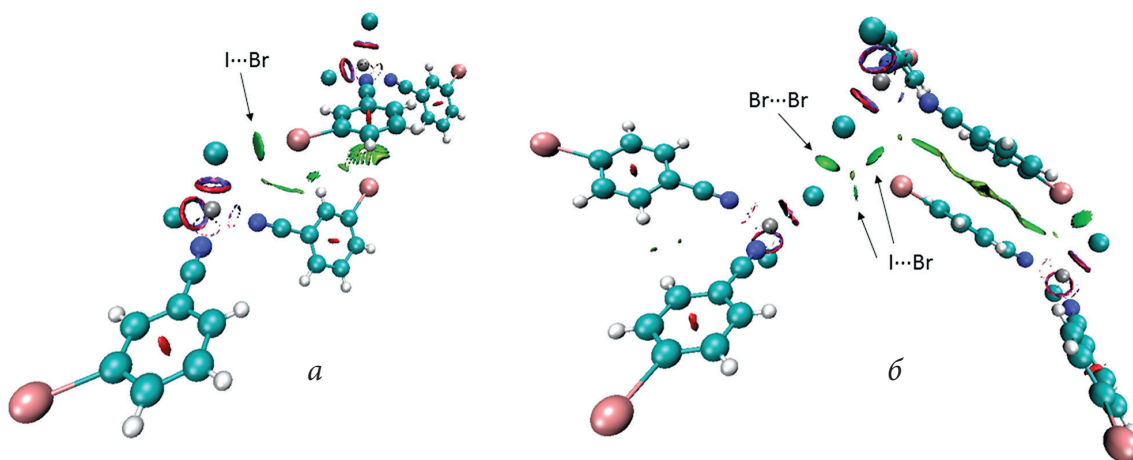


Рис. 5. Визуализация нековалентных взаимодействий $\text{I}\cdots\text{Br}$ и $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в кристаллах I (a) и II (б) в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий (NCI analysis).

в кристаллах I и II, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов. Оценочные значения энергии этих контактов варьируются в диапазоне 1.1–2.9 ккал/моль. Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, –1) свидетельствует об отсутствии существенной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах. Визуализация нековалентных взаимодействий $I \cdots Br$ и $Br \cdots Br$ в I и II в рамках формализма анализа нековалентных взаимодействий (NCI analysis [65]) представлена на рис. 5.

Таким образом, можно отметить, что галогенированные бензонитрилы способны выступать в роли строительных блоков для образования супрамолекулярных ансамблей на основе ГС. Использование нитрометана позволяет преодолеть проблемы, связанные с конкурентной координацией молекул растворителя.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (структурная характеристика образцов, № 121031700313–8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
2. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607. <https://doi.org/10.1134/S0022476621100164>
3. Novikov A.S., Gushchin A.L. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1325. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090018>
4. Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.072>
5. Bartashevich E.V., Grigoreva E.A., Yushina I.D. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 8. P. 1345. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1898-1>
6. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01584-y>
7. Bartashevich E.V., Stash A.I., Batalov V.I. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 5. P. 1553. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0785-y>
8. Bartashevich E.V., Pendás Á. M., Tsirelson V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 31. P. 16780. <https://doi.org/10.1039/c4cp01257g>
9. Kolář M.H., Hobza P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 9. P. 5155. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00560>
10. Metrangola P., Neukirch H., Pilati T. et al. // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 5. P. 386. <https://doi.org/10.1021/ar0400995>
11. Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 34. P. 7692. <https://doi.org/10.1002/chem.202001196>
12. Torubaev Y.V., Skabitsky I.V. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 40. P. 6661. <https://doi.org/10.1039/d0ce01093f>
13. Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00408>
14. Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5. <https://doi.org/10.3390/cryst10050371>
15. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
16. Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180. <https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
17. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 1. № 3. P. 354. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00012>
18. Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2111>
19. Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 18. P. 2517. <https://doi.org/10.1039/C7CE00346C>
20. Cheranyova A.M., Ivanov D.M. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. <https://doi.org/10.3390/cryst11070835>
21. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3606. <https://doi.org/10.1039/C6NJ04096A>
22. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
23. Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 9. P. 1292. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900018>
24. Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3. P. 2201. <https://doi.org/10.3390/ijms24032201>
25. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
26. Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 9. P. 5360. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0785-y>

- doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00654
27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
28. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 2. P. 1136. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01463>
29. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 16. P. 2230. <https://doi.org/10.1039/d0qo00678e>
30. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 94. P. 519. <https://doi.org/10.1039/b314522k>
31. Wang A., Englert U., IUCr // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. № 10. P. 803. <https://doi.org/10.1107/S2053229617013201>
32. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 7. P. 603. <https://doi.org/10.1039/b701907f>
33. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 6. P. 1374. <https://doi.org/10.1021/cg050670m>
34. Awwadi F.F., Alwahsh M.I., Turnbull M.M. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 12. P. 4167. <https://doi.org/10.1039/d0dt04071a>
35. Puttreddy R., von Essen C., Rissanen K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 20–21. P. 2393. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800144>
36. Puttreddy R., von Essen C., Peuronen A. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 14. P. 1954. <https://doi.org/10.1039/C8CE00209F>
37. Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwahsh M.I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 13. P. 10642. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00422F>
38. Qian W., Yuan H.-K., Zhang R. et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 23. P. 3593. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1242727>
39. Zisti F., Tehrani A.A., Alizadeh R. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.049>
40. Tehrani A.A., Abedi S., Morsali A. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 1. P. 255. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01518>
41. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 60. P. 13671. <https://doi.org/10.1002/chem.201902264>
42. Demakova M.Y., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // Chempluschem. 2015. V. 80. № 11. P. 1607. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500327>
43. Fischer M., Wolff M.C., Del Horno E. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 17. P. 3232. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00452>
44. Ramón R.S., Gaillard S., Poater A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 4. P. 1238. <https://doi.org/10.1002/chem.201002607>
45. George A.V., Field L.D., Malouf E.Y. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 538. № 1–2. P. 101. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(96\)06912-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(96)06912-4)
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
48. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281. <https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
49. Çelik Ö., Ide S., Kurt M. et al. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. № 4. P. M424. <https://doi.org/10.1107/S1600536804004908>
50. Şahin E., Ide S., Ataç A. et al. // J. Mol. Struct. 2002. V. 616. № 1–3. P. 253. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00346-0)
51. Smirnov A.S., Butukhanova E.S., Bokach N.A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 42. P. 15798. <https://doi.org/10.1039/c4dt01812e>
52. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006. <https://doi.org/10.1021/j100881a503>
53. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. <https://doi.org/10.1021/jp8111556>
54. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
55. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 44. P. 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
56. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. № 15. P. 1965. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.499377>
57. Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 6. P. 064108. <https://doi.org/10.1063/1.3072360>
58. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 893. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
59. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
60. Bikbaeva Z.M., Novikov A.S., Suslonov V.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 30. P. 10090. <https://doi.org/10.1039/c7dt01960b>
61. Kolari K., Sahamies J., Kalenius E. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.005>
62. Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T.L. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 23. P. 14557. <https://doi.org/10.1039/c7nj02798b>
63. Novikov A.S., Kuznetsov M.L. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 380. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.08.016>
64. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
65. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181. <https://doi.org/10.1070/RCR4440>

Heteroleptic Zn(II) Halide Complexes with Iodine-Substituted Benzonitriles: Peculiarities of the Halogen Bond in the Solid State

M. A. Vershinin¹, A. S. Novikov², M. N. Sokolov¹, and S. A. Adonin^{1,*}

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

²St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

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

The reactions of zinc(II) bromide with 3- and 4-iodobenzonitriles (3-I-BzCN and 4-I-Bz-CN) afford heteroligand complexes [L₂ZnBr₂] (L = 3-I-BzCN (I) and 4-I-BzCN (II)), whose structures are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2253175 (I) and 2253176 (II)). Both crystal structures contain halogen bonds I...Br linking the [ZnBr₂L₂] fragments into supramolecular layers (I) or chains (II). The energies of these noncovalent interactions are estimated by quantum-chemical calculations.

Keywords: zinc complexes, N-donor ligands, halogen bonds, crystal structure, quantum-chemical calculations

REFERENCES

- Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
- Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607. <https://doi.org/10.1134/S0022476621100164>
- Novikov A.S., Gushchin A.L. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1325. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090018>
- Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.072>
- Bartashevich E.V., Grigoreva E.A., Yushina I.D. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 8. P. 1345. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1898-1>
- Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01584-y>
- Bartashevich E.V., Stash A.I., Batalov V.I. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 5. P. 1553. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0785-y>
- Bartashevich E.V., Pendás Á.M., Tsirelson V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 31. P. 16780. <https://doi.org/10.1039/c4cp01257g>
- Kolář M.H., Hobza P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 9. P. 5155. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00560>
- Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T. et al. // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 5. P. 386. <https://doi.org/10.1021/ar0400995>
- Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 34. P. 7692. <https://doi.org/10.1002/chem.202001196>
- Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 40. P. 6661. <https://doi.org/10.1039/d0ce01093f>
- Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00408>
- Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5. <https://doi.org/10.3390/cryst10050371>
- Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
- Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180. <https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
- Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 1. № 3. P. 354. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00012>
- Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2111>
- Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 18. P. 2517. <https://doi.org/10.1039/C7CE00346C>
- Cheranyova A.M., Ivanov D.M. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. <https://doi.org/10.3390/cryst11070835>
- Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3606. <https://doi.org/10.1039/C6NJ04096A>
- Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
- Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 9. P. 1292. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900018>
- Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3. P. 2201. <https://doi.org/10.3390/ijms24032201>
- Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
- Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al. //

- Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 9. P. 5360. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00654>
27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
28. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 2. P. 1136. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01463>
29. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. № 16. P. 2230. <https://doi.org/10.1039/d0qo00678e>
30. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 94. P. 519. <https://doi.org/10.1039/b314522k>
31. Wang A., Englert U. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. № 10. P. 803. <https://doi.org/10.1107/S2053229617013201>
32. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. № 7. P. 603. <https://doi.org/10.1039/b701907f>
33. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. № 6. P. 1374. <https://doi.org/10.1021/cg050670m>
34. Awwadi F.F., Alwahsh M.I., Turnbull M.M. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 12. P. 4167. <https://doi.org/10.1039/d0dt04071a>
35. Puttreddy R., von Essen C., Rissanen K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 20–21. P. 2393. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800144>
36. Puttreddy R., von Essen C., Peuronen A. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 14. P. 1954. <https://doi.org/10.1039/C8CE00209F>
37. Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwahsh M.I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 13. P. 10642. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00422F>
38. Qian W., Yuan H.-K., Zhang R. et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 23. P. 3593. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1242727>
39. Zisti F., Tehrani A.A., Alizadeh R. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.049>
40. Tehrani A.A., Abedi S., Morsali A. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 1. P. 255. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01518>
41. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 60. P. 13671. <https://doi.org/10.1002/chem.201902264>
42. Demakova M.Y., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // Chempluschem. 2015. V. 80. № 11. P. 1607. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500327>
43. Fischer M., Wolff M.C., Del Horno E. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 17. P. 3232. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00452>
44. Ramón R.S., Gaillard S., Poater A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 4. P. 1238. <https://doi.org/10.1002/chem.201002607>
45. George A.V., Field L.D., Malouf E.Y. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 538. № 1–2. P. 101. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(96\)06912-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(96)06912-4)
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
48. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281. <https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
49. Çelik Ö., Ide S., Kurt M. et al. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. № 4. P. M424. <https://doi.org/10.1107/S1600536804004908>
50. Şahin E., Ide S., Ataç A. et al. // J. Mol. Struct. 2002. V. 616. № 1–3. P. 253. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00346-0)
51. Smirnov A.S., Butukhanova E.S., Bokach N.A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 42. P. 15798. <https://doi.org/10.1039/c4dt01812e>
52. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006. <https://doi.org/10.1021/j100881a503>
53. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. <https://doi.org/10.1021/jp8111556>
54. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
55. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 44. P. 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
56. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. № 15. P. 1965. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.499377>
57. Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 6. P. 064108. <https://doi.org/10.1063/1.3072360>
58. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 893. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
59. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
60. Bikbaeva Z.M., Novikov A.S., Suslonov V.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 30. P. 10090. <https://doi.org/10.1039/c7dt01960b>
61. Kolari K., Sahamies J., Kalenius E. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.005>
62. Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T.L. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 23. P. 14557. <https://doi.org/10.1039/c7nj02798b>
63. Novikov A.S., Kuznetsov M.L. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 380. № 1. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.08.016>
64. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
65. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181. <https://doi.org/10.1070/RCR4440>

УДК 544–971,546–77

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОКСИЛАТОВ МОЛИБДЕНА

$\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$, $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, $\text{MoO}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$

©2024 г. Д. Б. Каюмова¹, И. П. Малкерова¹, Д. С. Ямбулатов¹, А. А. Сидоров^{1,*},
И. Л. Еременко¹, А. С. Алиханян¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Синтезированы и изучены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы процессы парообразования тетратриметилацетата (тетрапивалата) и тетратрифторацетата димолибдена. Впервые исследованием процессов диссоциативной ионизации оценена стандартная энтальпия образования кристаллического и газообразного $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$. Методами термографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии изучены твердофазные реакции взаимодействия пивалата серебра $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOAg}$ с молибденом. Установлено, что в результате взаимодействия в интервале температур 410–480 К образуется оксопивалат молибдена MoO_2Piv_2 . Полученные экспериментальные данные позволили впервые оценить стандартную энтальпию образования этого соединения $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_2\text{Piv}_2, \text{к}) = -1476 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: ТГ, ДСК, масс-спектрометрия, карбоксилаты молибдена, стандартная энтальпия образования, парообразование

DOI: 10.31857/S0132344X24010021 EDN: OSWCRZ

Самой большой группой соединений с четверными связями между атомами металлов являются соединения молибдена. Ацетат молибдена был первой структурой с четверной связью, опубликованной в 1965 г. Д. Лоутоном и Р. Мэзоном [1]. Дальнейшие многочисленные кристаллографические исследования показали, что структура ацетата D_{4h} [2] типична и для других карбоксилатов молибдена [3–7]. Структурные характеристики комплексов молибдена(IV) на основе монокарбоновых кислот достаточно хорошо изучены. Что касается термодинамических характеристик этих комплексов, то они малочисленны. Известно только, что они достаточно летучи и переходят в газовую фазу конгруэнтно в молекулярном виде [8, 9]. В достаточно подробных работах [10, 11] статическим методом с использованием нуль-манометра Бурдона в интервале температур 240–320°C были определены стандартные энтальпии сублимации тетрапропионата, тетраацетата, тетраформиата и тетратрифторацетата димолибдена. К настоящему времени есть только одно исследование [8], в котором калориметрическим методом растворения определена стан-

дартная энтальпия образования кристаллического тетраацетата димолибдена $\Delta_f H_{298}^\circ = -1970.7 \pm 8.4 \text{ кДж/моль}$, а для газообразного приведена оценка $\Delta_f H_{298}^\circ = -1826 \text{ кДж/моль}$. Высокая летучесть и знание основных термодинамических характеристик карбоксилатных соединений молибдена(IV) могут стать определяющими факторами использования этих соединений в методике CVD при получении жаростойких металлических или карбидных покрытий. Интересно отметить, что многие тетракарбоксилаты димолибдена со сложными органическими лигандами весьма устойчивы к кислороду воздуха [12], что значительно упрощает их хранение и использование в различных производственных методиках. В связи с этим нами начаты работы по синтезу, исследованию структурных и термодинамических характеристик карбоксилатных соединений молибдена.

Настоящая работа посвящена синтезу пивалата (триметилацетата) $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ ($\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$), трифторацетата $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, оксопивалата молибдена $\text{MoO}_2(\text{Piv})_2$.

$O_2(Piv)_2$ и определению термодинамических характеристик этих соединений молибдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводные пивалат и трифторацетат молибдена получали по хорошо известной методике, основанной на реакции перекарбоксилирования тетраацетата димолибдена [4, 13–15] избытком соответствующей кислоты. Синтез и выделение продуктов проводили в безводной среде с использованием стандартной техники Шленка. Гексан (х.ч., “Химмед”) сушили металлическим натрием и хранили над натриевым зеркалом. Тетраацетат димолибдена (98%, “Aldrich”), триметилуксусную кислоту (х.ч., “Химмед”), трифторуксусную кислоту (х.ч., “Химмед”) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектр соединения регистрировали в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на автоматическом C, H, N-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor).

Синтез $Mo_2(Piv)_4$. В стеклянную ампулу помещали навески тетраацетата димолибдена (2.0 г, 4.67 ммоль) и триметилуксусной кислоты (10.0 г, 98 ммоль) и дегазировали в динамическом вакууме в течение 20 мин. Далее запаивающую ампулу нагревали на масляной бане при температуре 130°C до полного растворения реагентов (1 ч), цвет реакционной смеси – желтый. Реакционную смесь охлаждали (10°C/ч) до 40°C, наблюдали образование желтых кристаллов в виде иголок. Кристаллы отделяли методом декантации, промывали сухим гексаном. Выход – 2.6 г (93%).

Найдено, %: C 40.21; H 6.03.

Для $C_{20}H_{36}O_8Mo_2$

вычислено, %: C 40.28; H 6.08.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 2962 ср, 2927 ср, 2902 ср, 2870 сл, 1709 сл, 1479 оч. с, 1412 оч. с, 1365 с, 1214 оч. с, 1027 сл, 936 сл, 895 ср, 797 ср, 775 ср, 611 оч. с, 441 оч. с.

Синтез $Mo_2(CF_3COO)_4$. В стеклянную ампулу помещали навеску ацетата молибдена (0.426 г, 1.0 ммоль), добавляли 20 мл трифторуксусной кислоты, дегазировали реакционную смесь в динамическом вакууме. Далее запаивающую ам-

пулу нагревали на масляной бане при температуре 130°C до полного растворения реагентов (1 ч), цвет реакционной смеси – желтый. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, наблюдая образование желтых кристаллов в форме иголок. Кристаллы отделяли методом декантации, промывали сухим гексаном. Выход – 0.445 г (66%).

Найдено: C 14.86%.

Для $C_8F_{12}O_8Mo_2$

вычислено: C 14.92%.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3664 сл, 2984 сл, 2899 сл, 1589 ср, 1450 сл, 1406 сл, 1246 ср, 1149 оч. с, 857 ср, 779 ср, 726 с, 688 сл, 503 ср.

Термическое поведение системы $Mo - AgPiv$ исследовали методами термографии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе 204 F1 Phoenix производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 30–250°C при постоянной скорости нагрева (2, 5 или 10 К/мин). В работе использовали алюминиевые тигли с проколотой крышкой. Исследования вели при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин. Прибор был заранее откалиброван по температуре и чувствительности в температурном диапазоне от –100 до 500°C по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl. Изменение массы образцов фиксировали на термовесах TG 209 F1 Libra производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 30–300°C. Измерения проводили в алундовых тиглях при постоянной скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере азота (поток газа 30 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 10 мл/мин. Образцы системы $Mo - AgPiv$ готовили аккуратным перетиранием порошков пивалата серебра и молибдена в агатовой ступке, периодически перемешивая в течение 2–3 ч до получения гомогенных смесей.

Термодинамические характеристики тетракарбоксилатов димолибдена исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Использовали стандартные молибденовые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии $S_{исп}/S_{эфф} = \sim 600$, температуру измеряли Pt – Pt/Rh-термопарой, поддерживая постоянной с точностью ± 1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе масс-спектры газовой фазы над тетрапивалатом и тетратрифторацетатом димолибдена приведены в табл. 1 и 2 с учетом изотопного состава.

Исследование энергетики процессов ионизации показало, что газовая фаза над карбоксилатами димолибдена состоит только из молекул $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ и $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$. Так, при энергии ионизирующих электронов менее 15 эВ в масс-спектре насыщенного пара присутствуют только молекулярные ионы Mo_2L_4^+ , где L – карбоксилат.

Таблица 1. Масс-спектр основных ионов насыщенного пара $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ ($T = 380 \text{ K}$, $U_{\text{иониз}} = 65 \text{ В}$)

Ион*	Относительная интенсивность, %
Mo_2L_4^+	31
$[\text{Mo}_2\text{L}_4-\text{F}]^+$	19
$\text{Mo}_2\text{L}_3\text{F}^+$	59
Mo_2L_3^+	15
$\text{Mo}_2\text{L}_2\text{F}_2^+$	100
$\text{Mo}_2\text{L}_2\text{F}^+$	13
$[\text{Mo}_2\text{L}_2-\text{F}]^+$	10
$\text{Mo}_2\text{LCF}_3^+$	51
Mo_2L^+	21
Mo_2^+	34
Mo^+	30
CF_3^+	14

*L = CF_3COO .

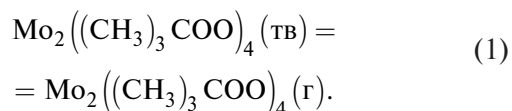
Таблица 2. Масс-спектр основных ионов насыщенного пара $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ ($T = 410 \text{ K}$, $U_{\text{иониз}} = 70 \text{ В}$)

Ион*	Относительная интенсивность, %
Mo_2L_4^+	100
$[\text{Mo}_2\text{L}_4-\text{CH}_3]^+$	15
Mo_2L_3^+	25
$[\text{Mo}_2\text{L}_3-\text{CH}_3]^+$	5
$[\text{Mo}_2\text{L}_3-3\text{CH}_3]^+$	10
Mo_2OL_2^+	7
Mo_2L_2^+	7
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}^+$	8
Mo_2OL^+	9
Mo_2L^+	15

*L = Piv.

Для определения характера парообразования комплексов и расчета абсолютной величины парциального давления выполняли эксперименты

по полной изотермической сублимации известных навесок. Результаты одного из опытов по исследованию тетрапивалата димолибдена приведены на рис. 1. Постоянство интенсивностей всех ионных токов (величин пропорциональных парциальному давлению молекул $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$) и отсутствие нелетучего остатка в эффузионной камере после завершения процесса сублимации свидетельствуют о конгруэнтном характере парообразования этого соединения:



Конгруэнтный характер парообразования комплекса и мономолекулярный состав насыщенного пара позволил по уравнению Герца – Кнудсена

$$q_{\text{Mo}_2\text{L}_4} = S_{\text{эф}}(M_{\text{Mo}_2\text{L}_4} / 2\pi RT)^{1/2} p_{\text{Mo}_2\text{L}_4} t, \quad (2)$$

где $S_{\text{эф}}$ – эффективная площадь эффузии; $M_{\text{Mo}_2\text{L}_4}$ – молярная масса компонента газовой фазы; $p_{\text{Mo}_2\text{L}_4}$ – парциальное давление компонента газовой фазы; t – время сублимации навески $q_{\text{Mo}_2\text{L}_4}$,

рассчитать парциальное давление молекул тетрапивалата димолибдена. Найденное значение при $T = 410 \text{ K}$ оказалось равным $p = 0.30 \text{ Па}$. Аналогичным образом было найдено парциальное давление тетратрифторацетата димолибдена $p = 0.43 \text{ Па}$ при $T = 397 \text{ K}$.

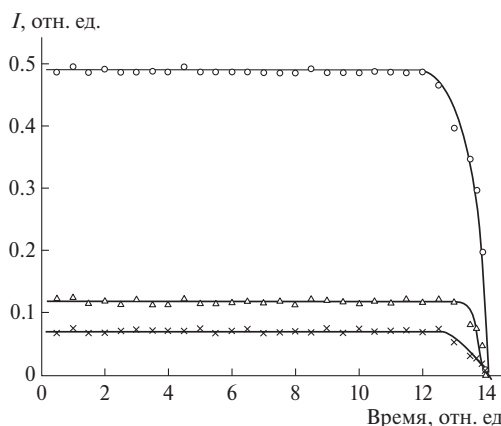


Рис. 1. Вид изотермы полной сублимации навески тетрапивалата димолибдена ($T = 410 \text{ K}$): $\circ$ – Mo_2L_4^+ ; Δ – Mo_2L_3^+ ; $\times$ – Mo_2L^+ .

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс-спектров тетрапивалата димолибдена (табл. 3) в интервале температур 369–437 K и те-

тратрифторацетата димолибдена (табл. 4) в интервале температур 358–408 К по уравнению Клаузиуса – Клапейрона методом наименьших квадратов были рассчитаны энтальпии сублимации этих молекулярных форм $\Delta_s H^\circ_T(\text{Mo}_2\text{Piv}_4) = 133.8 \pm 2.5$ кДж/моль и $\Delta_s H^\circ_T(\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4) = 130.0 \pm 5.2$ кДж/моль. Найденные характеристики позволили представить температурные зависимости величин парциальных давлений (Па) молекул $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ и $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ в виде следующих уравнений (давление в уравнениях отнесено к стандартному давлению 101325 Па):

$$\lg p = -(6990 \pm 130) / T + 16.52 \pm 0.10, \\ 369 < T < 437 \text{ K}; \\ \lg p = -(6900 \pm 270) / T + 16.73 \pm 0.13, \\ 358 < T < 408 \text{ K}.$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии сублимации молекул $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ ($T = 369\text{--}437$ К)

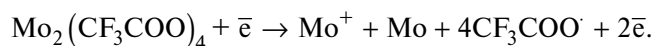
$\Delta_s H^\circ_T$, кДж/моль			
По иону $\text{Mo}_2\text{Piv}_4^+$	По иону $\text{Mo}_2\text{Piv}_3^+$	По иону $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Piv}^+$	По иону $\text{Mo}_2\text{OPiv}_2^+$
133.6 ± 0.9	131.5 ± 2.3	132.3 ± 4.2	131.4 ± 2.3
131.8 ± 1.6	137.3 ± 2.5	133.1 ± 2.8	132.8 ± 3.0
135.4 ± 1.1	136.0 ± 5.7	135.1 ± 3.2	134.4 ± 2.4
132.4 ± 1.3	132.9 ± 1.5	134.5 ± 2.0	133.9 ± 1.1
135.1 ± 1.2	—	—	—
133.7 ± 2.0	134.4 ± 2.7	133.8 ± 3.3	133.1 ± 1.7
Рекомендованное значение			133.8 ± 2.5

Таблица 4. Стандартные энтальпии сублимации молекул $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ ($T = 358\text{--}408$ К)

$\Delta_s H^\circ_T$, кДж/моль			
По иону* $\text{Mo}_2\text{LCF}_3^+$	По иону* $\text{Mo}_2\text{L}_2\text{F}_2^+$	По иону* Mo_2L_3^+	По иону* Mo_2L_4^+
129.8 ± 3.0	132.5 ± 5.0	139.6 ± 6.1	124.9 ± 6.2
129.4 ± 1.6	129.0 ± 1.0	133.6 ± 2.0	128.6 ± 1.2
134.0 ± 5.3	133.3 ± 5.7	129.1 ± 5.7	135.3 ± 8.4
128.0 ± 1.6	125.7 ± 1.4	125.3 ± 2.5	122.8 ± 1.1
129.9 ± 2.6	130.1 ± 3.5	131.9 ± 6.1	127.9 ± 5.5
Рекомендованное значение			130.0 ± 5.2

*L = CF_3COO .

Как видно из табл. 1, диссоциативная ионизация тетратрифторацетата димолибдена сопровождается образованием значительного количества ионов Mo^+ . Подобный механизм ионизации позволяет оценить стандартную энтальпию образования этого комплекса, так как один из процессов его фрагментации может быть представлен уравнением



Исследованием данного процесса ионизации молекул тетратрифторацетата димолибдена методом исчезающего ионного тока, при использовании в качестве стандарта величины энергии ионизации ртути, определили энергию появления иона молибдена $\text{EP}(\text{Mo}^+) = 11.2 \pm 0.3$ эВ. По значению этой величины, энтальпий образования атома и иона молибдена [16], энтальпии образования радикала $\text{CF}_3\text{COO}^\cdot$ $\Delta_f H^\circ_T = -797.0$ кДж/моль [17] оценили верхний предел стандартной энтальпии образования молибденового комплекса в газовой фазе $\Delta_f H^\circ_T \leq -2273 \pm 50$ кДж/моль.

Как отмечалось выше, в литературе практически нет данных по стандартным энтальпиям образования карбоксилатных соединений молибдена (IV) с четверной связью Mo – Mo. Подобная ситуация связана, по всей видимости, с экспериментальными проблемами, которые возникают при синтезе комплексов и определении их термодинамических характеристик при использовании различных калориметрических методик. В данной работе была предпринята попытка определить стандартную энтальпию образования комплекса молибдена $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ предложенным нами ранее методом [18], основанным на исследовании гетерофазной реакции между кристаллическими карбоксилатом серебра и металлом. Суть этого подхода заключается в определении ДСК-методом теплового эффекта реакции взаимодействия мелкодисперсных молибдена и AgPiv , представляющих собой тщательно гомогенизированную смесь со значительным избытком металла. Образовавшиеся в результате реакции продукты легко фиксируются дополнительным масс-спектральным анализом.

В масс-спектре газовой фазы системы Mo – AgPiv при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в интервале температур 400–520 К были зафиксированы ионы, содержащие молибден и ионы с массовыми числами $m/z = 57$ и $m/z = 28$ высокой интенсивности (табл. 5), которые плохо реагировали на подвижную заслонку масс-спектрометра. Исследования энергетики процессов ионизации и профиля молекулярного пучка, истекающего из камеры Кнудсена, позволили показать, что газовая фаза над исследуемой системой состоит из молекул MoO_2Piv_2 , CO, 2,2,3,3-тетраметил бутана и представить взаимодействие молибдена с пивалатом серебра в виде реакции

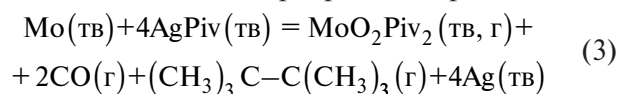


Таблица 6. Результаты ДСК-исследования системы Мо – AgPiv

Смесь	Прессование	Масса системы, общая, мг	Состав системы, мас.% AgPiv	Потеря массы в результате реакции (3), мг	Масса вступившего в реакцию (3) AgPiv, мг	Измеренное количество теплоты Q , мДж	Q , Дж/г AgPiv	$-\Delta H$, кДж/моль
1	Есть	56.00	10.6	1.33	5.91	1741	294.4	61.5
1	Есть	18.2	10.6	0.5	1.92	477	248.1	51.9
1	Нет	13.35	10.6	0.48	1.41	344	244.4	51.1
2	Нет	20.36	5.1	0.33	1.04	169	163.2	34.1
2	Нет	18.15	5.1	0.25	0.92	132	143.1	29.9
2	Нет	15.67	5.1	0.21	0.80	147	184.1	38.5
3	Есть	71.43	6.3	0.61	3.00	1298	432.7	90.4
3	Есть	79.69	6.3	0.65	3.20	1397	437.0	91.3
Среднее								56 ± 20

Таблица 5. Масс-спектр газовой фазы над системой Мо – AgPiv ($T = 425$ К, $U_{\text{иониз}} = 70$ эВ)

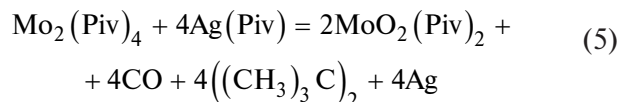
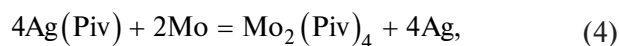
Ион	m/z	Относительная интенсивность, %	Молекула
MoOPiv ⁺	212	5	MoO ₂ Piv ₂
(MoOPiv+57) ⁺	272	23	
MoO ₂ Piv ⁺	233	100	
(MoO ₂ Piv+57) ⁺	290	8	
(Mo ₂ O ₂ Piv-50) ⁺	376	5	Mo ₂ O ₄ Piv ₄
(Mo ₂ O ₄ Piv ₃ +13) ⁺	566	4	
(Mo ₂ O ₄ Piv ₃) ⁺	553	<1	
*((CH ₃) ₃ C) ⁺	57	>1000	C ₈ H ₁₈
*(CO) ⁺	28	>1000	CO

*Пояснение в тексте.

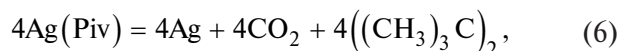
Энтальпия реакции (3) была оценена по экспериментальным данным, полученным методами ТГ и ДСК. Для определения теплоты реакции (3) в ДСК-исследованиях и оценки влияния разных факторов на ее величину варьировались некоторые условия проведения работы (табл. 6): а) изменение соотношения реагентов (AgPiv: Мо); б) варьирование скорости нагрева (2, 5 и 10 К/мин); в) изменение площади контакта частиц (прессование на гидравлическом прессе); г) изменение массы образца; д) длительная продувка инертным газом на изотермическом сегменте при $t = 45^\circ\text{C}$ до начала измерения. Такая постановка эксперимента позволила найти оптимальные условия синтеза оксопивалата молибдена. Например, большая масса навески молибдена позволяет снизить потерю массы пивалата серебра на нежелательные побочные реакции в ходе эксперимента. Прессование таблетки увеличивает контакт между частицами и способствует более быстрому протеканию гетерогенной ре-

акции. Соотношение между AgPiv и Мо при избытке молибдена в 8 и более раз по массе слабо влияет на побочные процессы.

Практически во всех случаях измеряемый тепловой эффект (рис. 2) является, с большой долей вероятности, суммой теплот реакций (4), (5):



или теплот реакций (4), (6), (7):



которые определяют суммарное уравнение (3). Следует отметить, что реакция (6) – это безтепловое разложение пивалата серебра [18]. Так как финальным продуктом является MoO₂(Piv)₂, то теплота, выделившаяся при протекании всех процессов, будет пропорционально прореагировавшей массе (исходной массе) пивалата серебра (рис. 3), величина которой легко рассчитывается по уравнению (3) и потере массы (CO, (CH₃)₃CC(CH₃)₃) реакционной смеси (см. табл. 6). Такая относительно грубая оценка приводит к значению теплоты реакции (3), равному 56 ± 20 кДж/моль. Это значение и известные литературные данные [19–21] позволили оценить стандартную энтальпию образования твердого оксопивалата молибдена $\Delta_f H^\circ_T = -1476$ кДж/моль. Здесь необходимо еще раз подчеркнуть, что полученная нами величина является относительно грубой оценкой значения энтальпии. Связано это с тем, что при рассмо-

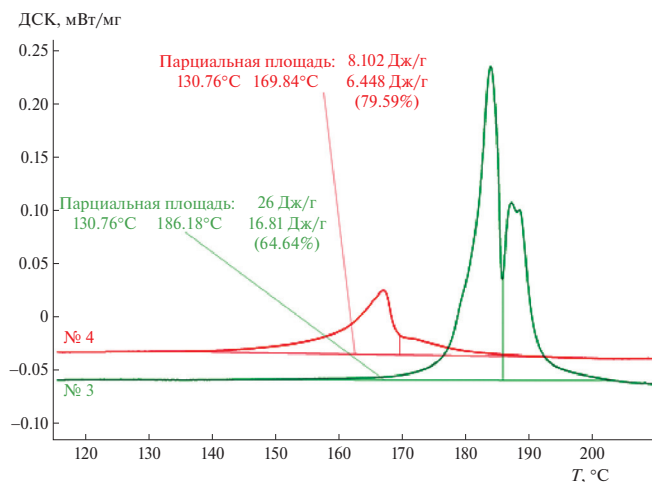


Рис. 2. Кривые ДСК для первой и второй смеси (образец № 3 показан зеленым цветом, № 4 – красным), полученные для порошка при скорости нагрева 5 К/мин.

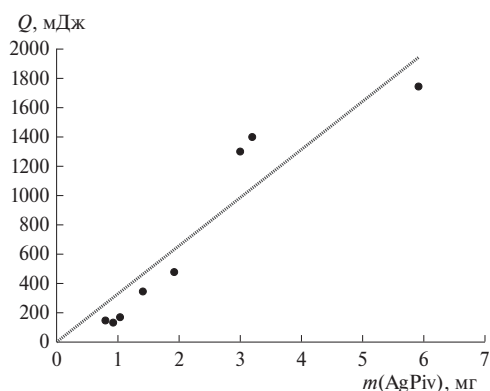


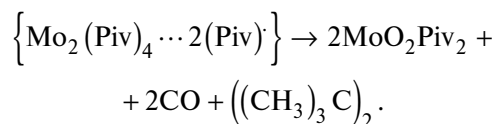
Рис. 3. Зависимость теплоты реакции (3) от исходной массы пивалата серебра.

трении взаимодействия молибдена с пивалатом серебра было полностью исключено образование иных продуктов, например оксидов молибдена с разной степенью окисления. Не учтено, что синтезируемый твердый оксопивалат может быть аморфным. При ДСК-анализе тепловых эффектов не учитывались температурные изменения теплоемкостей и потери теплоты при удалении газообразных продуктов реакции (3). Однако, несмотря на оценочные значения термодинамических характеристик карбоксилатов молибдена, эти соединения можно рекомендовать в качестве прекурсоров в методике CVD для получения металлических, карбидных, оксидных покрытий и пленок, причем наиболее перспективным прекурсором для использования в этой методике может быть пивалат молибдена, соединение не только весьма летучее, но и инертное к кислороду воздуха за счет сложного строения лиганда [12].

Одна из предполагаемых целей данной работы заключалась в определении стандартных энтальпий образования карбоксилатов молибдена(IV) методикой [18]. Однако неожиданно для авторов взаимодействие мелкодисперсных молибдена и пивалата серебра привело к образованию оксопивалата молибдена MoO_2Piv_2 . Объяснить этот интересный результат можно, воспользовавшись исследованиями по разрыву четверной связи $\text{Mo}-\text{Mo}$ в работах [22, 23], согласно которым π -акцепторные лиганды координируются в аксиальное положение молибденового комплекса и образуют промежуточное вещество $\{\text{L}\cdots\text{M}-\text{M}\cdots\text{L}\}$. Подобная координация, как отмечено в этих работах, приводит к заметному ослаблению π -компоненты связи $\text{M}-\text{M}$ и усилению связи $\text{M}-\text{L}$. В результате молекула становится более чувствительной к дальнейшей нуклеофильной атаке с разрывом связи $\text{M}-\text{M}$ и образованием двух мономерных молекул. В нашем конкретном случае должна наблюдаться аналогичная картина. Комплекс тетрапивалата димолибдена, образованный на первой стадии радикального синтеза,



находится в окружении значительного избытка свободных радикалов пивалевой кислоты [18] (π -акцепторные лиганды), что приводит к образованию промежуточного соединения, который из-за ослабления связи $\text{Mo}-\text{Mo}$ разлагается с образованием мономерных молекул MoO_2Piv_2 :



Несмотря на то что возможность протекания этих реакций по рассмотренному механизму [22, 23] в данном исследовании не бесспорна, использование таких твердофазных гетерогенных реакций может помочь в дальнейшем легко синтезировать мономерные летучие карбоксилатные соединения молибдена при получении оксидных, карбидных и металлических пленок и покрытий непосредственно в ходе CVD-метода.

В заключение необходимо сказать несколько слов о структуре синтезированного в работе комплекса $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$, который в литературе описывается тремя полиморфными модификациями – триклинной [5], моноклинной и орторомбической [7]. При этом синтез карбоксилата молибдена(IV) в этих работах осуществлялся

одним и тем же методом [24] — взаимодействием $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с пивалиновой кислотой в кипящем о-дихлорбензоле. Разница заключалась только в том, что в [5] синтезированный образец пересублимировался в вакууме в запаянной ампуле при 100°C , а в [7] — с помощью поляризационного микроскопа отбирали некоторые кристаллы с хорошей поверхностью и изучали их структуры методом РСА. Не исключено, что и в работе [5] первоначально была получена смесь полиморфных модификаций комплекса, в которой при сублимации произошли фазовые переходы с образованием триклинной сингонии. Учитывая низкие температуры сублимации в [5], можно принять, что значения энтальпий фазовых переходов между различными полиморфными модификациями находятся в интервале 0.2–0.5 кДж/моль. Таким образом, найденная в нашей работе величина энтальпии сублимации $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$, учитывая ее доверительный интервал, может соответствовать сублимации любой из полиморфных модификаций.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Термоаналитические измерения выполнены в рамках тематики “Химическая термодинамика и материаловедение” 121031300039-1 на оборудовании ЦКП МГУ с частичной поддержкой Программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lawton D., Mason R. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 921. <https://doi.org/10.1021/ja01082a046>
2. Cotton F.A., Mester Z.C., Webb T.R. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2768. <https://doi.org/10.1107/S0567740874008053>
3. Hochberg E., Walks P., Abbott E.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
4. Cotton F.A., Norman J.G.Jr., Stults B.R. et al. // J. Coord. Chem. 1976. V. 5. P. 217. <https://doi.org/10.1080/00958977608073014>
5. Cotton F.A., Extine M., Gage L.D. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 172. <https://doi.org/10.1021/ic50179a033>
6. Garner C.D., Hillier I.H., Walton I.B. et al. // J. Chem. Soc. Dalton. 1979. P. 1279. <https://doi.org/10.1039/DT9790001279>
7. Don S. Martin, Hai-Wei Huang // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3674. <https://doi.org/10.1021/ic00344a011>
8. Cavell K.J., Garner C. D., Pilcher G. et al. // Dalton Trans. 1979. P. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
9. Коттон Ф.А., Уолтон И.Б. Кратные связи металл — металл. М.: Мир, 1985. 535 с.
10. Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др. // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2007. № 3. С. 138.
11. Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др. // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2008. № 3. С. 64.
12. Hochberg E., Walks P., Abbott E.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
13. Holste G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 414. P. 81.
14. Cotton F.A., Norman J. G. Jr. // J. Coord. Chem. 1971. V. 1. P. 161. <https://doi.org/10.1080/00958977208070758>
15. Mureinik R.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1275.
16. Термические константы веществ: справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1. 341 с.
17. Yu-Ran Luo. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC, 2003.
18. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A. S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
19. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 4. Ч. 1. 509 с.
20. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
21. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 3. P. 743. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9019-x>
22. Voss K.E., Hudman J.D., Kleinberg J. // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 20. P. 97.
23. Cotton F.A., Darensbourg D.J., Kolthammer B.W.S. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 217. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86032-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86032-5)
24. McCarley R.E., Templeton J.L., Colburn T.J. et al. // Adv. Chem. Ser. 1976. № 150. P. 318.

Synthesis and Thermodynamic Characteristics of Molybdenum Carboxylates $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$, $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, and $\text{MoO}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$

D. B. Kayumova¹, I. P. Malkerova¹, D. S. Yambulatov¹, A. A. Sidorov^{1,*},
I. L. Eremenko¹ and A. S. Alikhanyan¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

Dimolybdenum tetratrimethylacetate (tetrapivalate) and tetratrimethylacetate are synthesized, and their evaporation is studied by the Knudsen effusion method with mass spectral analysis of the gas phase. The standard enthalpies of formation of crystalline and gaseous $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ are estimated for the first time by the study of dissociative ionization. The solid-phase reactions of silver pivalate $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOAg}$ with molybdenum are studied by thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and mass spectrometry. The reaction in a temperature range of 410–480 K affords molybdenum oxopivalate MoO_2Piv_2 . The obtained experimental data make it possible to estimate the standard enthalpy of formation of this compound: $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{MoO}_2\text{Piv}_2, \text{cr}) = -1476 \text{ kJ/mol}$.

Keywords: TG, DSC, mass spectrometry, molybdenum carboxylates, standard enthalpy of formation, evaporation

REFERENCES

1. Lawton D., Mason R. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 921. <https://doi.org/10.1021/ja01082a046>
2. Cotton F.A., Mester Z. C., Webb T. R. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2768. <https://doi.org/10.1107/S0567740874008053>
3. Hochberg E., Walks P., Abbott E. H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
4. Cotton F.A., Norman J. G. Jr., Stults B. R. et al. // J. Coord. Chem. 1976. V. 5. P. 217. <https://doi.org/10.1080/00958977608073014>
5. Cotton F.A., Extine M., Gage L. D. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 172. <https://doi.org/10.1021/ic50179a033>
6. Garner C.D., Hillier I. H., Walton I. B. et al. // J. Chem. Soc. Dalton. 1979. P. 1279. <https://doi.org/10.1039/DT9790001279>
7. Don S. Martin, Hai-Wei Huang // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3674. <https://doi.org/10.1021/ic00344a011>
8. Cavell K.J., Garner C.D., Pilcher G. et al. // Dalton Trans. 1979. P. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
9. Multiple Bonds Between Metal Atoms, Cotton, F.A. and Walton, R.A., Eds., New York: Springer, 2005.
10. Slyusareva I.V., Kondrat'ev Yu.V., Kozin A.O. et al. Vestn. SPbGU. Fiz. Khim. 2007. № 3. P. 138.
11. Slyusareva I.V., Kondrat'ev Yu.V., Kozin A.O. et al. Vestn. SPbGU. Fiz. Khim. 2008. № 3. P. 64.
12. Hochberg E., Walks P., Abbott E.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
13. Holste G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 414. P. 81.
14. Cotton F.A., Norman J.G. Jr. // J. Coord. Chem. 1971. V. 1. P. 161. <https://doi.org/10.1080/00958977208070758>
15. Mureinik R.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1275.
16. Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik v 10 tomakh (Thermal Characteristics of Substances: 10-volume Reference Book), Glushko, V.P., Ed.. Moscow: VINITI, 1974. V. 7. Part 1.
17. Yu-Ran Luo. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC, 2003.
18. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A. S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
19. Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik v 10 tomakh (Thermal Characteristics of Substances: 10-volume Reference Book), Glushko, V.P., Ed.. Moscow: VINITI, 1974. V. 4. Part 1.
20. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
21. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 3. P. 743. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9019-x>
22. Voss K.E., Hudman J.D., Kleinberg J. // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 20. P. 97.
23. Cotton F.A., Darensbourg D.J., Kolthammer B. W.S. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 217. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86032-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86032-5)
24. McCarley R.E., Templeton J.L., Colburn T.J. et al. // Adv. Chem. Ser. 1976. № 150. P. 318.

УДК 541.49, 541.6, 544.02, 546.05, 546.47

ПЛЕНКИ ДЛЯ МЕДЛЕННОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА MIL-100(Fe)

© 2024 г. А. М. Пак^{1,2}, Т. Н. Вольхина³, Ю. В. Нелюбина^{1,2}, В. В. Новиков^{2,*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: novikov84@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023

Биосовместимый металл-органический координационный полимер MIL-100(Fe) использован в качестве “контейнера” для модельной гидрофобной активной фармацевтической субстанции Ибупрофен в составе композитных пленок на основе желатина, пектина и каппа-каррагинана. Данные порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной спектроскопии подтвердили сохранение выбранным металл-органическим координационным полимером своей кристаллической структуры и равномерное распределение его частиц по гидроколлоидной матрице. Тестирование полученных пленочных материалов в симулированных биологических условиях с помощью хромато-масс-спектрометрии показало возможность их использования в качестве лекарственной формы для медленного высвобождения активных фармацевтических субстанций.

Ключевые слова: адресная доставка, активные фармацевтические субстанции, биосовместимые материалы, гидроколлоиды, металл-органические координационные полимеры, пленки

DOI: 10.31857/S0132344X24010035 EDN: OSOIPY

Твердые лекарственные формы, в частности таблетки, составляют большую часть современного фармацевтического рынка, что связано с простотой и удобством их применения и распространения, а также высокой производительностью процесса производства [1]. Однако важный недостаток таблеток — ненаправленное действие активных фармацевтических субстанций, приводящее к побочным эффектам и необходимости частого приема лекарственного препарата [2]. В связи с этим в последние годы особое внимание уделяют поиску средств направленной доставки лекарств, которые позволяют предотвратить их разложение в желудочно-кишечном тракте пациента, а также избежать эффекта первого прохождения, передозировки или отравления [3].

Среди подобных средств наиболее эффективными для лечения различных инфекционных заболеваний кожных и слизистых покровов являются пленки. Благодаря влажному заживлению раны они способствуют эпителизации, т.е. быстрому заживлению раны со снижением ри-

ска инфицирования, а за счет контролируемого высвобождения активных фармацевтических субстанций решают проблемы с незаживающими ранами [4]. В качестве матриц для таких пленок, как правило, используют водорастворимые полимеры синтетического или природного происхождения, при внедрении в которые гидрофобных активных фармацевтических субстанций часто происходит сепарация компонентов на стадии приготовления пленок [5]. Для решения схожей проблемы [6–8] ранее было предложено инкапсулировать гидрофобные вещества в порах металл-органических координационных полимеров (МОКП) — представителей уникального класса пористых кристаллических материалов [9].

В последние годы МОКП, состоящие из металл-содержащих узлов и органических линкеров, активно применяются в различных областях науки и техники [10], включая адресную доставку лекарств [11], благодаря своей огромной удельной поверхности и контролируемой структуре пор, задаваемой природой структурных компонентов [12]. Одним из самых популярных био-

совместимых МОКП является MIL-100(Fe), $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}(\text{BTC})_2$ (H_3BTC — тримезиновая кислота). Благодаря своей низкой цитотоксичности [13], высокой гидротермальной стабильности [14] и очень высокой удельной поверхности и пористости [15], он хорошо подходит для биомедицинских применений [13].

В настоящей работе нами описаны новые композитные пленочные материалы на основе гидроколлоидной матрицы, состоящей из смеси желатина, пектина и каппа-каррагинана, для адресной доставки модельного лекарства Ибупрофен. Полученные материалы, содержащие Ибупрофен, инкапсулированный в поры МОКП MIL-100(Fe), продемонстрировали возможность их использования в качестве лекарственной формы для медленного высвобождения активных фармацевтических субстанций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных растворителей и реагентов. Использовали следующие реактивы: желатин, пектин, каппа-каррагинан, глицерин (пищевые), тримезиновая кислота (H_3BTC , 95%), тетрагидрат хлорида железа(II) ($\geq 99.0\%$), гидроксид натрия ($\geq 98\%$), цитрат натрия (99%), сорбат калия (99%) (Sigma Aldrich). Ибупрофен получали перекристаллизацией таблеток Ибупрофен-АКОС (ОАО “Синтез”) из смеси этилового спирта и воды (1 : 1). Фосфатно-солевой буфер (pH 7.4) приобретали в НПП “ПанЭко”. Анализ на углерод и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

Синтез MIL-100(Fe) (МОКП) выполняли согласно адаптированному ранее опубликованному экологичному протоколу [16]. К водному раствору (100 мл) тримезиновой кислоты (7.6 ммоль, 1.676 г) и гидроксида натрия (22.8 ммоль, 23.72 г) при перемешивании по каплям добавляли раствор $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11.4 ммоль, 2.26 г) в дистиллированной воде (100 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученный осадок отфильтровывали и промывали последовательным вымачиванием в горячей воде (300 мл) и горячем этаноле (300 мл). Образец сушили при пониженном давлении при температуре 120°C в течение 12 ч.

Найдено, %: С 33.01; Н 1.88.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{Fe}_3$

вычислено, %: С 33.22; Н 1.70.

Синтез MIL-100(Fe)_IBU. Внедрение в поры MIL-100(Fe) активной фармацевтической субстанции проводили вымачиванием порошка сухого МОКП в спиртовом растворе Ибупрофена при соотношении MIL-100(Fe) и активной фармацевтической субстанции 1: 2. Затем полученный порошок MIL-100(Fe)_IBU отфильтровывали, промывали 3 раза этиловым спиртом и сушили при комнатной температуре.

Получение композитных пленок. Смесь желатина (0.2 г), пектина (1.2 г) и каппа-каррагинана (0.6 г) при перемешивании добавляли в нагретый до 80°C раствор глицерина (1 г), цитрата натрия (0.2 г) и сорбата калия (0.02 г) в дистиллированной воде (25 мл). В полученный однородный раствор добавляли спиртовой раствор Ибупрофена или суспензию MIL-100(Fe)_IBU (1, 3, 5 мас.% общей массы гидроколлоидов) в дистиллированной воде (25 мл), заранее перемешанные с помощью ультразвуковой бани в течение 3 мин, и перемешивали до однородности. Полученную смесь выливали на пластиковую чашку Петри и оставляли до полного высыхания. Пленку после высыхания отделяли от чашки Петри и помещали на хранение в сухое место при комнатной температуре.

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Proto AXRD с медным анодом, никелевым K_β -фильтром ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) и 1D-детектором Dectris Mythen 1K в геометрии Брэгга—Брентано в угловом диапазоне 5°—60° с шагом 0.02° по углу 2 θ .

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Изображения СЭМ для пленок, помещенных на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленных проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и режиме среднего вакуума на настольном электронном микроскопе Hitachi TM4000Plus.

Исследование высвобождения активной фармацевтической субстанции проводили с помощью жидкостного хромато-масс-спектрометра LCMS-2020 (Шимадзу, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с m/z в диапазоне 50—2000 с дополнительным мониторингом ионов 206.1). Подготовку пробы проводили выдерживанием образцов пленок и порошка MIL-100(Fe)_IBU в фосфатно-солевом буфере (pH 7.4) при орби-

тальном перемешивании (80 об/мин) при температуре 37°C в течение 24 ч. В определенные промежутки времени маточный раствор, содержащий высвобожденные молекулы Ибупрофена, отбирали и заменяли таким же объемом свежего буфера. Относительное высвобождение активной фармацевтической субстанции определяли в соответствии со следующим выражением:

$$\text{Отн. высвобождение} = \frac{c_t}{c_o} \times 100\%, \quad (1)$$

где c_t — измеренная концентрация субстанции в момент времени t ; c_o — максимальная рассчитанная концентрация.

Для учета разбавления раствора использовали уравнение

$$c_c = cC_t + \frac{v}{V} \sum_0^{t-1} c_t, \quad (2)$$

где c_c — откорректированная концентрация активной фармацевтической субстанции в момент времени t ; v — объем отобранной пробы; V — общий объем раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Композитные пленки для адресной доставки лекарств должны обладать рядом свойств, таких как прочность, эластичность и устойчивость к растворению в течение определенного промежутка времени, необходимого для выделения активной фармацевтической субстанции.

В соответствии с рекомендациями [17] в качестве гидроколлоидной матрицы нами была сначала выбрана смесь пектина и желатина в соотношении 4 : 1. Также в пленкообразующую смесь мы вводили пластификатор — глицерин, повышающий гибкость и упругость пленок, и консервант — сорбат калия, необходимый для предотвращения развития патогенных организмов при хранении композитных материалов. Исходные компоненты растворяли в дистиллированной воде при температуре 80°C, после чего полученный раствор отливали в чашки Петри на ровной поверхности. Пленки высушивали при комнатной температуре, в ходе чего наблюдалось расслоение компонентов матрицы. Для решения указанной проблемы было решено добавить в матрицу каппа-каррагинан, содержащий отрицательно заряженные сульфатные группы, способные к связыванию с белковыми полимерными цепями желатина. Полученная в результате пленка, содержащая пектин, желатин и каппа-каррагинан в соотношении 6 : 1 : 3, сушку которой проводили до постоянной массы при комнатной температуре, отличалась высокой прозрачностью и эластичностью (рис. 1).

Для оценки устойчивости полученного гидроколлоидного материала к растворению в симулированных биологических условиях образец пленки помещали в фосфатно-солевой буфер (рН 7,4) и выдерживали при орбитальном перемешивании (80 об/мин) при температуре 37°C в течение 24 ч. Максимальное набухание материала наблюдалось через 3 ч, а полное растворение — через 5 ч после начала эксперимента.

Для увеличения степени сшивки полимерных цепей, ведущей к уменьшению растворимости материала, в гидроколлоидную композицию в различном количестве (5, 10 и 15% общей массы гидроколлоидов) добавляли натриевую соль лимонной кислоты, способной к связыванию с молекулами всех используемых гидроколлоидов посредством водородных и ковалентных связей. При исследовании свойств набухания-растворения полученного материала оказалось, что композиция с 5% цитрата натрия полностью растворялась после 10 ч, а увеличение концентрации сшивающего агента до 10 и 15% приводило к увеличению времени растворения материала до 24 и 26 ч соответственно. К сожалению, добавление сшивающего агента ухудшало механические характеристики материала, увеличивая его хрупкость, в связи с чем концентрацию цитрата натрия в композиции выбрали равной 10% общей массы гидроколлоидов.

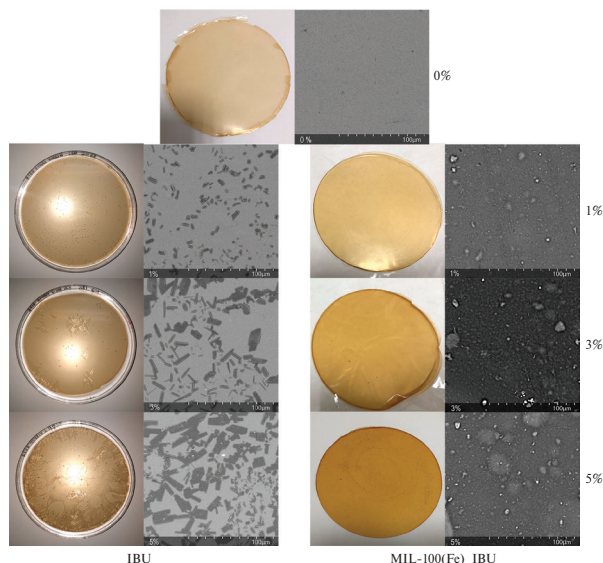


Рис. 1. Фотографии композитных пленок на основе Ибупрофена и MIL-100(Fe)_IBU разного состава. СЭМ-изображения фрагментов поверхности получены сразу после изготовления пленок.

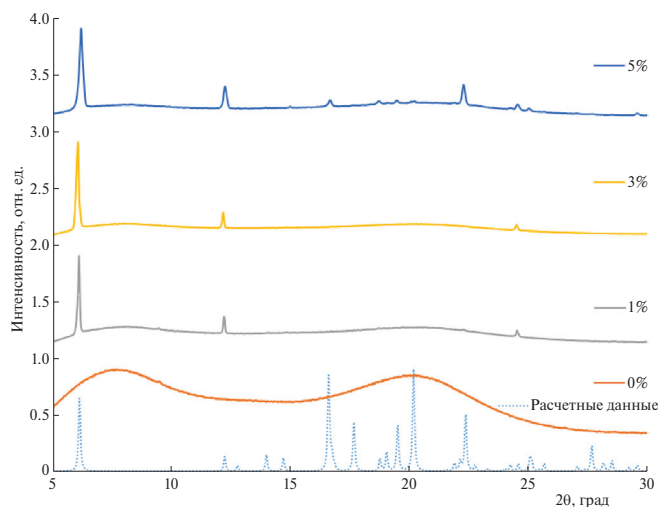


Рис. 2. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов композитных пленок на основе Ибупрофена, добавленного в количествах 1, 3 и 5% общей массы гидроколлоидов, в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой Ибупрофена.

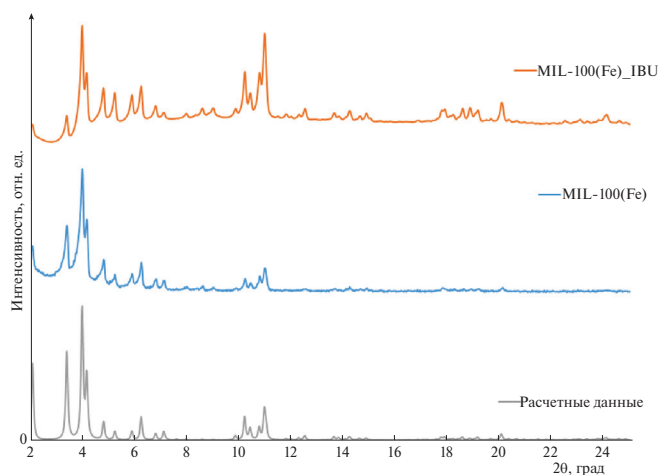


Рис. 3. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов MIL-100(Fe) и MIL-100(Fe)_IBU в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой MIL-100(Fe).

После определения оптимального состава гидроколлоидной композиции пленки с Ибупрофеном получали путем добавления его спиртового раствора в гелеобразующий раствор в количествах 1, 3 и 5% общей массы гидроколлоидов. Такие композитные пленки отличались наличием включений, нарушающих однородность гидроколлоидной матрицы (см. рис. 1). Данный факт можно объяснить гидрофобной природой Ибупрофена, низкая растворимость которого приводит к его кристаллизации на поверхности пленок по мере испарения воды в процессе сушки, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

Данные порошковой рентгеновской дифракции для полученных композитных пленок (рис. 2) подтвердили наличие в них кристаллической фазы, соответствующей Ибупрофену. Кристаллизация активной фармацевтической субстанции на поверхности пленки недопустима, поскольку помимо неравномерного распределения и нарушения однородности матрицы она может привести к нежелательным эффектам на тканях, находящихся в длительном контакте с высококонцентрированной формой такой субстанции.

Во избежание кристаллизации Ибупрофена на поверхности композитных пленок нами было решено использовать биосовместимый МОКП MIL-100(Fe), обладающий низкой токсичностью и высокой пористостью, в качестве “контейнера” для адресной доставки активной фармацевтической субстанции. Ибупрофен был инкапсулирован в его поры путем вымачивания порошка заранее активированного MIL-100(Fe) при соотношении МОКП и активной фармацевтической субстанции 1 : 2. При этом МОКП сохранял свою кристаллическую структуру, о чем свидетельствовали данные рентгеновской дифракции (рис. 3) для порошков MIL-100(Fe) и MIL100(Fe)_IBU, которые совпадали с теоретически рассчитанными для чистого MIL-100(Fe). Наблюдаемое изменение соотношений интенсивностей дифракционных максимумов может быть связано с небольшим изменением межатомных расстояний и углов, что косвенно подтверждает инкапсуляцию Ибупрофена в поры выбранного МОКП.

Для количественной оценки полноты инкапсуляции Ибупрофена образец MIL-100(Fe)_IBU помещали в раствор избытка соляной кислоты до полного разрушения кристаллической структуры МОКП с помощью кислотного гидролиза. Далее водную фракцию экстрагировали хлористым метиленом, а после удаления органического растворителя сушкой при пониженном давлении до постоянной массы определяли массу активной фармацевтической субстанции. Важно, что остальные продукты гидролиза MIL100(Fe) соляной кислотой: FeCl_3 (хлорид железа(III)) и тримезиновая кислота — не растворимы в хлористом метиле. Содержание лекарственного средства в МОКП составило 10 масс. %.

Полученные композитные пленки, содержащие MIL-100(Fe)_IBU, отличались высокой прозрачностью, эластичностью и равномерным распределением частиц МОКП, придающим пленкам коричневый оттенок (см. рис. 1). Дан-

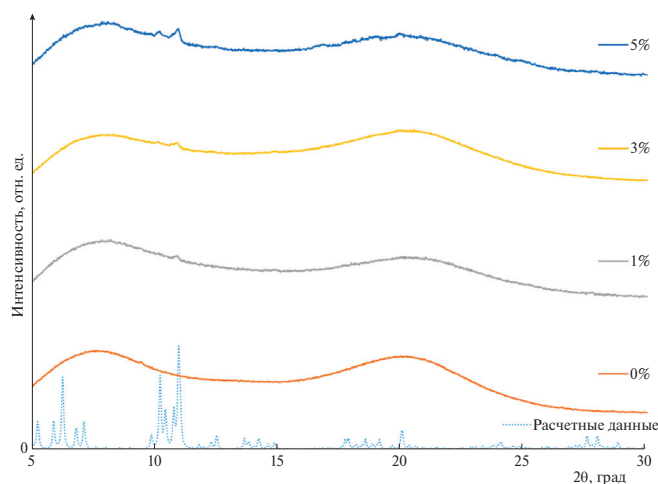


Рис. 4. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов композитных пленок на основе MIL-100(Fe)_IBU, добавленного в количествах 1, 3 и 5% общей массы гидроколлоидов, в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой MIL-100(Fe).

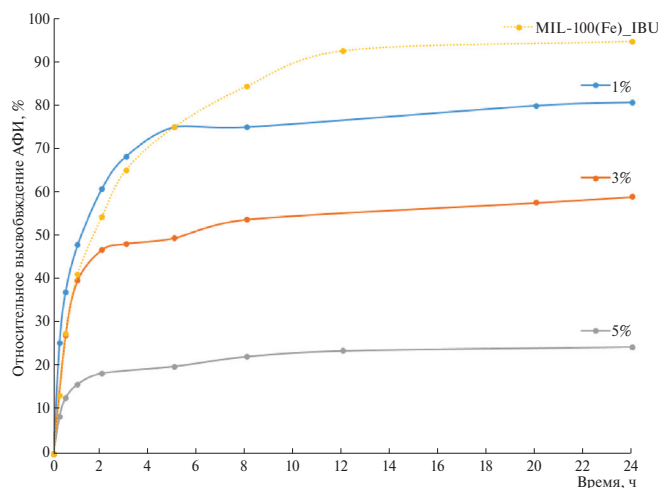


Рис. 5. Профили высвобождения Ибупрофена из образцов порошка MIL100(Fe)_IBU и пленок, содержащих MIL-100(Fe)_IBU.

ные порошковой рентгеновской дифракции для образцов пленок (рис. 4) показали наличие кристаллической фазы, соответствующей MIL-100(Fe). Низкая интенсивность максимумов кристаллической фазы на фоне аморфного гало гидроколлоидной матрицы предположительно вызвана низкой концентрацией частиц МОКП, распределенных в объеме пленок.

Для оценки времени полного высвобождения Ибупрофена из пор МОКП образец порошка MIL-100(Fe)_IBU помещали в фосфатно-солевой буфер (рН 7.4) и выдерживали при орбитальном перемешивании (80 об/мин) при температуре 37°C в течение 24 ч. В определенные промежутки

времени маточный раствор, содержащий высвобожденные молекулы активной фармацевтической субстанции, отбирали и заменяли таким же объемом свежего буфера. Масс-спектрометрическое определение количества Ибупрофена в пробах проводили после разделения компонентов маточного раствора с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Аналогичным образом оценивали скорость высвобождения Ибупрофена из пленок, содержащих MIL-100(Fe)_IBU. Практически полное его высвобождение из пор МОКП наблюдалось через 24 ч проведения эксперимента, при этом растворение более 50% активной фармацевтической субстанции происходило в первые 2 ч (рис. 5).

Введение MIL-100(Fe)_IBU в состав композитных пленок заметно снизило эффективность высвобождения Ибупрофена в раствор благодаря уменьшению площади поверхности частиц МОКП, находящихся в прямом контакте с буфером. В данном случае скорость высвобождения активной фармацевтической субстанции определялась двумя этапами: диффузия Ибупрофена из пор МОКП в объем геля и диффузия Ибупрофена из объема геля в раствор.

Профили растворения Ибупрофена из образцов пленок имеют схожий характер, на котором можно условно выделить два участка. Первый участок быстрого высвобождения, по-видимому, соответствует диффузии активной фармацевтической субстанции из пор частиц МОКП, находящихся на поверхности пленок, а медленное увеличение концентрации Ибупрофена после 2–3 ч определяется диффузией активной фармацевтической субстанции из объема геля.

Таким образом, нами получены биосовместимые пленочные материалы на основе гидроколлоидной матрицы из смеси желатина, пектина и каппа-каррагинана, содержащие частицы МОКП MIL-100(Fe) с внедренной в его поры модельной активной фармацевтической субстанцией – Ибупрофеном. Оцененная в ходе модельных экспериментов в симулированных биологических условиях скорость высвобождения Ибупрофена из полученных пленок, которая оказалась заметно ниже наблюдавшейся в отсутствие МОКП, указывает на возможность применения композитных материалов на основе гидроколлоидов и МОКП с инкапсулированными гидрофобными активными фармацевтическими субстанциями в качестве лекарственной формы для медленного высвобождения лекарств.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ определяли с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abebe A., Akseli I., Sprockel O. et al. // *Int. J. Pharm.* 2014. V. 461. № 1. P. 549.
2. Roshan K., Keerthy H.S. // *Asian J. Pharm. Res. Dev.* 2021. V. 9. № 3. P. 66.
3. Markovic M.D., Panic V.V., Seslija S.I. et al. // *Polym. Eng. Sci.* 2020. V. 60. № 8. P. 2008.
4. Mathieu D., Linke J.-C., Wattel F. // *Handbook on Hyperbaric Medicine* / Ed. Mathieu D. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. P. 401.

5. Kadajji V.G., Betageri G. V. // *Polymers*. 2011. V. 3. № 4. P. 1972.
6. Zhao J., Wei F., Xu W. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 510. P. 145418.
7. Пак А.М., Захарченко Е.Н., Корлюков А.А. et al. // *Кооп. химия*. 2022. V. 48. № 4. P. 200.
8. Pak A.M., Zakharchenko E. N., Korlyukov A. A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 4. P. 195.
9. Kirchon A., Feng L., Drake H. F. et al. // *Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry*. 2018. V. 47. № 23. P. 8611.
10. Chen L., Zhang X., Cheng X. et al. // *Nanoscale Adv. RSC*. 2020. V. 2. № 7. P. 2628.
11. Shekhah O., Liu J., Fischer R. A. et al. // *Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry*. 2011. V. 40. № 2. P. 1081.
12. Gangu K.K., Maddila S., Mukkamala S. B. et al. // *Inorganica Chim. Acta*. 2016. V. 446. P. 61.
13. Quijia C.R., Lima C., Silva C. et al. // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2021. V. 61. P. 102217.
14. Canioni R., Roch-Marchal C., Sécheresse F. et al. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 4. P. 1226.
15. Zhong G., Liu D., Zhang J. // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 12. P. 7730.
16. Guesh K., Caiuby C.A.D., Mayoral Á. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 4. P. 1806.
17. Farris S., Schaich K. M., Liu L. et al. // *Food Hydrocoll.* 2011. V. 25. № 1. P. 61.

Delayed Drug Release Films Based on MIL-100(Fe) Metal-Organic Framework

A. M. Pak^{1,2}, T. N. Vol'khina³, Yu. V. Nelyubina^{1,2}, and V. V. Novikov^{2,*}

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Moscow, Russia

³Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*e-mail: novikov84@gmail.com

Biocompatible metal-organic framework MIL-100(Fe) was used as a container for a model hydrophobic active pharmaceutical ingredient, ibuprofen, in composite films based on gelatin, pectin, and kappacarrageenan. According to powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy data, the metal-organic framework retained the crystal structure and its particles were uniformly distributed throughout the hydrocolloid matrix. Testing of the obtained film materials under simulated biological conditions using chromatography – mass spectrometry analysis showed that they are applicable as a dosage form for slow release of active pharmaceutical ingredients.

Keywords: targeted delivery, active pharmaceutical ingredients, biocompatible materials, hydrocolloids, metal-organic frameworks, films

REFERENCES

1. Abebe A., Akseli I., Sprockel O. et al. // *Int. J. Pharm.* 2014. V. 461. № 1. P. 549.
2. Roshan K., Keerthy H.S. // *Asian J. Pharm. Res. Dev.* 2021. V. 9. № 3. P. 66.
3. Markovic M.D., Panic V.V., Seslija S.I. et al. // *Polym. Eng. Sci.* 2020. V. 60. № 8. P. 2008.
4. Mathieu D., Linke J.-C., Wattel F. // *Handbook on Hyperbaric Medicine* / Ed. Mathieu D. Dordrecht: 2021. V. 9. № 3. P. 66.

- Springer Netherlands, 2006. P. 401.
5. *Kadajji V.G., Betageri G. V.* // *Polymers*. 2011. V. 3. № 4. P. 1972.
 6. *Zhao J., Wei F., Xu W. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 510. P. 145418.
 7. *Pak A.M., Zakharchenko E. N., Korlyukov A. A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 4. P. 200.
 8. *Pak A.M., Zakharchenko E. N., Korlyukov A. A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 4. P. 195.
 9. *Kirchon A., Feng L., Drake H. F. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry. 2018. V. 47. № 23. P. 8611.
 10. *Chen L., Zhang X., Cheng X. et al.* // *Nanoscale Adv.* RSC. 2020. V. 2. № 7. P. 2628.
 11. *Shekhah O., Liu J., Fischer R. A. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry. 2011. V. 40. № 2. P. 1081.
 12. *Gangu K.K., Maddila S., Mukkamala S. B. et al.* // *Inorganica Chim. Acta*. 2016. V. 446. P. 61.
 13. *Quijia C.R., Lima C., Silva C. et al.* // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2021. V. 61. P. 102217.
 14. *Canioni R., Roch-Marchal C., Sécheresse F. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 4. P. 1226.
 15. *Zhong G., Liu D., Zhang J.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 12. P. 7730.
 16. *Guesh K., Caiuby C. A. D., Mayoral Á. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 4. P. 1806.
 17. *Farris S., Schaich K. M., Liu L. et al.* // *Food Hydrocoll.* 2011. V. 25. № 1. P. 61.

УДК 547.792,543.442.3,543.429.23,544.022.4

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 3-(2-МЕТИЛФЕНИЛ)-2-СЕЛЕНОКСО-2,3-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-4(1H)- ОНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С Cd(II)

© 2024 г. Р. К. Аскеров^{1,*}, Е. В. Чипинский², А. С. Перегудов³, В. К. Османов²,
Ж. В. Мацулевич², Г. Н. Борисова², В. Н. Хрусталева^{4,5}, О. Н. Смирнова⁶,
А. М. Маггеррамов¹, А. В. Борисов²

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

²Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
Нижегород, Россия

³Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁴Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

⁶Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижегород, Россия

*e-mail: rizvankam@bk.ru

Поступила в редакцию 28.05.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 21.07.2023 г.

Реакцией метилантранилата с 2-метилфенил-изо-селеноцианатом в кипящем абсолютном этаноле синтезировано новое соединение 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-он (HL). Свободный лиганд HL, являющийся селеном, предварительно был переведен в соответствующий селенолят натрия $[C_{15}H_{11}N_2OSeNa]$ (I), который затем без выделения использовался в реакции с хлоридом кадмия. Эта реакция привела к образованию комплекса $[Cd_2(\mu-L)_2(L)_2(C_2H_5OH)_2]$ (II). Строение соединений установлено методом РСА (CCDC № 2142342 (HL) и 2246014 (II)) и спектроскопией ЯМР (1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se). В кристалле молекулы HL образуют одномерные цепочки за счет контактов $H...O$ и $H...Se$ и чередуются в синдиотактическом порядке. Соединение II представляет собой центрсимметричный биядерный комплекс состава $[C_{64}H_{56}Cd_2N_8O_6Se_4]$. Атомы кадмия в комплексе II гексакоординированы двумя хелатными анионными лигандами L^- . Согласно результатам ЯМР-исследований, в растворе ДМСО- d_6 свободный лиганд HL имеет селеновое строение, а в кадмиевом комплексе II он находится в селенолятной форме, что согласуется с данными о кристаллической структуре соединений, полученными методом РСА.

Ключевые слова: 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-он, кристаллическая структура, биядерный комплекс кадмия(II), спектроскопия ЯМР 1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se

DOI: 10.31857/S0132344X24010049 EDN: OSNWSM

Гетероциклические тиолы и селенолы, содержащие атом азота рядом с группой C-SH или C-SeH, за счет таутомерии могут существовать как в тионовой или селеновой (а), так и в тиольной или селенольной форме (б) [1–10] (схема 1). Однако считается, что более устойчивой для ароматических гетероциклических соединений является тионовая или селеновая форма (а) [1]. Кроме того, в присутствии оснований они могут образовывать тиолят- или селенолят анионы (в). Обладая несколькими электронодонорными центрами, такие формы реагентов могут быть использованы в качестве полидентатных

лигандов в реакциях комплексообразования с различными металлами в целях получения разнообразных комплексов и супрамолекулярных структур.

Реакции гетероциклических тионов и тиолятов с солями металлов, приводящие к образованию различных координационных соединений, описаны в большом количестве работ [4–6, 9, 11–21]. Так, в работах [4–6, 9, 20, 21] нами были получены комплексы кадмия, в которых в качестве лигандов выступали замещенные в бензольное кольцо N-фенил-1,4-дегидро-5H-

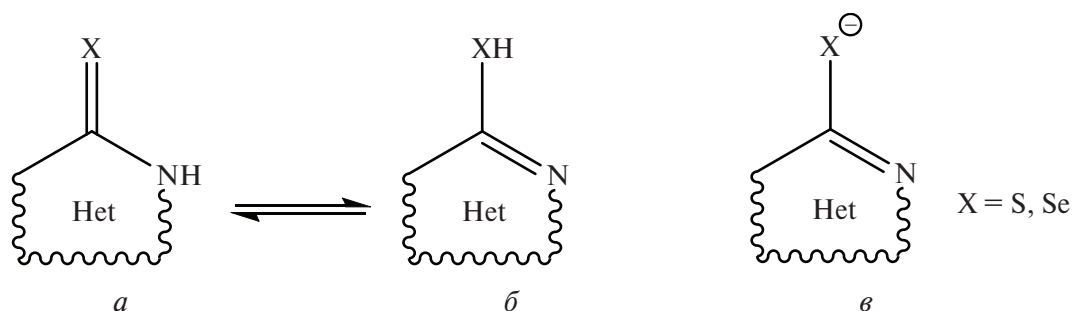


Схема 1. Таутомерные формы тионов и селенов.

тетразол-5-тионы и полученные на их основе тиоляты натрия. В отличие от тионов и тиолятов, гетероциклические селены, селенолы и селеноляты металлов для синтеза координационных соединений используются в значительно меньшей степени. Так, известен ряд работ, посвященных синтезу комплексов металлов (Hg, Pd, Ru, Au, Zn, Cu, Cd) с различными имидазол- и бензимидазолселонами [22–25]. В работах [26–28] описан синтез комплексов 2-селенопиридин-1-оксида с щелочными металлами, кадмием и никелем.

Меньшее количество примеров использования гетероциклических селенов в качестве лигандов обусловлено низкой стабильностью многих Se-содержащих соединений [29] и отсутствием доступных реагентов – прекурсоров.

Изоселеноцианаты известны как универсальные строительные блоки для получения различных селеносодержащих гетероциклических селеноорганических соединений [8, 10, 30, 31].

Ранее в статье [10] нами описан удобный синтез 2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолинонов реакцией метилантранилата с замещенными арилизоселеноцианатами.

В настоящей работе, являющейся продолжением наших исследований [4–6, 9, 20, 21, 28], изучено строение продукта реакции хлорида кадмия с натриевой солью лиганда 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-она (HL) – $[C_{15}H_{11}N_2OSeNa]$ (I). Сам лиганд HL синтезирован реакцией метилантранилата с 2-метилфенил-изоселе-

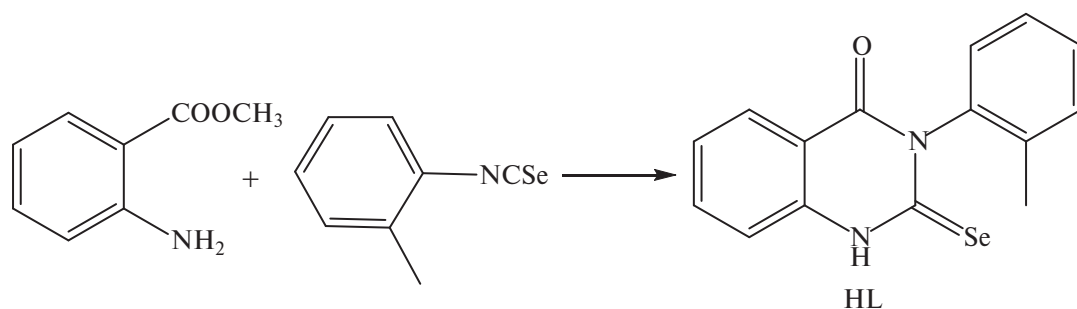


Схема 2.

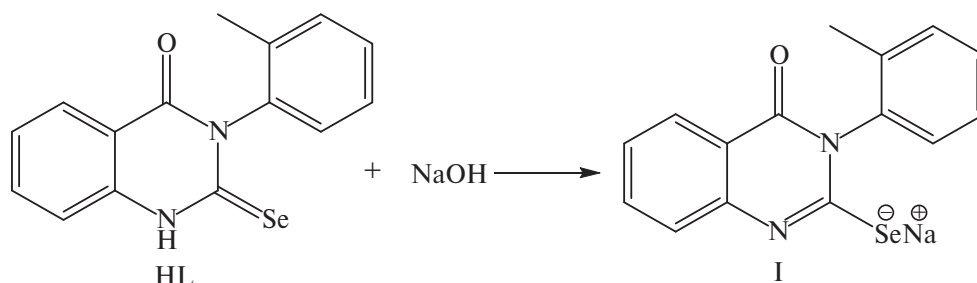
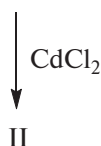


Схема 3.



ноцианатом в кипящем абсолютном этаноле [10] (схема 2).

Действием гидроксида натрия HL переводили в соответствующий селенолят $[C_{15}H_{11}N_2OSeNa]$ (I), который без выделения взаимодействовал с хлоридом кадмия, что привело к образованию комплекса $[Cd_2(\mu-L)_2(L)_2(C_2H_5OH)_2]$ (II) (схема 3).

Строение полученных соединений HL и II установлено методами РСА и спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилантранилат (Acros Organics, Бельгия) использовали без дополнительной очистки. Исходные реагенты NaOH, $CdCl_2$ имели квалификацию не ниже “х.ч”. Используемый в работе 2-метилфенилизоселеноцианат получали по методике [32] и дополнительно очищали перекристаллизацией в гексане при температуре $-20^\circ C$.

Синтез HL. К раствору метилантранилата (1.512 г, 10 ммоль) в 100 мл абсолютного этанола добавляли (1.961 г, 10 ммоль) 2-метилфенилизоселеноцианата в 20 мл абсолютного этанола и кипятили в течение 6 ч, затем охлаждали до $0^\circ C$. Выпавший из раствора осадок отделяли фильтрованием, промывали этанолом (2×25 мл) и сушили при $40^\circ C$. Выход HL — 1.702 г (54%). Светло-коричневые кристаллы, пригодные для РСА, получали перекристаллизацией из этанола. $T_{пл} = 210–211^\circ C$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3241, 1702, 1619, 1520, 1410, 1262, 1189, 753. Масс-спектр ЭРИ ВР: найдено, m/z : 317.0184; вычислено для $[C_{15}H_{12}N_2OSe+H]^+$: 317.0188.

Найдено, %:	C 57.35;	H 3.72;	N 8.78.
Для $C_{15}H_{12}N_2OSe$			
вычислено, %:	C 57.15;	H 3.84;	N 8.89.

Синтез комплекса II. К раствору селона HL (0.631 г, 2 ммоль) в 95%-ном этаноле (100 мл) при температуре $50^\circ C$ при перемешивании добавляли раствор гидроксида натрия (0.08 г, 2 ммоль) в 2 мл H_2O и затем добавляли раствор $CdCl_2$ (0.183 г, 1 ммоль) в 8 мл H_2O . Реакционную смесь выдерживали 24 ч при $20^\circ C$, а затем еще 48 ч при $0^\circ C$. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали охлажденным до $0^\circ C$ 95%-ным этанолом (25 мл), диэтиловым эфиром (2×25 мл)

и сушили при $60^\circ C$. Выход белых кристаллов — 0.293 г. Белые кристаллы. $T_{пл} = 255–257^\circ C$ (с разл.). Кристаллы для РСА использовали без дополнительной перекристаллизации.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3428, 1670, 1611, 1506, 1472, 1445, 1305, 1266, 1202, 959, 754.

Температуры плавления (разложения) определяли в вакуумированных запаянных капиллярах (приводятся без поправки). Элементный анализ соединения получали на приборе Vario EL cube. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в области $4000–400\ cm^{-1}$ (таблетки KBr; соотношение вещество: KBr равно 1 : 200). Спектры ЯМР для растворов HL и II в $DMSO-d_6$ регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AvanceTM500, оборудованном криодатчиком. Рабочая частота по ядрам 1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se равна 500.13, 125.77, 50.67 и 95.4 МГц соответственно. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР выполняли с применением 2D-корреляционных экспериментов — COSY(1H , 1H), HSQC(1H , ^{13}C), HMBC(1H , ^{13}C) и HMBC(1H , ^{15}N). При этом использовали стандартные импульсные последовательности из Брукеровской библиотеки данных. Химические сдвиги определены: в спектрах ЯМР 1H — с использованием остаточного сигнала $DMSO-d_6$ (2.50 м.д.), в спектрах ЯМР ^{13}C — относительно сигнала $DMSO-d_6$ (40.00 м.д.), в спектрах ЯМР ^{15}N — относительно жидкого аммиака, в спектрах ЯМР ^{77}Se — относительно Me_2Se . Масс-спектр ИЭР ВР соединения HL регистрировали на приборе Bruker micrOTOF II. Измерения выполняли на положительных ионах (напряжение на капилляре — 4500 В). Диапазон сканирования m/z 50–3000, калибровка — внутренняя (Agilent Tuning Mix, Agilent), приведены значения m/z для наиболее интенсивного пика изотопного кластера. Вещество в виде раствора в ацетонитриле вводили с помощью шприца, скорость потока — 5 мкл/мин. Газ-распылитель — азот (4 л/мин), температура интерфейса — $180^\circ C$.

РСА соединений HL и II проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенном двумерным детектором HyPix600HE (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54184\ \text{\AA}$, $T = 100\ K$, каппа-геометрия, ω -сканирование). Обработка экспериментальных данных и учет поглощения рентгеновского излучения выполнены с использованием программы CrysAlisPro [33]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводород-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для структур HL и II

Параметр	Значение	
	HL	II
Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ OSe	C ₆₄ H ₅₆ N ₈ O ₆ Se ₄ Cd ₂
<i>M</i>	315.23	1573.83
Температура, К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.17 × 0.04 × 0.03	0.26 × 0.22 × 0.15
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	18.80286(19)	10.7130(4)
<i>b</i> , Å	13.36157(11)	12.6510(6)
<i>c</i> , Å	10.51280(9)	13.0832(5)
α , град	90	67.157(4)
β , град	96.8825(9)	67.786(4)
γ , град	90	80.560(3)
<i>V</i> , Å ³	2622.17(4)	1512.51(12)
<i>Z</i>	8	1
ρ (выч.), г/см ³	1.597	1.728
μ , мм ⁻¹	3.816	8.859
<i>F</i> (000)	1264	776
Область сбора данных по θ , град	79.641	78
Измерено отражений	30554	27907
Независимых отражений	5654	6195
Число уточняемых параметров	351	346
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0336	0.0861
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0887	0.2011
GOOF	1.039	1.063
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.555, 0.808	0.236, 1.000
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$), e Å ⁻³	−0.859/1.089	−2.842 / 2.922

ных атомов. Атом водорода аминогруппы в HL выявлен объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнен изотропно с фиксированными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$). Положение остальных атомов водорода в HL и II рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения ($1.5U_{\text{изо}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{изо}}(\text{C})$ для всех остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [34]. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2142342 (HL) и 2246014 (II)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для гетероциклических тиолов и селенолов более устойчивой формой является тионовая или селеновая. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ⁷⁷Se соединения HL, снятого в DMSO-d₆, содержат только один набор индикаторных сигна-

лов, в том числе имеется несколько уширенный синглет в области 14.38 м.д., который отвечает сигналу NH-группы селона с интегральной интенсивностью, равной 1. Строение соединения подтверждается результатами РСА.

Соединение HL кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P*2₁/*c*, с двумя кристаллографически независимыми молекулами А и В. Молекулы А и В являются конформерами относительно взаимного расположения двух плоских фрагментов – центрального бицикла и *o*-метилфенильного заместителя и имеют близкое строение (рис. 1).

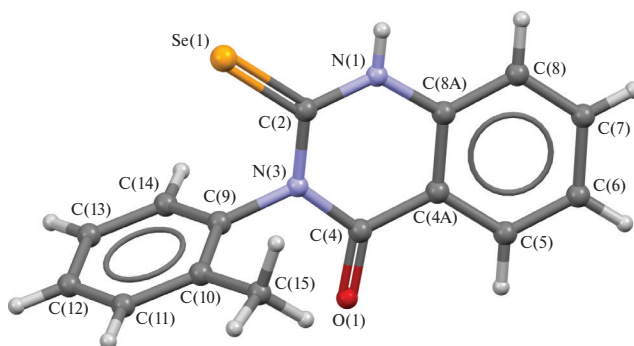


Рис. 1. Молекулярное строение соединения HL.

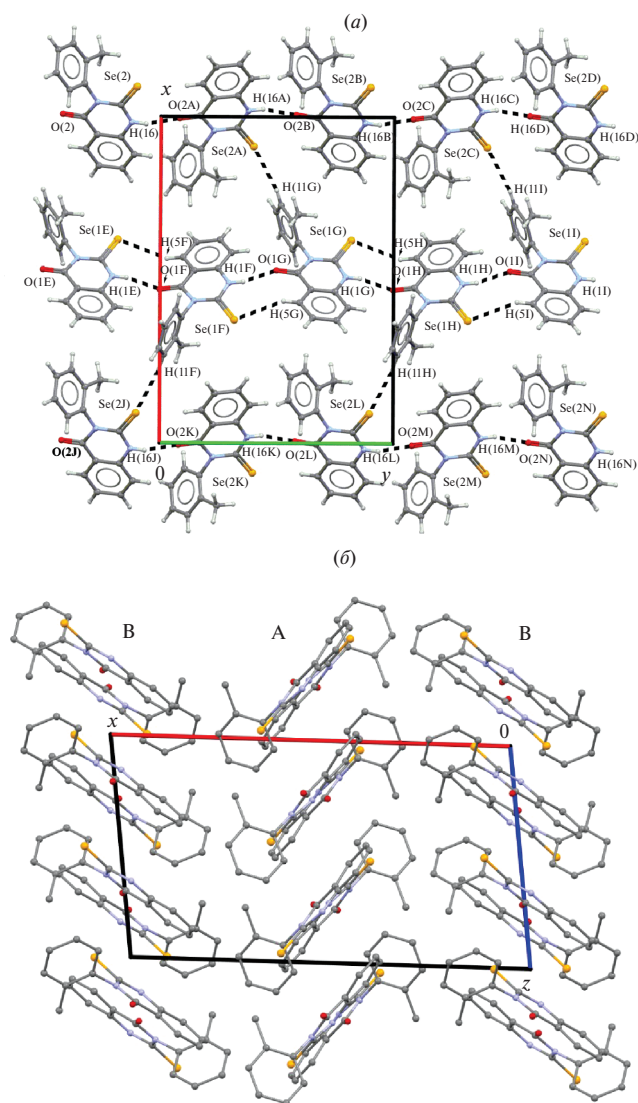


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения HL: в проекции xOy (а) и xOz (б). (а – штриховыми линиями указаны контакты H...O и H...Se, молекулы конформеров обозначены буквами А и В; б – для наглядности атомы водорода удалены).

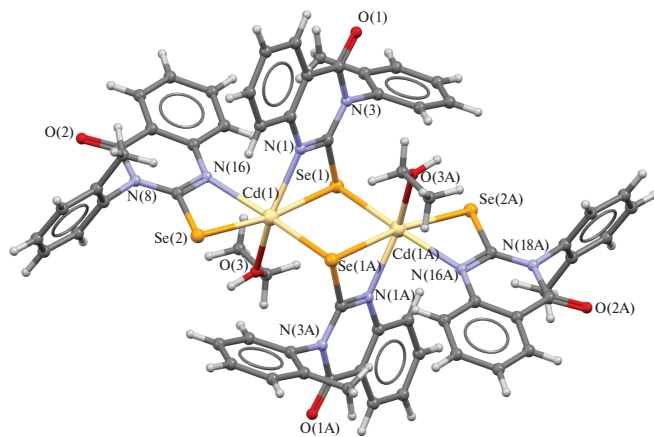


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса II.

Соединение HL состоит из почти плоского дигидрохиназолинового фрагмента (N(1) C(2) N(3)/C(4)—C(8)) (среднее отклонение атомов от плоскости составляет $0.0375 \text{ \AA}$). Молекула HL скручивается вокруг связи N(3)—C(9) с двугранным углом $79.35^\circ(7)$ для молекулы А и $103.36(7)^\circ$ — для молекулы В между бициклической дигидрохиназолиновой системой (N(1) C(2) N(3)/C(4)—C(8)) и замещенным фенильным кольцом (C(9)—C(14)). Длины связей C(2) = Se(1) и C(4) = O(1) равны $1.824(2)$ и $1.225(3) \text{ \AA}$ в молекуле А и $1.828(2)$ и $1.217(3) \text{ \AA}$ — в молекуле В и практически совпадают с длинами соответствующих двойных связей в других 2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолинах, описанных в [10].

В кристалле две кристаллографически независимые молекулы А и В соединения HL образуют одномерные цепочки вдоль оси b посредством водородных связей между атомами H(16)...O(2A) ($2.45 \text{ \AA}$), H(1E)...O(1F) ($2.04 \text{ \AA}$) и H(5F)...Se(1E) ($3.015(3) \text{ \AA}$) соответственно (рис. 2, а). Молекулы в цепочках чередуются в синдиотактическом порядке. Между цепочками обнаружены межмолекулярные контакты Se(2A)...H(11G) длиной $2.84 \text{ \AA}$, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Se и H ($3.15 \text{ \AA}$) [35].

Перпендикулярно направлению одномерных цепочек в кристалле HL наблюдается упаковочный мотив типа елочного паркета (рис. 2, б). Цепочки молекул А и В укладываются параллельными рядами вдоль оси c . Плоскости молекулярных цепочек между соседними рядами ориентированы под углом 80.6° . Отметим, что гетероциклические фрагменты молекул А в цепочках располагаются практически в одной плоскости, в то время как аналогичные гетероциклы молекул В смещены друг от друга на расстояние $\sim 1 \text{ \AA}$.

Молекулярное строение комплекса $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L})_2(\text{L})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ (II) показано на (рис. 3). Соединение II представляет собой centrosymmetричный биядерный комплекс с внутримолекулярным расстоянием между атомами Cd...Cd $4.0083(7) \text{ \AA}$. Атомы кадмия в комплексе II гексакоординированы двумя анионными лигандами L^- , которые выполняют разную роль. Один из лигандов является (N, Se)-хелатным терминальным, тогда как другой является (N, Se)-хелатным μ^2 -мостиковым через атом селена. Координационная сфера металла достраивается до октаэдрической атомом кислорода терминальной молекулы этанола. Таким образом, ион металла имеет

искаженное октаэдрическое окружение $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{O}]$ с малыми значениями валентных углов в четырехчленных хелатных кольцах, ответственных за искажение идеальной геометрии. Атомы Se(1, 1A, 2) и N(16) находятся в основании октаэдра, атомы N(1) и O(3) занимают аксиальные позиции, угол N(1) Cd(1) O(3) равен $148.6(3)^\circ$. Сумма валентных углов между экваториальными заместителями составляет 359.89° . Двугранный угол между хелатирующими плоскими дигидрохинозалиновыми фрагментами L^- при атомах Cd (II) равен 65.34° . Расстояния Cd – Se(2, 1, 1A) находятся в интервале $2.708(1)–2.892(1)$ Å при среднем расстоянии $2.803(3)$ Å. Длины связей Cd – N(1, 16) и Cd – O(3) равны $2.375(7)$, $2.441(6)$ и $2.335(6)$ Å соответственно. Угол поворота фенильных фрагментов к плоскости дигидрохинозалиновых циклов в комплексе II составляет $83.5(3)^\circ$ и $101.0(2)^\circ$ соответственно.

В отличие от свободного лиганда HL, который является селеном, в комплексе II координированный лиганд L^- находится в селенолятной форме. Расстояние C(2)—Se(1) и C(17)—Se(2) хелатирующих лигандов L^- в комплексе II составляет $1.910(8)$ и $1.899(9)$ Å, что соответствует одинарному характеру связи [35].

В кристалле молекулы комплекса II образуют одномерные молекулярные цепочки вдоль кристаллографической оси *a* посредством водородных связей H(3)...O(1B) ($1.884(6)$ Å) (рис. 4). Между соседними параллельными цепочками вдоль оси *a* наблюдается параллельная укладка дигидрохинозалиновых фрагментов цепей, распространяющихся по диагонали *b*0с. Кратчайшие расстояния C...C наблюдаются между атомами углерода C(19A)...C(21F) ($3.36(1)$ Å) и указывают на наличие $\pi\cdots\pi$ -стэкинговых взаимодействий. Расстояние между центрами плоских фрагментов при этом составляет $3.351(7)$ Å, что укладывается в геометрические критерии наличия указанных $\pi\cdots\pi$ -стэкинг-взаимодействий [36].

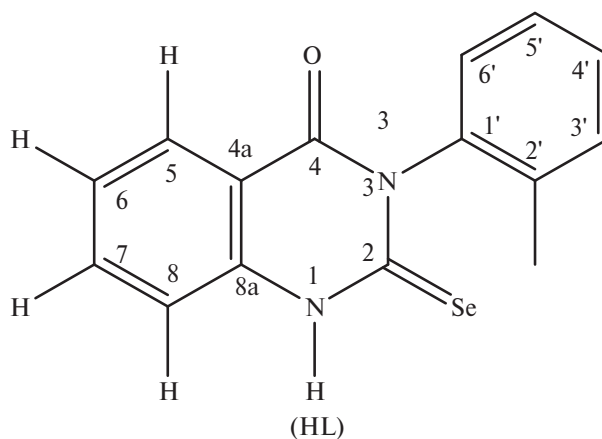
Строение полученных соединений HL и II изучено методом ЯМР-спектроскопии. Данные спектров ЯМР лиганда HL при 25°C и комплекса II при 70°C приведены в табл. 2.

При сравнении полученных спектральных параметров лиганда HL и комплекса II установлено:

- при температуре 25°C в спектре ЯМР ^1H комплекса II сигналы протонов в положениях 7 и 8 сильно уширены и не имеют тонкой структу-

ры (рис. 5, *a*). При повышении температуры до 70°C эти сигналы сужаются и превращаются в ожидаемые триплет и дублет (рис. 5, *б*), как это наблюдается в исходном лиганде при комнатной температуре (рис. 6). Сигналы протонов в положениях 7 и 8 при повышении температуры претерпевают заметный сильный сдвиг (~ 0.2 м.д.) по сравнению с сигналами других ароматических протонов;

- изменения в химических сдвигах (ХС) ядер ^{13}C ($\sim 7–8$ м.д.), соответствующие увеличению их экранирования при переходе от лиганда HL (рис. 7) к комплексу II (рис. 8, *a*), наиболее заметно выражены для положений 2, 8а и 8. Сигналы ядер ^{13}C в этих положениях заметно уширены (см. рис. 8, *a*), причем повышение температуры до 70°C приводит к их сужению (рис. 8, *б*);
- сигнал ^{77}Se в лиганде HL достаточно узкий (ширина на полувысоте 8 Гц) с ХС = 442.5 м.д., что характерно для селеновой формы хинозалинона [1]. В то же время в комплексе II сигнал ^{77}Se сильно уширен (ширина сигнала на полувысоте составляет 210 Гц) и смещен в сильное поле примерно на 130 м.д. (ХС равен 311.6 м.д.). При повышении температуры до 70°C этот сигнал заметно сужается до 102 Гц и незначительно смещается в сильное поле (309.0 м.д.) (рис. 9);
- ХС ядер ^{15}N определены с помощью двумерных корреляционных спектров НМВС ($^1\text{H}-^{15}\text{N}$). В спектре лиганда HL при комнатной температуре (рис. 10) содержатся корреляционные сигналы с дублетом Н(8), что соответствует ядру ^{15}N в положении 1 с ХС 157 м.д., а также с дублетом Н(3'), что соответствует ядру ^{15}N в положении 3 с ХС 192 м.д. Наличие корреляционных сигналов с дублетом Н(4а), что соответствует ядру ^{15}N в положении 4 с ХС 157 м.д., и с дублетом Н(2'), что соответствует ядру ^{15}N в положении 2 с ХС 192 м.д.



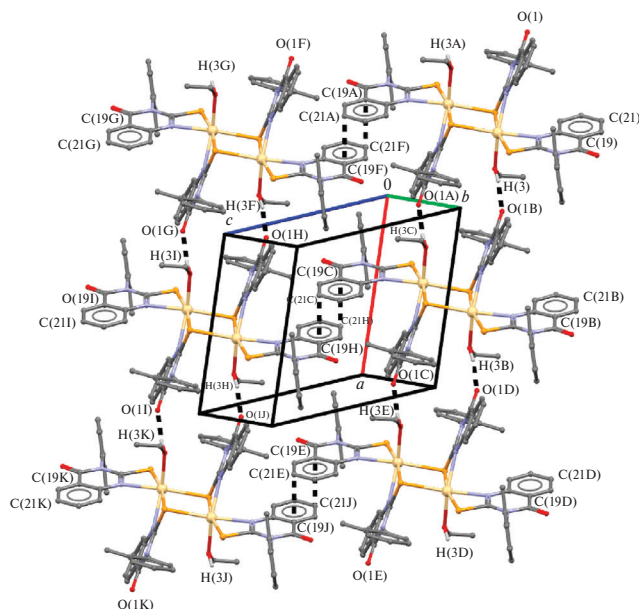


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II (штриховыми линиями показаны контакты Н...О и С...С; для наглядности атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не приведены).

ляции через четыре связи, а не через три связи с Н(6') обусловлено их W-образной геометрией. Кроме того, в этом спектре обнаруживается дублетный сигнал, соответствующий прямой корреляции NH(1), а также корреляции через три связи с N(3).

Спектр комплекса II при 70°C (рис. 11), так же как и исходный лиганд HL, обнаруживает два корреляционных пика между двумя дублетами Н(8) при 7.43 м.д. и Н(3') при 7.16 м.д. Определенные из этих спектров ХС $^{15}\text{N}(1)$ и $^{15}\text{N}(3)$ равны 235 и 189 м.д. соответственно.

Сопоставление ХС ^{15}N в лиганде HL и комплексе II показывает, что в II экранирование ядер ^{15}N (3) слабо увеличивается (~3 м.д.), тогда как ядра $^{15}\text{N}(1)$ сильно дезэкранируются (~80 м.д.). Это обусловлено тем, что лиганд HL существует в селеновой таутомерной форме (а), тогда как в комплексе II лиганд L⁻ имеет селенолятное строение (в) (см. схему 1).

Таблица 2. Данные спектров ЯМР лиганда HL и комплекса II^{а)}

Номер атома в лиганде	Лиганд HL				Комплекс II			
	^1H	^{13}C	^{77}Se	^{15}N	^1H	^{13}C	^{77}Se	^{15}N
1	13.43 уш.с.			156				235
2		175.70 ^{б)}	442.5			168.06	311.6	
3				192				189
4		160.84				160.64		
4a		116.88				119.43		
5	7.99 д.д. (7.8; 1.3 Гц)	129.05			7.96 д.д.	127.09		
6	7.43 т.д. (7.5; 1.2 Гц)	126.60			д)	124.60		
7	7.81 т.д. (7.7; 1.2 Гц)	136.41			7.56 т.	134.73		
8	7.60 д. (8.2 Гц)	116.61			7.43 д.	124.08		
8a		140.51				148.15		
1'		135.55				135.55		
2'		140.08				141.48		
CH ₃	2.08	17.57			2.07	17.63		
3'	7.20 д. (7.7 Гц)	130.96			7.18 д.	129.14		
4'	в)	г)			д)	е)		
5'	в)	г)			д)	е)		
6'	в)	г)			д)	е)		

^{а)} Согласно данным РСА, в координационной сфере кадмия, помимо трех молекул лиганда, находится одна молекула этанола. Соответственно в спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C комплекса содержатся сигналы этилового спирта, интегральная интенсивность которых соответствует отношению лигандов к молекуле этанола 3 : 1 (рис. 5 и 8 помечены звездочками на спектрах);

^{б)} $J(^{13}\text{C}, ^{77}\text{Se}) = 224.2$ Гц;

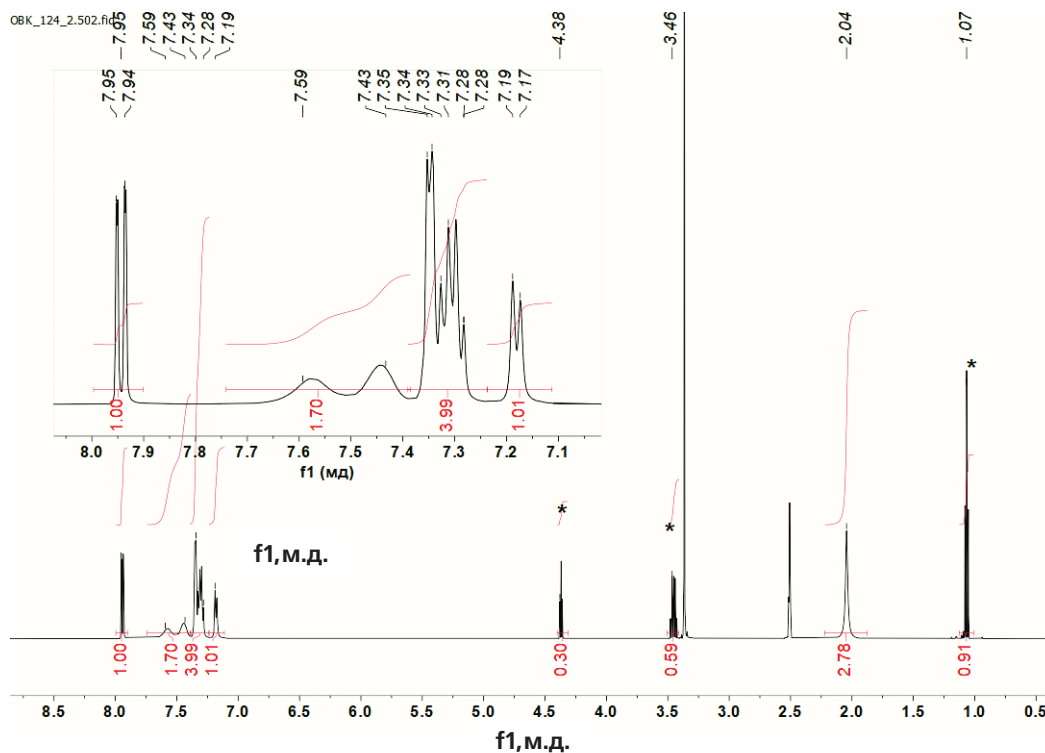
^{в)} Мультиплет от 7.28 до 7.34 м.д.

^{г)} Сигналы при 127.28, 128.03, 129.44.

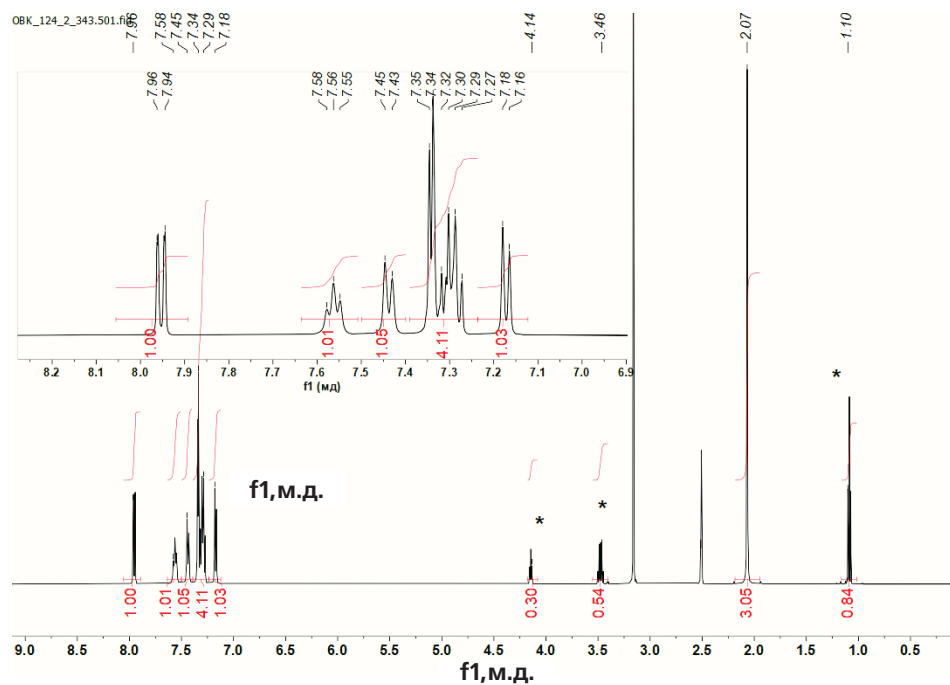
^{д)} Мультиплет от 7.27 до 7.35 м.д.

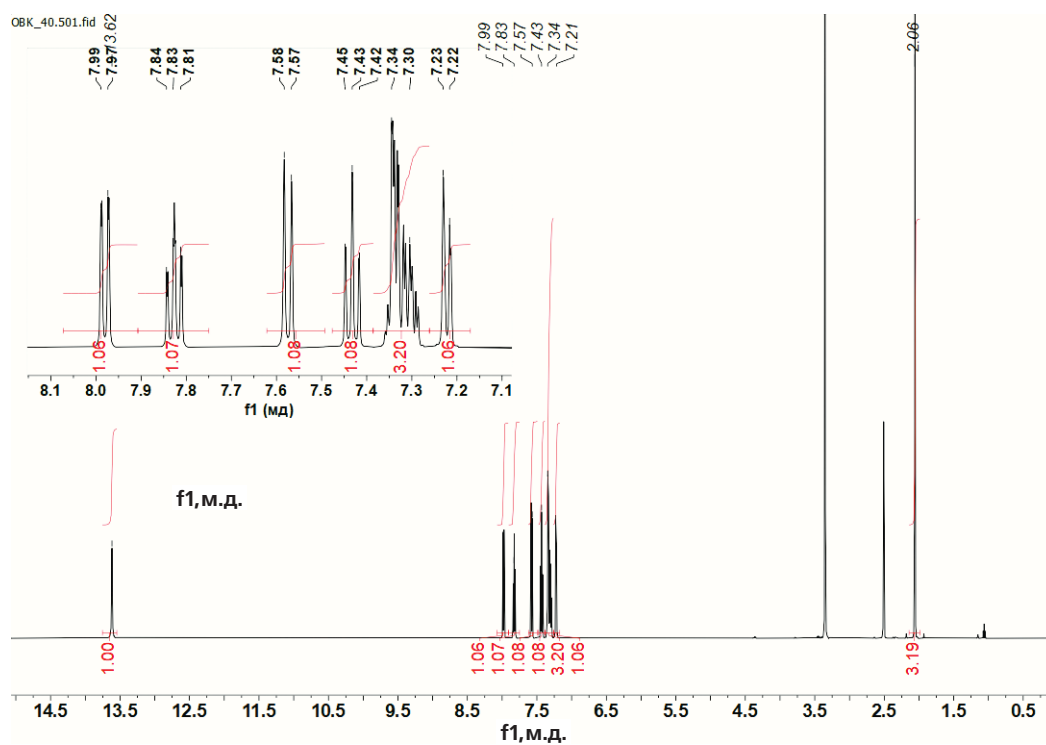
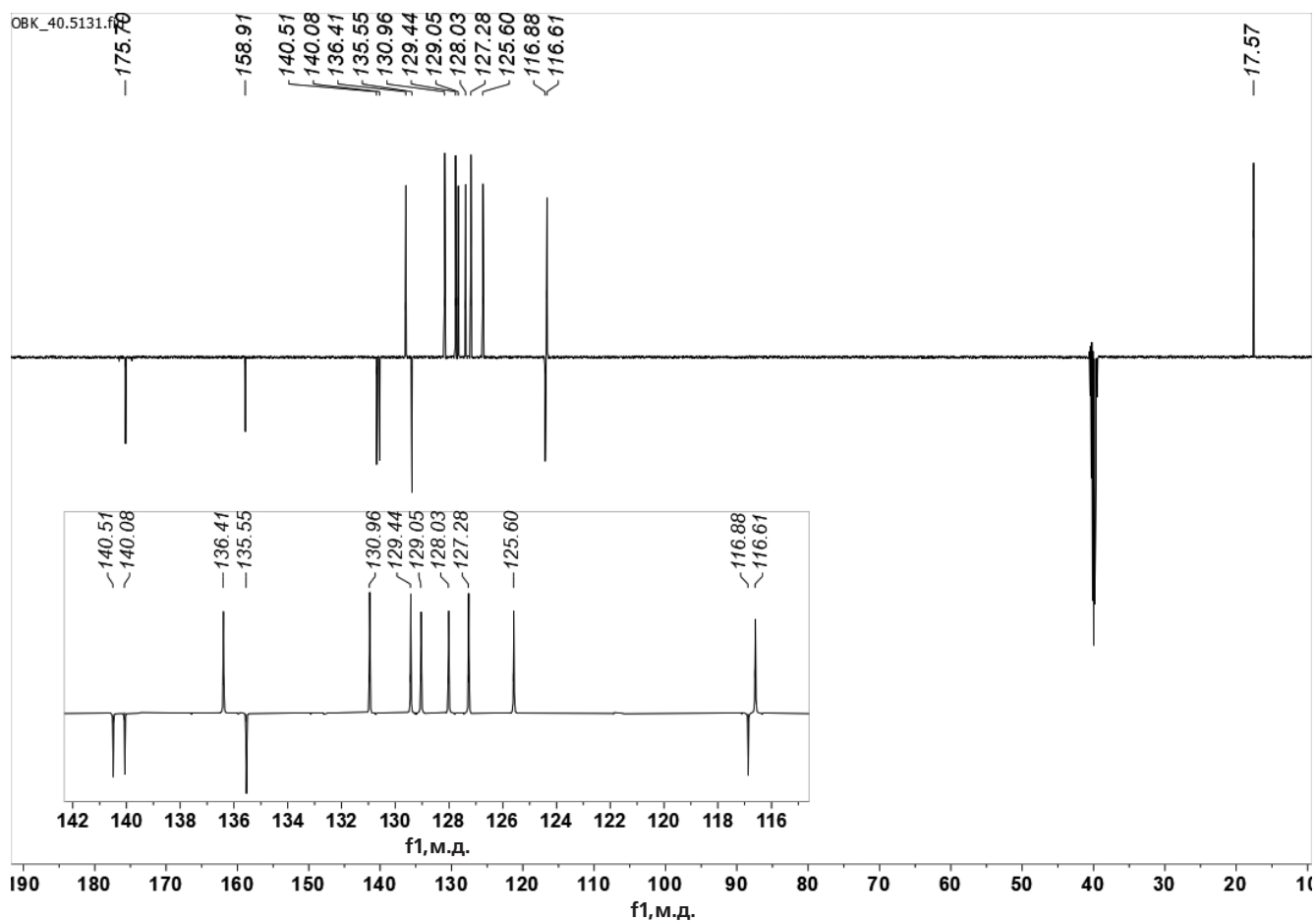
^{е)} Сигналы при 127.09, 128.97, 130.95.

а



б


 Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H комплекса II при 25 (а) и 70°C (б).

Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H лиганда HL при 25°C.Рис. 7. Спектр ЯМР ^{13}C лиганда HL при 25°C, записанный в режиме JMODECHO.

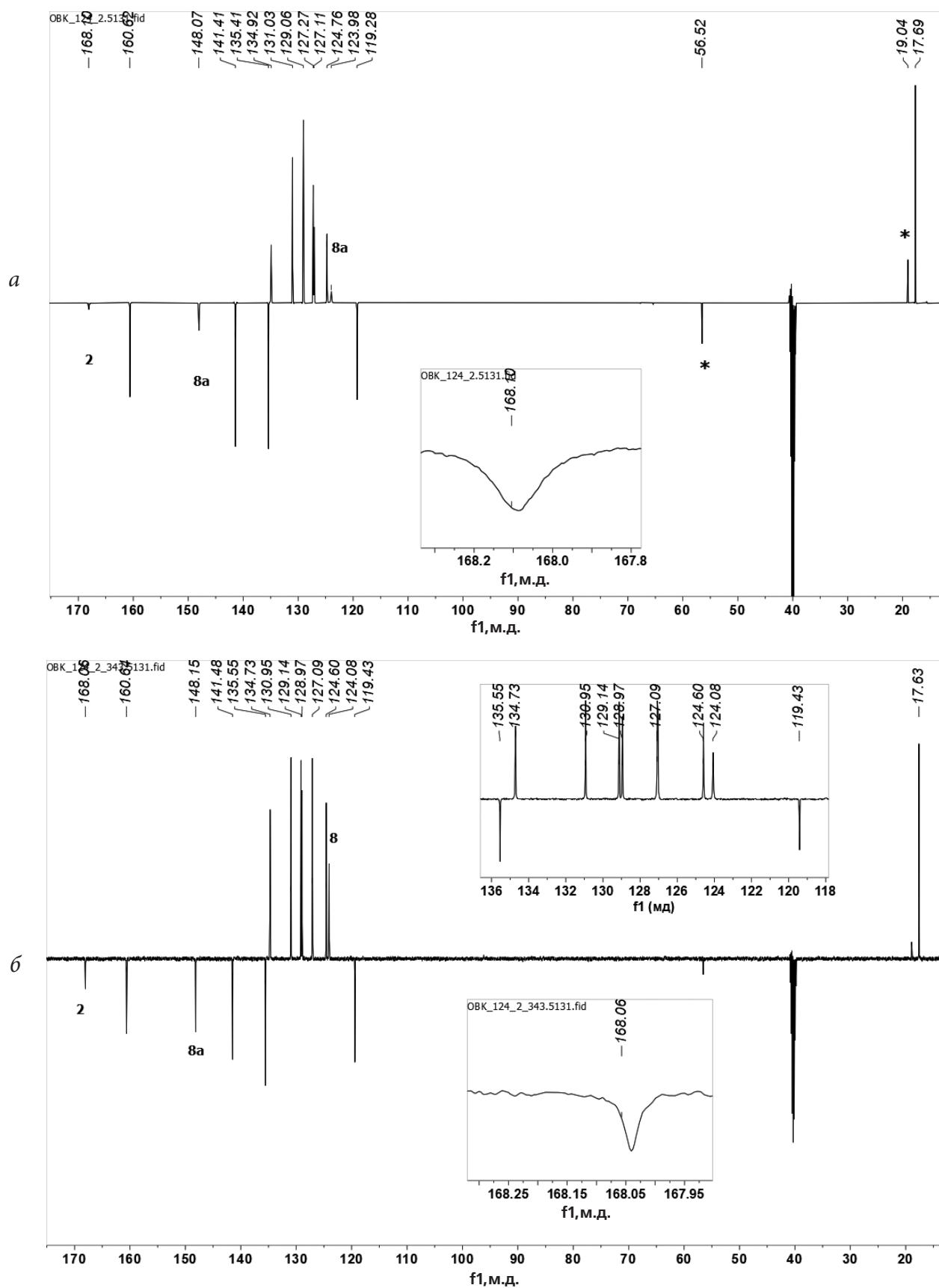


Рис. 8. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса II при 25°C (*a*) и 70°C (*б*), записанные в режиме JMODECHO (*a* – цифрами отмечены уширенные сигналы, звездочками – сигналы этанола; *б* – цифрами отмечены сузившиеся сигналы).

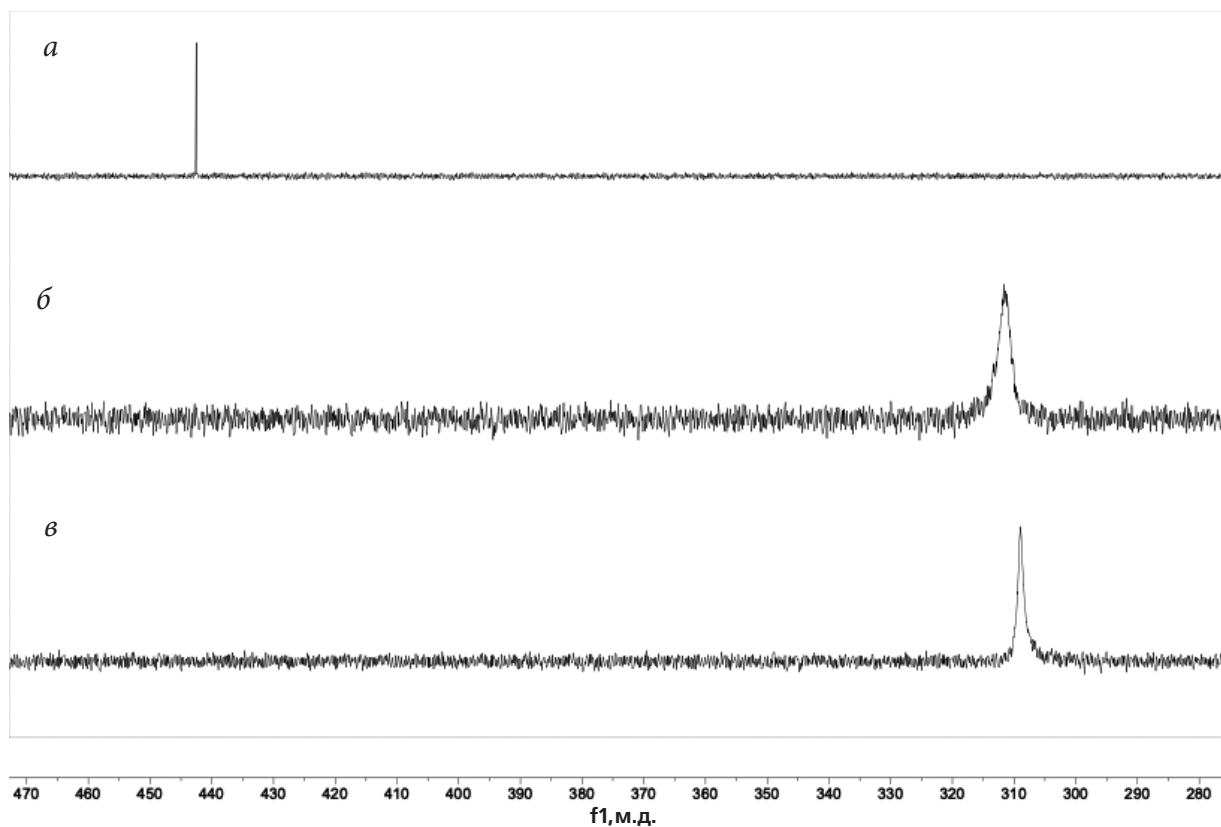


Рис. 9. Спектры ЯМР ^{77}Se : лиганда HL (а); комплекса II – при температуре 25°C (б); комплекса II – при температуре 70°C (в).

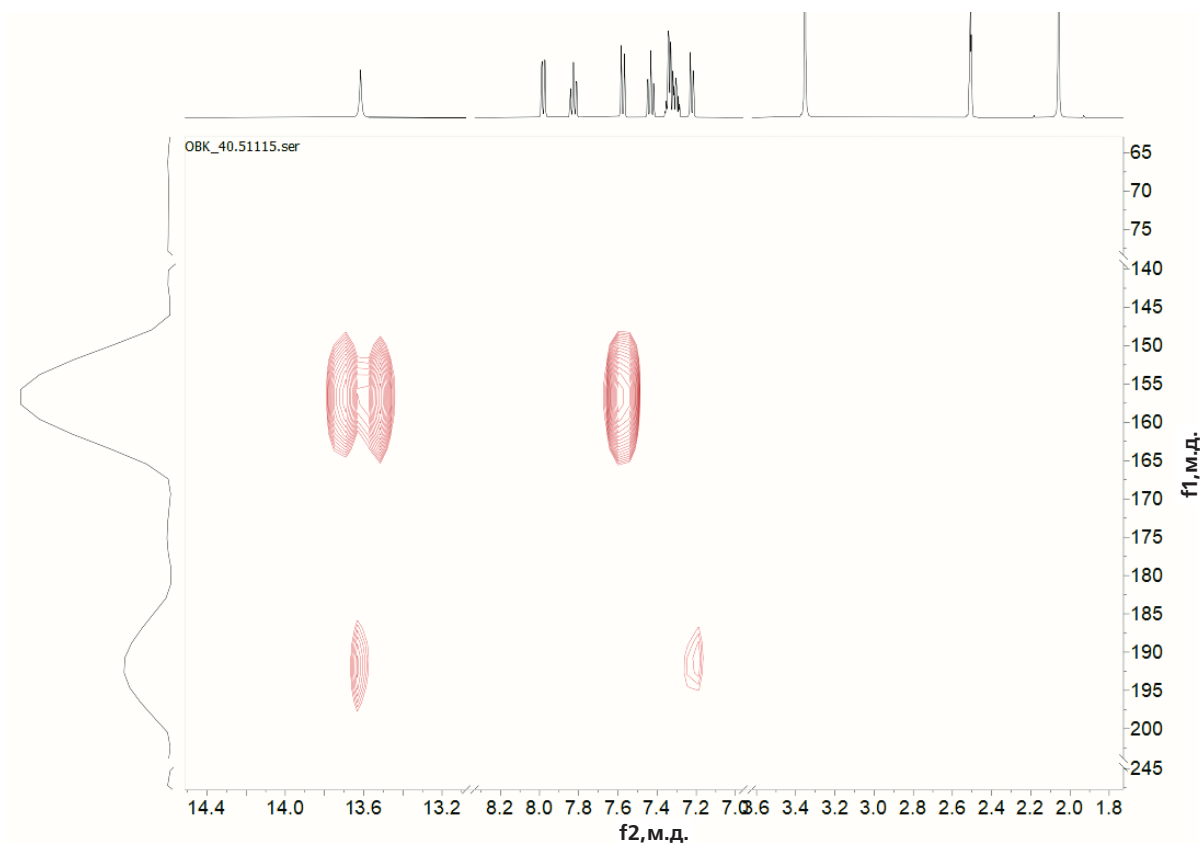


Рис. 10. HMQC (^1H , ^{15}N) спектр лиганда HL при 25°C.

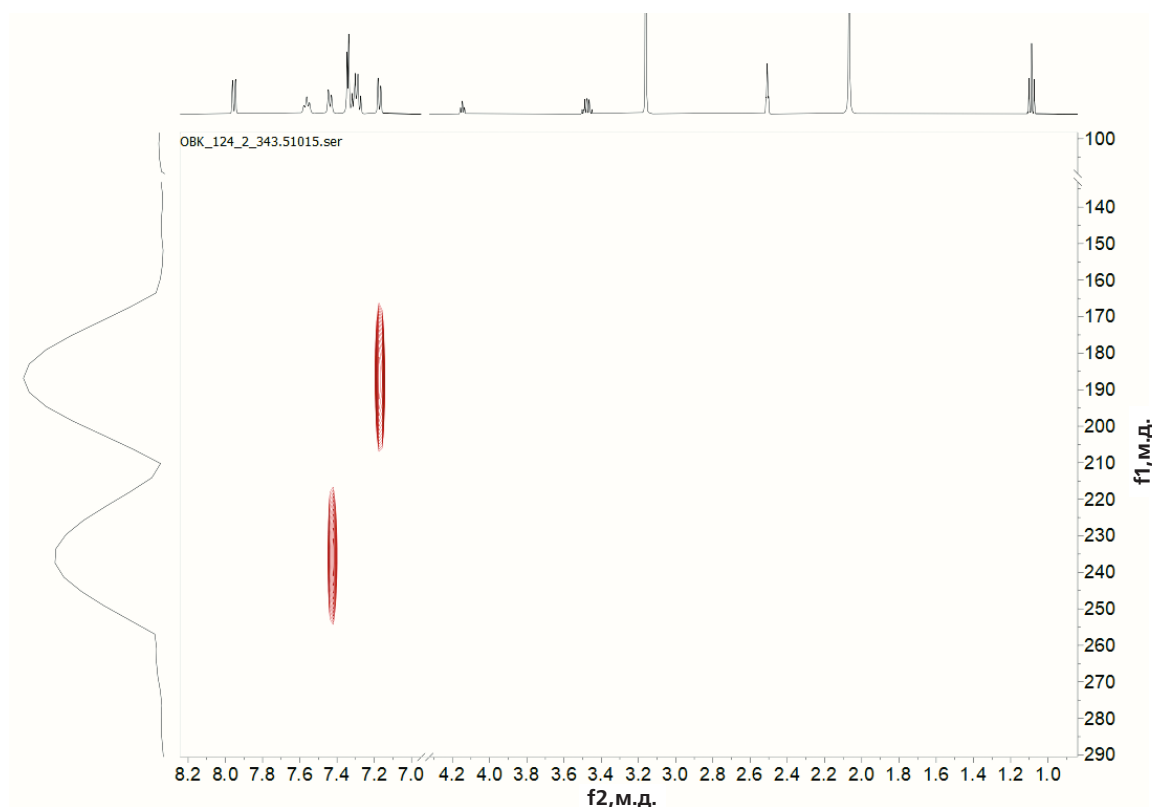


Рис. 11. HMBC (^1H , ^{15}N) спектр комплекса II при 70°C.

Наблюдаемая для комплекса II температурная зависимость спектров ЯМР ядер различного типа, наиболее четко проявляющаяся в спектрах ПМР (см. рис. 5, а и рис. 5, б), может быть вызвана несколькими причинами. Согласно данным РСА, комплекс II имеет структуру тетрагональной бипирамиды, в которой центральный атом металла координирован с тремя хиназалиноновыми лигандами. При этом два лиганда, помимо связи Se — Cd, имеют координационные связи с атомом N(1), тогда как третий лиганд имеет только связь Se — Cd. Одна из возможных причин динамического поведения в растворе, в принципе, может быть связана с перекоординацией этих лигандов в результате их обмена по связям Se — Cd. Другое возможное объяснение этого поведения — наличие таутомерии селон-селенольного типа. Температурная зависимость спектров также может быть связана с существованием затрудненных конформационных переходов в комплексе, которые ускоряются при повышении температуры и приводят к усреднению экранирования в случае Н(7) и Н(8). Это может проявляться также в сужении сигналов ядер ^{13}C в положениях 7, 8, 8а и 2 (см. рис. 8, б), а, кроме того, сигнала

ядра ^{77}Se (рис. 9). Дальнейшие исследования температурной зависимости спектров ЯМР комплексов Cd(II) с 2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолиноновыми лигандами, содержащими различные заместители в фенильном кольце [10] в различных растворителях, могут позволить установить природу указанного динамического процесса.

Таким образом, в работе синтезированы и охарактеризованы методами РСА и спектроскопии ЯМР два новых селенорганических соединения — 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1*H*)-он (HL) и его комплекс с кадмием II. Методом РСА установлено, что лиганд HL по строению представляет собой селон. Это соединение содержит в своей молекуле несколько электронодонорных центров и в комплексе II с кадмием проявляет себя как би- и тридентатный лиганд, выполняющий хелато-мостиковую функцию. В кристаллах молекулы соединений HL и II за счет межмолекулярных Se...N и O...N связей образуют одномерные молекулярные цепочки.

Из анализа спектров ЯМР лиганда HL и кадмиевого комплекса II следует, что в растворе

в ДМСО- d_6 лиганд HL существует в селеновой форме, а в комплексе II лиганд L находится в основном в селенолятной форме. Это согласуется с данными об их кристаллической структуре, полученными в результате РСА. Исследование температурной зависимости спектров ЯМР комплекса II свидетельствует о наличии в его растворе в ДМСО- d_6 динамического процесса, детальный механизм которого планируется исследовать в дальнейшем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (междисциплинарные проекты 20-62-47038 и 20-63-47107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shtefan E.D., Vvedenskii V.Y. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 307. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04ABEH000212>
2. Akkurt M., Ozturk S., Servi S. et al. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. 1507. <https://doi.org/10.1107/S1600536804019099>
3. Buzykin B.I., Mironova E.V., Gubaidullin A.T. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 4. P. 634. <https://doi.org/10.1134/S107036320804021X>
4. Аскеров Р.К., Магерамов А.М., Османов В.К. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 7. С. 1717. <https://doi.org/10.26902/JSC20180719>
5. Askerov R.K., Magerramov A.M., Osmanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 112. <https://doi.org/10.1134/S1070328419020039>
6. Askerov R.K., Magerramov A.M., Osmanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 668. <https://doi.org/10.1134/S1070328419070017>
7. Rizvan K.A., Maharramov A.M., Khalilov A.N. et al. // Acta Crystallogr. E. 2020. P. 1007. <https://doi.org/10.1107/S2056989020007033>
8. Osmanov V.K., Chipinski E.V., Askerov R.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1134/S1070328421010048>
9. Askerov R.K., Osmanov V.K., Kovaleva O.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 741. <https://doi.org/10.1134/S1070328421110014>
10. Osmanov V.K., Chipinsky E.V., Khrustalev V.N. // Molecules. 2022. V. 27. P. 5799. <https://doi.org/10.3390/molecules27185799>
11. Song J.-F., Wang J., Li Si-Z. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 1.
12. Hernandez-Arganis M., Moya-Cabrera M., Jancik V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 475. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.062>
13. Hernandez-Arganis M., Toscano R.A., Moya-Cabrera M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1627. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400183>
14. Muhammad I., Andreas M., Neumann B. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 39. P. 14737. <https://doi.org/10.1039/C4DT01931H>
15. Li Y., Wang C.Q., Bian H.D. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 20. P. 3665.
16. Ilie A., Rat C.I., Scheutzw S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2675. <https://doi.org/10.1021/ic102595d>
17. Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.021>
18. Bharty M.K., Dani R.K., Kushawaha S.K. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.05.045>
19. Taheriha M., Ghadermazi M., Amani V. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1107. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.012>
20. Askerov R.K., Youness El Bakri, Osmanov V.K. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 231. P. 111791. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111791>
21. Askerov R.K., Ashfaq M., Chipinsky E.V. et al. // Results Chem. 2022. V. 4. 100600. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100600>
22. Yadav S., Deka R., Singh H.B. // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 65. <https://doi.org/10.1246/cl.180748>
23. Yadav S., Singh H.B., Butcher R.J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 23. P. 2968. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700218>
24. Karri R., Chalana A., Kumar B. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 55. P. 12810. <https://doi.org/10.1002/chem.201902578>
25. Isab A.A., Wazeer M.I.M., Fettouhi M. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2629. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.03.022>
26. Henderson R., Rothgery E.F., Schroeder H.A. Patent U.S. № 4496559. 1985.
27. Patent CN. 104447532A. 2015.
28. Askerov R.K., Magerramov A.M., Matsulevich Z.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 320. <https://doi.org/10.1134/S1070328419030011>
29. Ninomiya M., Garud D.R., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 296. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.07.009>
30. Garud D.R., Koketsu M., Ishihara H. et al. // Molecules. 2007. V. 2. P. 504. <https://doi.org/10.3390/12030504>
31. Heimgartner H., Zhou Y., Plamen K. et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Relat. Elem. 2008. V. 183. P. 840. <https://doi.org/10.1080/10426500801898135>
32. Zakrzewski J., Huras B., Kiełczewska A. // Synthesis.

2016. V. 48. P. 85.
<https://doi.org/10.1055/s-0035-1560481>
33. CrysAlisPro. Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
34. Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
35. Бацанов С. С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 12. С. 3015.
36. Christoph J. // *Dalton Trans.* 2000. P. 3885. <https://doi.org/10.1039/B003010O>.

3-(2-Methylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one and Its Complex with Cd(II):

Synthesis and Molecular and Crystal Structures

R. K. Askerov^{1, *}, E. V. Chipinskii², A. S. Peregodov³, V. K. Osmanov², Zh. V. Matsulevich²,
G. N. Borisova², V. N. Khrustalev^{4, 5}, O. N. Smirnova⁶, A. M. Magerramov¹, and A. V. Borisov²

¹Baku State University, Baku, Azerbaijan

²Nizhni Novgorod State Technical University, Nizhni Novgorod, Russia

³Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

⁵Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁶National Research State University, Nizhni Novgorod, Russia

*e-mail: rizvankam@bk.ru

The reaction of methyl anthranilate with 2-methylphenyl-*iso*-selenocyanate in boiling absolute ethanol affords a new compound: 3-(2-methylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (**HL**). Free ligand HL, which is selone, is preliminarily transformed into the corresponding sodium selenolate [C₁₅H₁₁N₂OSeNa] (**I**), which is then used without isolation in the reaction with cadmium chloride. This reaction leads to the formation of complex [Cd₂(μ-L)₂(L)₂(C₂H₅OH)₂] (**II**). The structures of the compounds are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2142342 (**HL**) and 2246014 (**II**)) and NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ⁷⁷Se). In the crystal, the molecules of **HL** form one-dimensional chains due to H...O and H...Se contacts and alternate in the syndiotactic order. Compound **II** is the centrosymmetric binuclear complex [C₆₄H₅₆Cd₂N₈O₆Se₄]. The cadmium atoms in complex **II** are hexacoordinated by two chelate anionic ligands L⁻. According to the NMR data, in a DMSO-d₆ solution free ligand HL has the selone structure, whereas in cadmium complex **II** this ligand exists in the selenolate form, which is consistent with the XRD data on the crystal structures of the compounds.

Keywords: 3-(2-methylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one, crystal structure, binuclear cadmium(II) complex, ¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ⁷⁷Se NMR spectroscopy

REFERENCES

1. Shtefan E. D., Vvedenskii V. Y. // *Russ. Chem. Rev.* 1996. V. 65. P. 307. doi:10.1070/RC1996v065n04ABEH000212.
2. Akkurt M., Ozturk S., Servi S. et al. // *Acta Crystallogr. E*. 2004. V. 60. P. 1507. doi:10.1107/S1600536804019099.
3. Buzykin B. I., Mironova E. V., Gubaidullin A. T. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. № 4. P. 634. doi:10.1134/S107036320804021X.
4. Askerov R. K., Mageramov A. M., Osmanov V. K. et al. // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. № 7. P. 1658.
5. Askerov R. K., Magerramov A. M., Osmanov V. K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 2. P. 112. doi:10.1134/S1070328419020039.
6. Askerov R. K., Magerramov A. M., Osmanov V. K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 8. P. 668. doi:10.1134/S1070328419070017.
7. Rizvan K. A., Maharramov A. M., Khalilov A. N. et al. // *Acta Crystallogr. E*. 2020. P. 1007. doi:10.1107/S2056989020007033.
8. Osmanov V. K., Chipinski E. V., Askerov R. K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 32. doi:10.1134/S1070328421010048.
9. Askerov R. K., Osmanov V. K., Kovaleva O. N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 11. P. 741. doi:10.1134/S1070328421110014.
10. Osmanov V. K., Chipinsky E. V., Khrustalev V. N. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 5799. doi:10.3390/molecules27185799.
11. Song J.-F., Wang J., Li Si-Z. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1129. P. 1.
12. Hernandez-Arganis M., Moya-Cabrera M., Jancik V. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 475. P. 83. doi:10.1016/j.ica.2017.07.062.
13. Hernandez-Arganis M., Toscano R. A., Moya-Cabrera M. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. V. 630. P. 1627. doi:10.1002/zaac.200400183.
14. Muhammad I., Andreas M., Neumann B. et al. //

- Dalton Trans. 2014. V. 43. № 39. P. 14737. doi:10.1039/C4DT01931H.
15. Li Y., Wang C.Q., Bian H.D. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 20. P. 3665.
16. Ilie A., Rat C.I., Scheutzow S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2675. doi:10.1021/ic102595d.
17. Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 183. doi:10.1016/j.molstruc.2013.03.021.
18. Bharty M.K., Dani R.K., Kushawaha S.K. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 208. doi:10.1016/j.poly.2015.05.045.
19. Taheriha M., Ghadermazi M., Amani V. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1107. P. 57. doi:10.1016/j.molstruc.2015.11.012.
20. Askerov R.K., Youness El Bakri, Osmanov V.K. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 231. P. 111791. doi:10.1016/j.jinorgbio.2022.111791.
21. Askerov R.K., Ashfaq M., Chipinsky E.V. et al. // Results Chem. 2022. V. 4. 100600. doi:10.1016/j.rechem.2022.100600.
22. Yadav S., Deka R., Singh H.B. // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 65. doi:10.1246/cl.180748.
23. Yadav S., Singh H.B., Butcher R.J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 23. P. 2968. doi:10.1002/ejic.201700218.
24. Karri R., Chalana A., Kumar B. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 55. P. 12810. doi:10.1002/chem.201902578.
25. Isab A.A., Wazeer M.I.M., Fettouhi M. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2629. doi:10.1016/j.poly.2006.03.022.
26. Henderson R., Rothgery E.F., Schroeder H.A. Patent U.S. № 4496559. 1985.
27. Patent CN. 104447532A. 2015.
28. Askerov R.K., Magerramov A.M., Matsulevich Z.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 320. doi.org/10.1134/S1070328419030011
29. Ninomiya M., Garud D.R., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 296. doi:10.1016/j.ccr.2011.07.009.
30. Garud D.R., Koketsu M., Ishihara H. et al. // Molecules. 2007. V. 2. P. 504. doi:10.3390/12030504.
31. Heimgartner H., Zhou Y., Plamen K. et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Relat. Elem. 2008. V. 183. P. 840. doi:10.1080/10426500801898135.
32. Zakrzewski J., Huras B., Kiełczewska A. // Synthesis. 2016. V. 48. P. 85. doi: 10.1055/s-0035-1560481.
33. CrysAlisPro. Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
34. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. doi:10.1107/S2053229614024218.
35. Batsanov S.S. // Zh. Neorg. Khim. 1991. V. 36. № 12. P. 3015.
36. Christoph J. // Dalton Trans. 2000. P. 3885. doi:10.1039/B003010O.

УДК 54–386 + 546.571 + 546.593 + 543.421/.424 + 543.442.3 + 544.016.2

ПОЛУЧЕНИЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНОГО 3D-ПСЕВДОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА СОСТАВА $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$, ВКЛЮЧАЮЩЕГО АНИОН СЕРЕБРА(I) НОВОГО ТИПА

© 2024 г. Е. В. Корнеева¹, О. В. Лосева¹, А. И. Смоленцев², А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

* e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

При связывании золота(III) из раствора $\text{AuCl}_3/2.5 \text{ M NaCl}$ дитиокарбаматом серебра(I) получен, препаративно выделен и структурно охарактеризован новый кристаллический псевдополимерный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I). По данным РСА (CCDC № 2205197) установлено, что основными структурными единицами соединения являются изомерные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+ A : 2B : C$ и пентаядерный анион сложного состава $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$. Супрамолекулярная самоорганизация ионных структурных единиц комплекса I осуществляется за счет множественных вторичных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$, водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и анагостических взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Ag}$, что приводит к построению 3D-псевдополимерного каркаса. Исследование термического поведения комплекса I методом синхронного термического анализа позволило установить, что термолитиз этого двойного $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$ соединения сопровождается количественной регенерацией связанных металлов в относительно мягких условиях.

Ключевые слова: двойные комплексы золота(III)–серебра(I), псевдополимерные соединения, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные связи ($\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X24010052 EDN: OSMKUF

Дитиокарбаматы (Dtc) и их производные находят применение в ряде областей практической деятельности: сельском хозяйстве (пестициды и фунгициды) [1, 2] и медицине. Так, тетраэтилтиоурамдисульфид — торговая марка “тетурам” или “дисульфирам”, на протяжении десятков лет широко использовался как эффективное терапевтическое средство в борьбе с алкогольной зависимостью. Однако относительно недавно у него была обнаружена еще и высокая противораковая активность [3, 4], которая дополнительно усиливается в комбинации с ионами Cu^{2+} , как считается, за счет образующегося диэтилдитиокарбамата меди(II) [5, 6]. Исследования комплексов серебра(I) и золота(III), включающих дитиокарбаматные лиганды, также позволили выявить их важную, практически значимую антибактериальную, противораковую и противотуберкулезную активность [7–14].

Кроме того, ранее для диалкил(алкилен)дитиокарбаматов ряда переходных металлов, и в част-

ности серебра(I), нами была установлена способность к эффективному связыванию золота(III) из растворов в твердую фазу с образованием двойных псевдополимерных комплексов, включая соединения $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$ [15–18]. В продолжение этих исследований в настоящей работе получен супрамолекулярный комплекс — наонахлоропентааргентат(I) (N, N-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III), $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I), включающий, наряду с золотом(III), новый пентаядерный анион серебра(I). Полученное соединение подробно охарактеризовано методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного (РСА) и синхронного термического анализа (СТА).

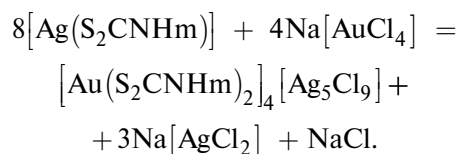
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид золота(III) получен, как описано ранее [15], растворением металлического золота в царской водке с последующим упариванием раствора. Гексаметилендитиокарбамат (HmDtc)

натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с гексаметиленимином (Aldrich) в щелочной среде [19]. Осаждение гексаметилендитиокарбамата серебра(I), $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$, проводили взаимодействием водных растворов AgNO_3 и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для получения 100 мг комплекса серебра(I) к раствору 0.087 г (0.370 ммоль) $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды при перемешивании приливали раствор 0.060 г (0.354 ммоль) AgNO_3 в 50 мл воды. Полученный осадок $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$ отделяли фильтрованием и промывали на фильтре. Данные ИК-спектроскопии для исходной натриевой соли и комплекса серебра(I) совпадают со спектральными характеристиками, ранее опубликованными для этих соединений [20, 21].

Синтез $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I) выполняли взаимодействием свежесозданного гексаметилендитиокарбамата серебра(I) с раствором $\text{AuCl}_3/2.5 \text{ M NaCl}$: к 100 мг (0.354 ммоль) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$ приливали 10 мл раствора $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, содержащего 35.0 мг (0.178 ммоль) золота(III), и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 99.27%, что указывает на образование в исследуемой системе новых соединений. (Остаточное содержание золота в растворе после экстракции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1-го класса фирмы Hitachi, модель 180–50.) Сформировавшийся желто-оранжевый осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали на фильтре. Осадок характеризуется частичным растворением в ацетоне; из полученного раствора

(в условиях медленного испарения растворителя при комнатной температуре) были выращены прозрачные желтые призматические кристаллы для дифрактометрического эксперимента. Выход составил 29.1%. (Оставшуюся часть осадка растворяли в хлороформе; из раствора получили кристаллы комплекса $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]\text{Cl}$, охарактеризованного нами ранее [18]). Реакция образования комплекса I может быть представлена следующим образом:



Найдено, %: C 22.48; H 3.25; N 3.79; S 16.63.

Для $\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{S}_{16}\text{Cl}_9\text{Ag}_5\text{Au}_4$

вычислено, %: C 22.12; H 3.18; N 3.68; S 16.87.

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 2916, 2848, 1533, 1467, 1435, 1357, 1342, 1271, 1202, 1164, 1092, 1006, 994, 976, 960, 905, 878, 849, 824, 752, 621, 559, 506, 474, 464, 446, 430.

Элементный анализ выполнен на автоматическом C, H, N, S-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} . Для установления дисперсности и морфологических особенностей, а также качественного элемент-

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

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{S}_{16}\text{Cl}_9\text{Ag}_5\text{Au}_4$	Размер кристалла, мм ³	$0.24 \times 0.14 \times 0.10$
<i>M</i>	3040.63	Область сбора данных по θ , град	1.392–27.552
Сингония	Триклинная	Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 14$
Пространственная группа	$P\bar{1}$	Измерено отражений	25179
<i>a</i> , Å	12.6761(3)	Независимых отражений (R_{int})	10366 (0.0460)
<i>b</i> , Å	12.7445(4)	Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7073
<i>c</i> , Å	15.8773(4)	Переменных уточнения	454
α , град	72.7100(10)	GOOF	1.041
β , град	70.7640(10)	R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0482, 0.1137
γ , град	72.2460(10)	R_1, wR_2 (все отражения)	0.0809, 0.1238
<i>V</i> , Å ³	2250.56(11)	Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ³	–2.324 / 1.877
<i>Z</i>	1		
ρ (выч.), г/см ³	2.243		
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, см ^{–1}	8.232		
<i>F</i> (000)	1448		

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре I*

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Катион А				Катион С			
Au(1)—S(11)	2.334(2)	N(1)—C(7)	1.469(9)	S(31)Au(3)S(32)	75.28(9)	Au(3)S(32)C(22)	87.2(3)
Au(1)—S(12)	2.346(2)	C(2)—C(3)	1.497(12)	S(31)Au(3)S(32) ^b	104.72(9)	S(31)C(22)S(32)	110.0(6)
S(11)—C(1)	1.715(8)	C(3)—C(4)	1.516(12)	Au(3)S(31)C(22)	87.3(4)	—	—
S(12)—C(1)	1.756(8)	C(4)—C(5)	1.520(11)	Угол	φ , град	Угол	φ , град
N(1)—C(1)	1.288(10)	C(5)—C(6)	1.513(8)	Катион А			
N(1)—C(2)	1.488(10)	C(6)—C(7)	1.512(11)	Au(1)S(11)S(12)C(1)	—179.5(5)	S(11)C(1)N(1)C(7)	177.9(6)
Катион В				S(11)Au(1)C(1)S(12)	—179.5(4)	S(12)C(1)N(1)C(2)	172.7(6)
Au(2)—S(21)	2.337(2)	N(3)—C(16)	1.448(9)	S(11)C(1)N(1)C(2)	—6.7(11)	S(12)C(1)N(1)C(7)	—2.8(11)
Au(2)—S(22)	2.327(2)	N(3)—C(21)	1.477(10)	Катион В			
Au(2)—S(23)	2.332(2)	C(9)—C(10)	1.518(8)	Au(2)S(21)S(22)C(8)	—178.2(5)	S(22)C(8)N(2)C(9)	178.2(6)
Au(2)—S(24)	2.336(2)	C(10)—C(11)	1.509(8)	Au(2)S(23)S(24)C(15)	174.1(5)	S(22)C(8)N(2)C(14)	—1.6(11)
S(21)—C(8)	1.733(7)	C(11)—C(12)	1.506(8)	S(21)Au(2)C(8)S(22)	—178.4(4)	S(23)C(15)N(3)C(16)	1.9(11)
S(22)—C(8)	1.721(8)	C(12)—C(13)	1.516(14)	S(23)Au(2)C(15)S(24)	174.7(4)	S(23)C(15)N(3)C(21)	—174.2(6)
S(23)—C(15)	1.721(8)	C(13)—C(14)	1.525(12)	S(21)C(8)N(2)C(9)	—1.7(11)	S(24)C(15)N(3)C(16)	—177.3(6)
S(24)—C(15)	1.727(7)	C(16)—C(17)	1.539(12)	S(21)C(8)N(2)C(14)	178.6(6)	S(24)C(15)N(3)C(21)	6.6(10)
N(2)—C(8)	1.316(9)	C(17)—C(18)	1.503(13)	Катион С			
N(2)—C(9)	1.473(10)	C(18)—C(19)	1.545(13)	Au(3)S(31)S(32)C(22)	—174.8(6)	S(31)C(22)N(4)C(28)	176.8(8)
N(2)—C(14)	1.451(9)	C(19)—C(20)	1.511(14)	S(31)Au(3)C(22)S(32)	—175.2(6)	S(32)C(22)N(4)C(23)	—178.7(8)
N(3)—C(15)	1.310(9)	C(20)—C(21)	1.511(8)	S(31)C(22)N(4)C(23)	0.2(15)	S(32)C(22)N(4)C(28)	—2.1(15)
Катион С				Анион			
Au(3)—S(31)	2.338(3)	N(4)—C(28)	1.468(12)	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Au(3)—S(32)	2.332(3)	C(23)—C(24)	1.549(9)	Ag(1)—Cl(1)	2.643(2)	Ag(3)—Cl(2)	2.597(3)
S(31)—C(22)	1.734(10)	C(24)—C(25)	1.523(8)	Ag(1)—Cl(1) ^c	2.731(2)	Ag(3)—Cl(4)	2.661(4)
S(32)—C(22)	1.746(10)	C(25)—C(26)	1.506(8)	Ag(1)—Cl(2)	2.457(2)	Ag(3)—Cl(5)	2.426(4)
N(4)—C(22)	1.280(12)	C(26)—C(27)	1.511(9)	Ag(1)—Cl(3) ^c	2.633(3)	Ag(3)···S(23)	3.304(3)
N(4)—C(23)	1.460(13)	C(27)—C(28)	1.507(9)	Ag(2)—Cl(1)	2.614(3)	Ag(1)···Ag(2)	3.4064(15)
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Ag(2)—Cl(3)	2.522(3)	Ag(1)···Ag(2) ^c	3.1158(13)
Катион А				Ag(2)—Cl(4)	2.406(4)	—	—
S(11)Au(1)S(12)	75.55(7)	Au(1)S(12)C(1)	85.9(3)	Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(11)Au(1)S(12) ^a	104.45(7)	S(11)C(1)S(12)	111.4(5)	Cl(1)Ag(1)Cl(2)	125.04(9)	Cl(2)Ag(3)Cl(5)	138.99(12)
Au(1)S(11)C(1)	87.2(3)	—	—	Cl(1)Ag(1)Cl(1) ^c	90.39(7)	Cl(4)Ag(3)Cl(5)	105.67(13)
Катион В				Cl(1)Ag(1)Cl(3) ^c	98.48(8)	Ag(1)Cl(1)Ag(1) ^c	89.61(7)
S(21)Au(2)S(22)	75.57(7)	Au(2)S(21)C(8)	86.1(3)	Cl(2)Ag(1)Cl(1) ^c	114.70(9)	Ag(1)Cl(1)Ag(2)	80.77(7)
S(21)Au(2)S(23)	105.68(7)	Au(2)S(22)C(8)	86.7(2)	Cl(2)Ag(1)Cl(3) ^c	121.13(8)	Ag(1)Cl(2)Ag(3)	120.47(10)
S(21)Au(2)S(24)	175.96(8)	Au(2)S(23)C(15)	86.6(2)	Cl(1)Ag(2)Cl(3)	107.22(8)	Ag(2)Cl(1)Ag(1) ^c	71.27(6)
S(22)Au(2)S(23)	178.47(8)	Au(2)S(24)C(15)	86.4(3)	Cl(1)Ag(2)Cl(4)	117.25(11)	Ag(2)Cl(3)Ag(1) ^c	74.34(7)
S(22)Au(2)S(24)	103.59(8)	S(21)C(8)S(22)	111.7(4)	Cl(3)Ag(2)Cl(4)	129.69(11)	Ag(2)Cl(4)Ag(3)	102.61(13)
S(23)Au(2)S(24)	75.23(7)	S(23)C(15)S(24)	111.5(4)	Cl(2)Ag(3)Cl(4)	109.55(11)	—	—

* Симметрические преобразования: ^a $2 - x, 1 - y, 1 - z$; ^b $1 - x, 2 - y, 1 - z$; ^c $2 - x, 1 - y, -z$.

ного состава исследуемых веществ использовали растровый электронный микроскоп JSM 6390LV JEOL (Япония) с аналитической системой рентгеноспектрального микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии (Oxford Instrument, Англия).

РСА монокристаллов комплекса I проведен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (CCD-детектор, MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор данных произведен по стандартной методике: φ - и ω -сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпириче-

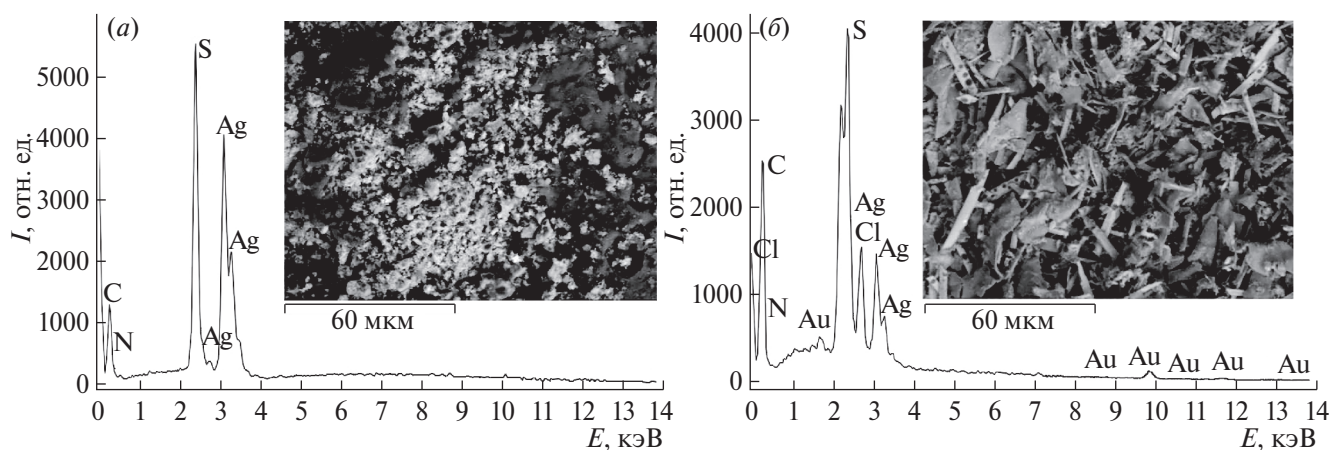


Рис. 1. Размер, форма частиц и энергодисперсионные спектры комплексов состава $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$ (a) и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (б).

Таблица 3. Геометрические характеристики водородных, халькогенных связей и анагостических взаимодействий C—H $\cdots$ Ag в комплексе I*

Контакт D—X $\cdots$ A	Расстояние, Å			Угол DXA, град
	D—X	X $\cdots$ A	D $\cdots$ A	
C(2)—H(2A) $\cdots$ Cl(5)	0.97	2.79	3.362(12)	118
C(2) ^b —H(2B) $\cdots$ Cl(5)	0.97	2.94	3.861(10)	158
C(7) ^e —H(7B) $\cdots$ Cl(3)	0.97	2.93	3.676(11)	135
C(9) ^b —H(9B) $\cdots$ Cl(4)	0.97	2.83	3.573(13)	134
C(10) ^b —H(10A) $\cdots$ Cl(3)	0.97	2.92	3.844(11)	159
C(14) ^e —H(14B) $\cdots$ Cl(1)	0.97	2.92	3.455(10)	116
C(16)—H(16B) $\cdots$ Cl(1)	0.97	2.77	3.715(9)	164
C(23) ^b —H(23A) $\cdots$ Cl(2)	0.97	2.82	3.768(13)	166
C(14) ^e —H(14B) $\cdots$ Ag(2)	0.97	2.83	3.790(7)	169.6(5)
C(16)—H(16A) $\cdots$ Ag(3)	0.97	2.71	3.556(9)	146.5(5)
C(23) ^b —H(23A) $\cdots$ Ag(3)	0.97	2.70	3.424(11)	131.6(7)
C(1)—S(11) $\cdots$ Cl(2)	1.715(8)	3.392(3)	5.108(8)	179.1(3)
C(1) ^a —S(12) $\cdots$ Cl(2)	1.756(8)	3.315(4)	5.069(10)	178.9(3)
C(8) ^b —S(21) $\cdots$ Cl(5)	1.733(7)	3.193(6)	4.922(12)	174.6(3)
C(15) ^b —S(23) $\cdots$ Cl(5)	1.721(8)	3.443(4)	5.159(8)	175.5(3)

* Симметрические преобразования: ^a $2-x, 1-y, 1-z$; ^b $1-x, 1-y, 1-z$; ^c $x, y, -1+z$.

ски с использованием программы SADABS [22]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода в лигандах HmDtc рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты и уточнение структуры I выполнены по программе SHELXL 2018/3 [23]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры представлены в табл. 1, длины связей и углы — в табл. 2, геометрические параметры водородных и халькогенных связей, C—H $\cdots$ Cl и C—S $\cdots$ Cl, а также анагостических взаимодействий C—H $\cdots$ Ag — в табл. 3.

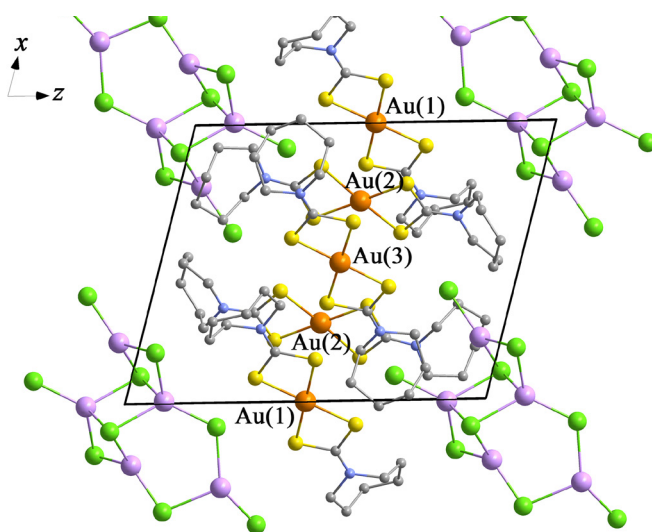


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристалле I (проекция на плоскость xz), атомы водорода CH_2 -групп опущены для ясности. Альтернативные положения атомов Ag(3) и Cl(5) в составе анионов $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ не показаны.

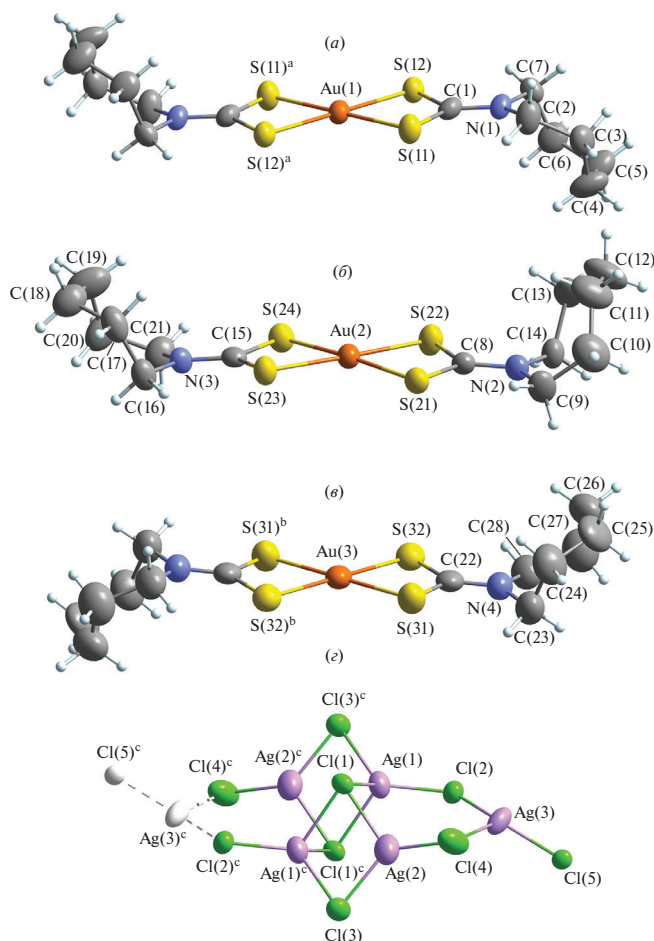


Рис. 3. Структура трех неэквивалентных комплексных катионов состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]^+$ (a–c) и пятичленного аниона $[\text{Ag}_5\text{Cl}_6]^{4-}$ (d); эллипсоиды 50%-ной вероятности. Неокрашенными эллипсоидами показаны альтернативные позиции атомов Ag(3) и Cl(5). Симметрические преобразования: ^a 2 – x, 1 – y, 1 – z; ^b 1 – x, 2 – y, 1 – z; ^c 2 – x, 1 – y, –z.

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2205197; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение I изучали методом СТА с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин до 1100 °С в атмосфере аргона. Масса навесок –

2.095–7.840 мг. Точность измерения температуры ± 0.9 °С, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калировки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температуры плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО “Химлаборприбор”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свежеосажденный гексаметилендитиокарбамат серебра(I) представляет собой объемный творожистый осадок желто-зеленого цвета¹, энергодисперсионный спектр которого включает характеристические пики Ag, S и N (рис. 1, a). При взаимодействии осадка комплекса серебра(I) с ярко-желтым раствором $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ уже в первые минуты отмечается быстрое изменение его окраски с желто-зеленой на красно-оранжевую и далее переход к более насыщенному оранжевому цвету; одновременно с этим раствор обесцвечивается. Наблюдаемые изменения прямо указывают на связывание золота(III) из раствора в твердую фазу с образованием нового соединения, что подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии: соответствующий спектр полученного оранжевого порошка, в дополнение к Ag и S, ожидаемо включает также характеристические пики Au и Cl (рис. 1, б). Кроме того, данные растровой электронной микроскопии позволяют видеть, что связывание золота(III) сопровождается перестроением осадка исходного комплекса с изменением размера и формы частиц вещества (см. рис. 1).

В ИК-спектре комплекса I идентифицированы характеристические полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями практически всех видов групп и связей в лигандах HmDtc. Так, интенсивная полоса при 1533 см^{-1} соответствует колебаниям связей N–C в дитиокарбаматных группах. Поскольку в сравнении с исходным комплексом серебра(I) (1494 см^{-1} [20]) и натриевой солью $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1485 см^{-1} [21]) обсуждаемая полоса заметно смещена в высокочастотную область (что характерно для дитиокарбаматно-хлоридных двойных комплексов золота – серебра [15, 16, 18]), следует сделать вывод о возрастании вклада двоевязности в формально ординарные связи N–C(S)S в соединении I. Кроме того, группы –NC(S)S–

¹ При перекристаллизации комплекса из раствора в хлористом метиле ранее была получена и структурно охарактеризована сольватированная форма шестичленного кластера серебра(I) состава $[\text{Ag}_6(\text{HmDtc})_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [20].

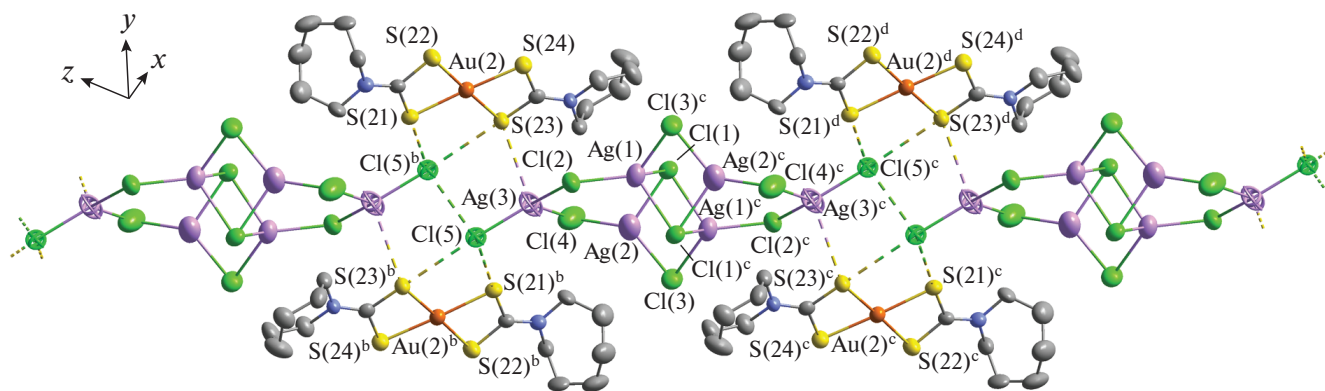


Рис. 4. Фрагмент супрамолекулярной ленты в структуре I, сформированной за счет вторичных взаимодействий $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ между анионами серебра(I) и изомерными катионами Au^{3+} B (показаны пунктирными линиями). Симметрические преобразования: ^b $1-x, 1-y, 1-z$; ^c $2-x, 1-y, -z$; ^d $1+x, y, -1+z$.

также характеризуются полосами поглощения, которые отражают колебания в структурном фрагменте $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$: $\nu_{as}(\text{CS}_2) - 1092 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(\text{CS}_2) - 976 \text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения при 2848 и 2916 см^{-1} , в свою очередь, связаны с валентными колебаниями (ν_s и ν_{as} соответственно) метиленовых групп в семичленных гетероциклах $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$. При этом слабоинтенсивная полоса при 1467 см^{-1} отражает деформационные колебания δ_s групп $-\text{CH}_2-$, а наличие полосы поглощения при 1164 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями связей $\text{N}-\text{CH}_2$. И наконец, полоса при 994 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{C}$ в циклических фрагментах лигандов HmDtc [24, 25].

Структурная организация комплекса I установлена прямым методом РСА. В качестве структурных единиц исследуемого соединения выступают комплексные катионы состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ и полиядерный анион $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ (рис. 2). При этом заряд аниона серебра(I) определяет присутствие в структуре четырех катионов золота(III), в число которых входят структурно неэквивалентные центросимметричные катионы A с атомом $\text{Au}(1)$ и C с $\text{Au}(3)$, а также нецентросимметричные катионы B с $\text{Au}(2)$ в соотношении $A : 2B : C$ (рис. 3, а–в). При анализе структурных различий между обсуждаемыми катионами золота(III) необходимо отметить, что в катионах A и C семичленные циклические фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ двух лигандов HmDtc локализованы по разные стороны относительно средней плоскости центрального фрагмента $[\text{AuS}_4]$ (*транс*-конформация; см. рис. 3, а, в), тогда как в катионе B они распола-

гаются по одну сторону от плоскости (*цис*-конформация; см. рис. 3, б).

Для лигандов HmDtc характерен ряд общих структурных особенностей:

- расположение атомов в группировках C_2NCS_2 близко к копланарному; наибольшее отклонение от плоскости демонстрируют атомы C(2) и C(21) в катионах A и B (см. значения торсионных углов CNCS в табл. 2);

- как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, формально ординарные связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ $1.280\text{--}1.316 \text{ \AA}$ характеризуются заметным вкладом двоевязанности (для сравнения, длина связей $\text{N}-\text{CH}_2$ лежит в диапазоне $1.451\text{--}1.488 \text{ \AA}$);

- семичленные гетероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ принимают конформации “скошенного кресла” [26–28].

Практически S,S'--изобидентатная координация дитиокарбаматных лигандов (различие в длине связей $\text{Au}-\text{S}$ не превышает 0.5%) сопровождается формированием четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$; в каждом из катионов общий атом золота объединяет их в бициклические системы $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$. Необычно короткие межатомные расстояния $\text{Au}-\text{C}$ ($2.813\text{--}2.843 \text{ \AA}$; для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов составляет $3.36 \text{ \AA}$ [29, 30]) предполагают наличие *транс*-аннулярного взаимодействия между атомами золота и углерода в обсуждаемых металлоциклах. Нужно также отметить, что значения торсионных углов AuSSC и SAuCS (см. табл. 2) указывают на копланарное расположение атомов в циклических группи-

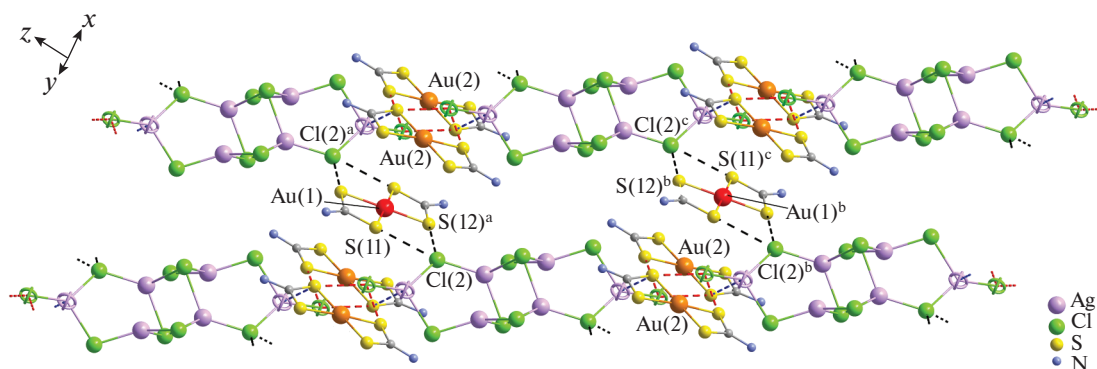


Рис. 5. Фрагмент 2D-координационной сетки: объединение супрамолекулярных лент изомерными катионами А за счет парных вторичных взаимодействий Cl...S (показаны пунктирными линиями). Симметрические преобразования: ^a $2-x, 1-y, 1-z$; ^b $1+x, y, -1+z$; ^c $3-x, 1-y, -z$.

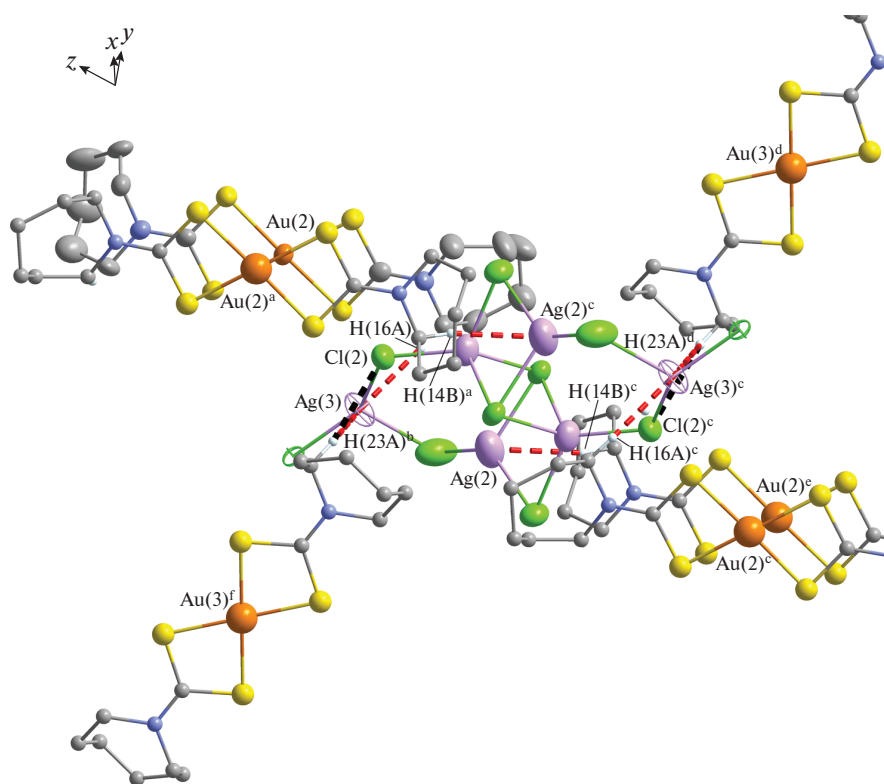


Рис. 6. Пространственная ориентация изомерных катионов золота С при связывании соседних псевдополимерных слоев в 3D-каркас. Анагостические взаимодействия C—H...Ag и водородные связи C—H...Cl между анионами серебра(І) и катионами золота(ІІІ) С и В (показаны пунктирными линиями). Симметрические преобразования: ^a $2-x, 1-y, 1-z$; ^b $1-x, 1-y, 1-z$; ^c $2-x, 1-y, -z$; ^d $1+x, y, -1+z$; ^e $x, y, -1+z$; ^f $-1+y, z$.

ровках $[\text{AuS}_2\text{C}]$ катиона А; тогда как в катионах В и С соответствующие углы несколько отклоняются от 180° : на 5.9° и 5.3° (В) и 5.2° и 4.8° (С). Во всех комплексных катионах золота(ІІІ) полигоны $[\text{AuS}_4]$ характеризуются плоско-тетрагональной геометрией (или близкой к таковой), что свидетельствует о низкоспиновом dsp^2 -гибридном состоянии комплексообразователя. Так, диагональные углы S—Au—S в катионах

А и С равны 180° , хотя в катионах В они несколько отклоняются от 180° : $175.96(8)^\circ$ и $178.47(8)^\circ$ вследствие небольшого тетраэдрического искажения полигона золота(ІІІ).

Для катионов А, В и С сложноорганизованный нонахлоропентааргентат(І)-ион, $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ (рис. 3, з, табл. 2) является единственным противоионом. В его центральной части можно

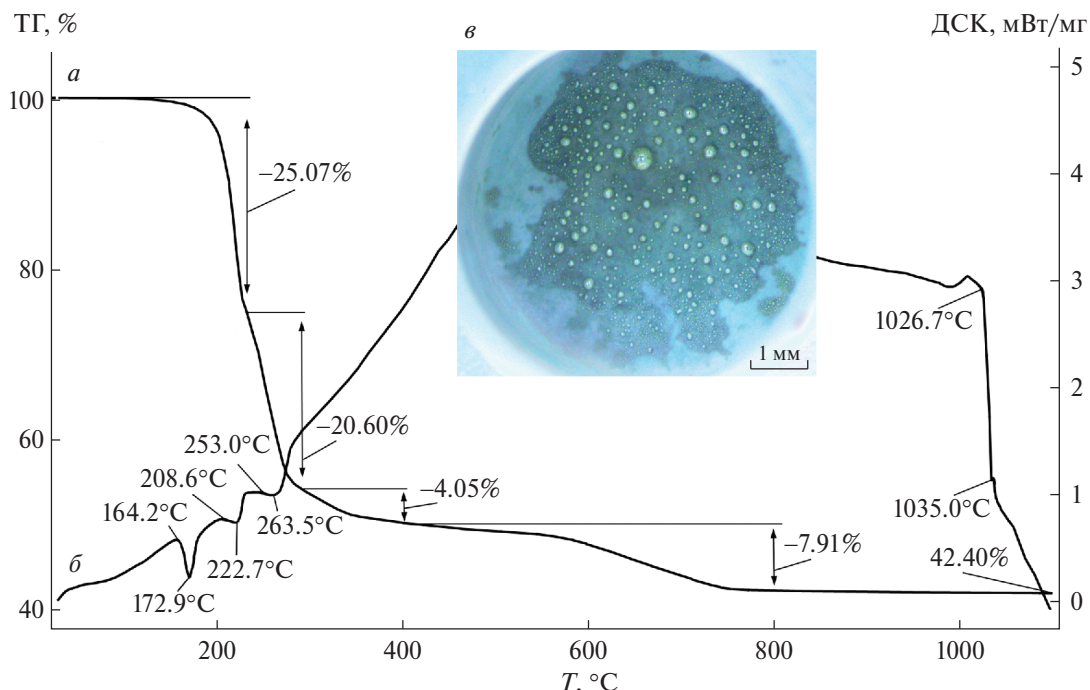


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I. Снимок дна тигля после завершения термоллиза (в).

выделить два четырехчленных металлоцикла $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$, включающих атомы серебра $\text{Ag}(1)^c$ и $\text{Ag}(2)^c$, которые объединяются парами мостиковых атомов хлора $\text{Cl}(1)^c$ и $\text{Cl}(3)^c$. При этом межатомное расстояние $\text{Ag}-\text{Ag}$ (3.1158(13) Å) в циклах существенно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серебра (3.44 Å [30]), что свидетельствует о проявлении аргентофильного взаимодействия [31]. Это заключение также подтверждает ромбическая геометрия циклов $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$, для которой расстояние между противоположными атомами серебра на 1.0186 Å меньше расстояния между атомами хлора; углы при атомах серебра ClAgCl тупые – 100.83(8)° и 107.22(9)°, тогда как при атомах хлора они (AgClAg) острые – 71.27(7)° и 74.36(8)°.

Отмеченные структурные особенности характерны также и для описанных ранее циклических анионов состава $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ [32–35], хотя в анионе $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ прямое аргентофильное взаимодействие проявляется в значительно большей степени. Структурная общность между обсуждаемыми анионами серебра(I) этим не исчерпывается, так как в обоих случаях совокупность внутрициклических связей $\text{Ag}-\text{Cl}$ характеризуется заметно меньшей прочностью, в сравнении со связями, реализуемыми вне циклов.

В структуре $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ циклические фрагменты $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$ связаны между собой парными симметричными связями $\text{Ag}(1)-\text{Cl}(1)$ и $\text{Ag}(1)^c-\text{Cl}(1)^c$ 2.643(2) Å. Таким образом, атомы $\text{Cl}(1)$ и $\text{Cl}(1)^c$ выполняют μ_3 -структурную функцию, задавая для $\text{Ag}(1)$ и $\text{Ag}(1)^c$ четверное, искаженно-тетраэдрическое, окружение $[\text{Cl}_4]^{2-}$ (sp^3 -гибридное состояние комплексообразователя). В свою очередь, мостиковые атомы $\mu_2-\text{Cl}(2)$ и $\mu_2-\text{Cl}(4)$ объединяют центральную часть аниона с периферическим атомом серебра $\text{Ag}(3)$ (см. рис. 3, з). При этом отметим, что атомы $\text{Ag}(3)$ и $\text{Cl}(5)$ статистически распределены между двумя структурными положениями с одинаковой заселенностью – 0.5). Атомы $\text{Ag}(2)$ и $\text{Ag}(3)$ формируют тройное окружение $[\text{Cl}_3]$ (состояние sp^2 -гибридизации); тем не менее геометрия искаженных полигонов $[\text{AgCl}_3]$ отклоняется от планарной за счет некоторого выхода комплексообразователя из плоскости, образуемой атомами хлора: сумма внутренних углов ClAgCl заметно меньше 360° (354.16° и 354.22° соответственно).

Последующая самоорганизация ионных структурных единиц соединения I в сложную супрамолекулярную структуру осуществляется за счет катион-анионных невалентных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$. Будучи узлом связывания, каждый

² Для количественной характеристики полиэдров $\text{Ag}(1)$ и $\text{Ag}(1)^c$ были использованы методические подходы работы [36], позволившие определить 81%-ный вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдров $[\text{AgCl}_4]$.

комплексный анион $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ за счет статистически распределенных терминальных атомов хлора $\text{Cl}(5)$ формирует несимметричные парные вторичные связи $^3\text{Cl}\cdots\text{S}$ с атомами серы во внутренней сфере нецентросимметричных катионов золота *B*: $\text{Cl}(5)\cdots\text{S}(21)$ 3.193(6) Å и $\text{Cl}(5)\cdots\text{S}(23)$ 3.443(4) Å (рис. 4); для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора и серы составляет 3.55 Å [29]. (Согласно данным работ [38, 39], обсуждаемые вторичные взаимодействия (см. табл. 3) следует классифицировать как халькогенные связи.) Наряду с этим разупорядоченные атомы $\text{Ag}(3)$ образуют вторичные связи с атомами $\text{S}(23)$ другой пары катионов *B*: $\text{Ag}(3)\cdots\text{S}(23)$ 3.304(3) Å, что приводит к достраиванию полиэдра металла до вытянутой тригональной пирамиды $[\text{AgCl}_3\text{S}]$ (рис. 4); сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серебра и серы составляет 3.52 Å [29, 30]. Кроме того, взаимодействие между терминальными атомами $\text{Cl}(5)$ ближайших анионов серебра(I) обуславливает возникновение межгалогенной вторичной связи $\text{Cl}(5)\cdots\text{Cl}(5)^b$ 3.198(7) Å [13, 40–42] (для сравнения, удвоенное значение ван-дер-ваальсова радиуса атома хлора составляет 3.50 Å [29]), что также вносит вклад в общую стабилизацию супрамолекулярной структуры I. Следствием совокупного проявления всех обсуждаемых вторичных взаимодействий ($\text{Cl}\cdots\text{S}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$) является построение супрамолекулярной ленты $\{\cdots[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}\cdots 2\text{B}^+\}_n$ из чередующихся полиядерных анионов Ag^+ и пар нецентросимметричных катионов *B* (см. рис. 4).

Структурная функция изомерных центросимметричных катионов *A* состоит в объединении супрамолекулярных лент в 2D-псевдополимерную сетку (рис. 5). При этом каждый из обсуждаемых катионов, локализованных в объеме между лентами, является двойным линкером, формируя две пары несимметричных вторичных связей с атомами хлора анионов $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$, входящих в состав соседних супрамолекулярных образований: $\text{Cl}(2)\cdots\text{S}(11)$ 3.392(3) Å и $\text{Cl}(2)\cdots\text{S}(12)$ 3.315(4) Å (см. рис. 5, табл. 3). В свою очередь, изомерные катионы *C*, располагающиеся между 2D-псевдополимерными слоями, участвуют в их симметричном связывании, формируя 3D-супрамолекулярную архитектуру (рис. 6). Наиболее значимыми межионными взаимодействиями каждого из катионов *C* являются симметричные водородные связи $\text{C}(23)^b\cdots\text{H}(23\text{A})^b\cdots\text{Cl}(2)$: расстояния $\text{H}\cdots\text{Cl}$ – 2.82 Å и $\text{C}\cdots\text{Cl}$ – 3.768 Å, угол $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Cl}$ – 166° и анагостические взаимодействия $\text{C}(23)^b\cdots\text{H}(23\text{A})^b\cdots\text{Ag}(3)$: расстояние $\text{H}\cdots\text{Ag}$ – 2.70 Å

и угол $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Ag}$ – 131.6° (см. рис. 6, табл. 3). Последние значения ложатся в соответствующие диапазоны – 2.3–2.9 Å и 110°–170°, характеризующие вторичные взаимодействия такого рода [43]. Следует отметить, что и катион *B* также участвует в анагостических взаимодействиях $\text{C}(16) - \text{H}(16\text{A})\cdots\text{Ag}(3)$ и $\text{C}(14)^e - \text{H}(14\text{B})^e\cdots\text{Ag}(2)$: расстояния $\text{H}\cdots\text{Ag}$ – 2.71 и 2.83 Å, углы $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Ag}$ – 146.5° и 169.6° соответственно. Кроме того, все атомы серебра аниона $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ и CH_2 -группы циклических фрагментов лигандов взаимодействуют через систему $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Cl}$ связей (см. табл. 3).

Термическое поведение I изучено методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 7). Исследуемое соединение термически устойчиво до ~140°C. Основную потерю массы кривая ТГ фиксирует в температурном диапазоне ~140–403°C (рис. 7, кривая *a*). Обсуждаемая часть кривой ТГ включает две точки перегиба (при 235 и 294°C), которые разделяют ее на три участка, свидетельствуя о сложном характере протекания термических превращений вещества I. Тем не менее общая потеря в 49.72% (от исходной массы комплекса) в обсуждаемом температурном интервале прямо указывает на восстановление золота до элементного состояния и высвобождение AgCl (расчетное значение – 50.52%). Заключительный пологий участок кривой ТГ (~403–800°C) обусловлен продолжающейся десорбцией летучих продуктов термолиза и последующим восстановлением серебра (из AgCl) до элементного состояния. По завершении термолиза при 1100°C на дне тигля обнаружены округлые светло-желтые металлические частицы золотосеребряного сплава (рис. 7, снимок *в*), масса которых (42.40%) несколько меньше совокупного расчетного значения 43.65% для восстановленных металлов.

Кривая ДСК комплекса I отражает ряд тепловых эффектов (рис. 7, кривая *б*). Первый эндоэффект с экстремумом при 172.9°C обусловлен плавлением образца: экстраполированная $T_{\text{пл}} = 164.2^\circ\text{C}$. (При независимом определении в стеклянном капилляре плавление I установлено в диапазоне 170–172°C.) Последующие эндоэффекты с экстремумами при 222.7 и 263.5°C связаны со стадиями интенсивного термолиза комплекса I, поскольку проецируются на два участка основной потери массы на кривой ТГ. И наконец, в высокотемпературной области кривой ДСК отмечен эндоэффект, указывающий на плавление

³ Концепция вторичных связей была предложена для описания взаимодействий невалентного типа между атомами на расстояниях, сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [37].

восстановленных до элементного состояния металлов (экстраполированная $T_{пл} = 1026.7^\circ\text{C}$).

Исследуемый комплекс I, а следовательно, и полученный на его основе золотосеребряный сплав характеризуются атомным соотношением Au : Ag = 4 : 5 (1 : 1.25). Кроме того, ранее нами был получен ряд двойных комплексов с соотношением Au : Ag = 1 : 1 состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ (R = Et [16], Pr [17], ⁱBu [15]), а также $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{Ag}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [44]. Сопоставление экстраполированных $T_{пл}$ Au–Ag сплавов, полученных в результате термолитиза вышеперечисленных комплексов: 1031.8°C [16], 1030.4°C [17], 1029.7°C [15], 1033.4°C [44] и соединения I, позволяет в последнем случае отметить наименьшее значение (1026.7°C), что объективно указывает на большее содержание серебра в этом сплаве. При этом анализ диаграммы состояния двойной металлической системы Au – Ag [45] позволяет сделать более определенный вывод, что $T_{пл} = 1026.7^\circ\text{C}$ соответствует атомному соотношению компонентов (Au : Ag) в полученном сплаве близкому к 1 : 1.25.

Таким образом, в представляемой работе получен, препаративно выделен и по данным РСА, ИК-спектроскопии и СТА детально охарактеризован новый двойной Au(III)–Ag(I) псевдополимерный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$. Установлено, что соединение включает три изомерные формы катионов золота $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (в соотношении A : 2B : C), выполняющих различные структурные функции, и пентаядерный анион серебра $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$. Показана определяющая роль множественных вторичных Cl...S и Ag...S и водородных C–H...Cl связей, а также анагостических взаимодействий C–H...Ag в формировании ионными структурными единицами комплекса сложной 3D-супрамолекулярной архитектуры. При исследовании термического поведения I установлена возможность количественной регенерации металлов, входящих в состав Au(III)–Ag(I) комплекса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные исследо-

вания, а также определение содержания золота в растворах были выполнены в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janz D.M. Dithiocarbamates, in Encyclopedia of Toxicol. (3rd ed), P. Wexler (Ed.), Elsevier. 2014. V. 2. P. 212.
2. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. // iScience. 2021. V. 24. № 2. Art. 102092.
3. Sauna Z.E., Shukla S., Ambudkar S.V. // Mol. BioSyst. 2005. V. 1. № 2. P. 127.
4. Skrott Z., Mistrik M., Andersen K.K. et al. // Nature. 2017. V. 552. P. 194.
5. Li H., Wang J., Wu C. et al. // Drug Discov. Today. 2020. V. 25. № 6. P. 1099.
6. McMahon A., Chen W., Li F. // J. Control Release. 2020. V. 319. P. 352.
7. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. № 12. P. 1202.
8. Williams M.R.M., Bertrand B., Hughes D.L. et al. // Metallomics. 2018. V. 10. № 12. P. 1655.
9. Le H.V., Babak M.V., Ehsan M.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 22. P. 7355.
10. Adokoh C.K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 5. P. 2975.
11. Oladipo D., Mocktar C., Omondi B. // Arabian J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6379.
12. Abás E., Aguirre-Ramírez D., Laguna M., Grasa L. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 12. P. 1775.
13. Oladipo D., Tolufashe G.F., Mocktar C., Omondi B. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 520. Art. 120316.
14. Loseva O.V., Lutsenko I.A., Rodina T.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. Art. 116097.
15. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120383.
16. Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361 (Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680). <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
17. Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 40 (Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
18. Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707 (Korneeva E.V., Novikova E.V., Loseva O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 769). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090050>
19. Бирько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
20. Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260

- (Korneeva E. V., Ivanov A. V., Gerasimenko A. V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642). <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
21. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303 (Loseva O. V., Rodina T. A., Ivanov A. V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604). <https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
 22. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
 23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
 24. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та., 1979. 240 с.
 25. Гремлик Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: Брукер Оптик, 2002. 93 с.
 26. Bocian D.F., Pickett H. M., Rounds T. C., Strauss H. L. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
 27. Boessenkool I.K., Boeyens J. C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
 28. Entrena A., Campos J., Gómez J.A. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
 29. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
 30. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
 31. Schmidbaur H., Schier A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 3. P. 746.
 32. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1988. № 8. P. 2117.
 33. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1990. № 8. P. 2413.
 34. Hassan A., Breeze S. R., Courtenay S. et al. // Organometallics. 1996. V. 15. № 26. P. 5613.
 35. Aboulkacem S., Tyrra W., Pantenburg I. // J. Chem. Cryst. 2006. V. 36. № 2. P. 141.
 36. Yang L., Powel D. R., Houser R. P. // Dalton Trans. 2007. № 9. P. 955.
 37. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
 38. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
 39. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
 40. Reddy C.M., Kirchner M. T., Gundakaram R. C. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2222.
 41. Awwadi F.F., Willett R. D., Peterson K. A., Twamley B. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 35. P. 8952.
 42. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A. S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. Art. 119932.
 43. Rajput G., Singh V., Gupta A. N. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 23. P. 4676.
 44. Корнеева Е.В., Луценко И.А., Беккер О.Б. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 2. С. 89 (Korneeva E. V., Lutsenko I. A., Bekker O. B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 924). <https://doi.org/10.1134/S1070328422700063>
 45. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

Synthesis, Supramolecular Self-Organization, and Thermal Behavior of the Double 3D Pseudo-Polymer Complex $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ Comprising the New Type Silver(I) Anion

E. V. Korneeva¹, O. V. Loseva¹, A. I. Smolentsev², and A. V. Ivanov^{1,*}

¹Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russia

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

New crystalline pseudo-polymer complex $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I) was prepared by inding gold(III) with silver(I) dithiocarbamate from an $\text{AuCl}_3/2.5 \text{ M NaCl}$ solution. Complex I is isolated in a preparative yield and structurally characterized. The X-ray diffraction (XRD) data (CIF file CCDC no. 2205197) show that the isomeric cations $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ ($A : 2B : C$) and complicated pentanuclear anion $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ are the main structural units of the compound. The supramolecular self-organization of the ionic structural units in complex I occurs due to multiple secondary interactions $\text{Cl}\cdots\text{S}$ and $\text{Ag}\cdots\text{S}$, hydrogen bonds $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, and anagostic interactions $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Ag}$ leading to the formation of the 3D pseudo-polymer framework. The thermal behavior of complex I is studied by simultaneous thermal analysis to find that the thermolysis of the double $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$ compound is accompanied by the quantitative regeneration of the bound metals under comparatively mild conditions.

Keywords: double gold(III)—silver(I) complexes, pseudo-polymer compounds, supramolecular self-organization, secondary bonds ($\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$), thermal behavior

REFERENCES

1. Janz D.M. Dithiocarbamates, in Encyclopedia of Toxicol. (3rd ed), P. Wexler (Ed.), Elsevier. 2014. V. 2. P. 212.
2. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. // iScience. 2021. V. 24. № 2. Art. 102092.
3. Sauna Z.E., Shukla S., Ambudkar S.V. // Mol. BioSyst. 2005. V. 1. № 2. P. 127.
4. Skrott Z., Mistrik M., Andersen K.K. et al. // Nature. 2017. V. 552. P. 194.
5. Li H., Wang J., Wu C. et al. // Drug Discov. Today. 2020. V. 25. № 6. P. 1099.
6. McMahon A., Chen W., Li F. // J. Control Release. 2020. V. 319. P. 352.
7. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. № 12. P. 1202.
8. Williams M.R.M., Bertrand B., Hughes D.L. et al. // Metallomics. 2018. V. 10. № 12. P. 1655.
9. Le H.V., Babak M.V., Ehsan M.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 22. P. 7355.
10. Adokoh C.K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 5. P. 2975.
11. Oladipo D., Mocktar C., Omondi B. // Arabian J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6379.
12. Abás E., Aguirre-Ramírez D., Laguna M., Grasa L. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 12. P. 1775.
13. Oladipo D., Tolufashe G.F., Mocktar C., Omondi B. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 520. Art. 120316.
14. Loseva O.V., Lutsenko I.A., Rodina T.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. Art. 116097.
15. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120383.
16. Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680. <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
17. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
18. Korneeva E.V., Novikova E.V., Loseva O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 769. <https://doi.org/10.1134/S1070328421090050>
19. Byr'ko V.M. Ditiokarbamaty. Moscow: Nauka, 1984.
20. Korneeva E.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642. <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
21. Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604. <https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
22. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
24. Kazitsyna L.A. and Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii (Applications of UV, IR, NMR, and Mass Spectroscopy in Organic Chemistry). Moscow: Mosk. Univ., 1979.
25. Gremlikh G.U. Yazyk spektrov. Vvedenie v interpretatsiyu spektrov organicheskikh soedinenii (Language of Spectra. Introduction to Interpretation of the Spectra of Organic Compounds). Moscow: LLC Bruker Optik, 2002.
26. Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
27. Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
28. Entrena A., Campos J., Gómez J.A. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
29. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
30. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
31. Schmidbaur H., Schier A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 3. P. 746.
32. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1988. № 8. P. 2117.
33. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1990. № 8. P. 2413.
34. Hassan A., Breeze S.R., Courtenay S. et al. // Organometallics. 1996. V. 15. № 26. P. 5613.
35. Aboulkacem S., Tyrre W., Pantenburg I. // J. Chem. Cryst. 2006. V. 36. № 2. P. 141.
36. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. № 9. P. 955.
37. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
38. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
39. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
40. Reddy C.M., Kirchner M.T., Gundakaram R.C. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2222.
41. Awwadi F.F., Willett R.D., Peterson K.A., Twamley B. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 35. P. 8952.
42. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. Art. 119932.
43. Rajput G., Singh V., Gupta A.N. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 23. P. 4676.
44. Korneeva E.V., Lutsenko I.A., Bekker O.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 924. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700063>
45. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskh sistem: spravochnik (Phase Diagrams of Binary Metallic Systems), Lyakishev, N.P., Eds. Moscow, Mashinostroenie, 1996.

УДК 541.49; 542.97

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2024 г. А. С. Кузовлев^{1,2,*}, Н. А. Гордеева³, Ж. Ю. Пастухова³,
В. В. Чернышев^{1,4}, Г. А. Бузанов⁵, С. Ф. Дунаев¹, Л. Г. Брук³

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: a.s.kuzovlev@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.23 г.

Синтезированы комплексы $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II) (L = 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион) и охарактеризованы спектральными методами анализа (^1H , ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопией). Установлена кристаллическая структура комплекса I (CCDC № 2233053), в котором атом палладия координирован двумя галогенид-ионами и двумя атомами серы двух лигандов L в искаженной квадратной плоской геометрии. Оценена каталитическая активность полученных комплексов палладия(II) в модельной реакции эпоксицирования аллилового спирта в сравнении с каталитической активностью соответствующих галогенидов палладия и титансодержащего цеолита TS-1.

Ключевые слова: соединения Биджинелли, пиримидин-2-тион, палладий, катализ, эпоксицирование

DOI: 10.31857/S0132344X24010063 **EDN:** OSLSP0

Соединения Биджинелли и их аналоги, к которым относятся пиримидин-2-тионы, а также комплексы на их основе, привлекают внимание исследователей ввиду разнообразия проявляемых свойств, прежде всего биологических [1–7]. Самым распространенным способом получения данных соединений является синтез по реакции Биджинелли, которая позволяет добиться относительно высоких выходов целевых продуктов [8]. Известно, что соединения, содержащие тиокарбамидный фрагмент в своем составе, способны выступать в качестве блокаторов кальциевых каналов [9–11], ингибиторов NO-синтазы [12, 13], простагландин-Е-синтазы [14], антагонистов аденозиновых A_{2B} -рецепторов [15] и принимать участие во многих других биологических процессах. Новой тенденцией в изучении фармакокинетики накопления, метаболизма и выведения из организма лекарственных средств является разработка металлокомплексных соединений на основе переходных металлов (Pd, Pt, Rh). Известные комплексные соединения Pt (цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин) используются для лечения рецидивирующей глиомы (наиболее

часто встречающейся формы опухоли головного мозга) [16, 17]. Однако их применение имеет ряд ограничений, включая нефротоксичность, необратимую нейротоксичность и внутреннюю/приобретенную резистентность [18]. В попытке создать новые соединения на основе металлов, которые преодолевают ограничения, связанные с использованием препаратов на основе платины в современных клинических методах лечения, были получены комплексы, содержащие различные переходные металлы в сочетании с различными классами лигандов, и оценена их ингибирующая активность в отношении раковых клеток [19–21]. В этом контексте производные палладия(II) являются потенциальной альтернативой для создания новых противоопухолевых препаратов ввиду их структурного и термодинамического сходства с комплексами платины(II), но меньшей токсичности.

Незамещенные и замещенные тиомочевины, а также их производные в координационных соединениях с ионами переходных металлов могут выступать как в качестве жесткого, так и в ка-

честве мягкого донора, реализуя множество способов координации [22], что обеспечивает значительную вариативность в дизайне комплексных соединений с их участием. В случае координации с палладием целесообразно использовать лиганды, содержащие мягкий атом серы, к которому палладий(II) проявляет высокое сродство [23].

Помимо создания цитотоксических препаратов, интерес к комплексным соединениям палладия связан также с их широким использованием в гетерогенном катализе, в частности в реакциях арилирования олефинов [24], процессах кросс-сочетания [25], карбонилирования [26], окисления ароматических соединений [27] и многих других. Варьирование лигандов в структуре палладиевых комплексов ключевым образом влияет на их каталитические свойства [28]. Катализ комплексами соединений Биджинелли практически не изучен [29, 30], поэтому исследование в данной области могут привести к открытию новых катализаторов для различных процессов органического синтеза.

Настоящая работа посвящена синтезу новых палладиевых комплексов на основе 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона — $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II) — и выявлению их каталитической активности в модельной реакции эпоксицирования аллилового спирта. Исходя из проведенного нами анализа научной литературы, отметим, что это первая работа, в которой исследованы каталитические свойства палладиевых комплексов соединений Биджинелли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали мета-нитробензальдегид (Merck, 99%), тиомочевину (Acros organics, 99%), ацетилацетон (Merck, 99%), хлорид цинка(II) (Merck, 98%), хлорид палладия(II) (Merck, 99%), бромид палладия(II) (Merck, 99%). Коммерческие растворители квалификации “х.ч.”: диметилформамид, 2-пропанол, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетонитрил — были использованы без дополнительной очистки.

Спектры всех исследуемых соединений регистрировали с помощью ИК-спектрофотометра с Фурье-преобразованием “ИНФРАЛЮМ ФТ-08” в просвечивающем режиме в интервале частот 4000–400 см^{-1} . Образцы для получения спектров представляли собой спрессованные та-

блетки смеси бромидка калия и целевого вещества в соотношении 400 : 1 по массе.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали в лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина при 298 К на спектрометре Bruker Avance III 600 (600.13 или 150.90 МГц для ^1H and ^{13}C соответственно, в DMSO-d_6 (99%, Deutero GmbH).

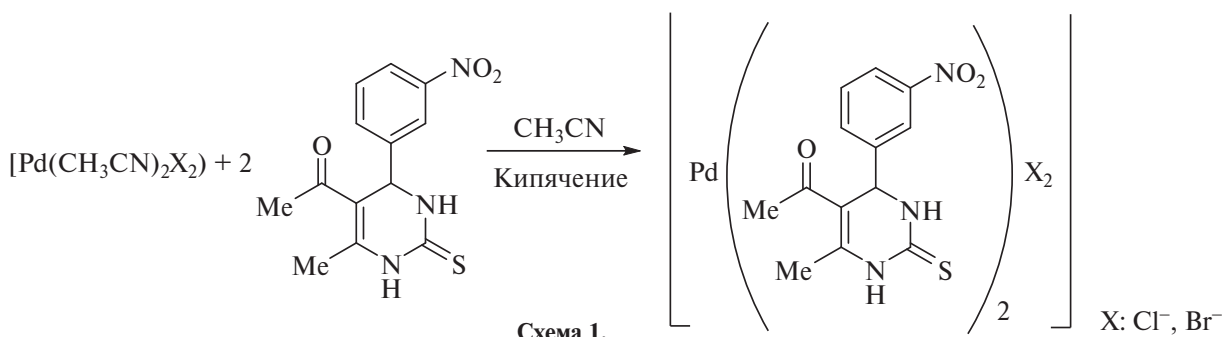
Кристаллическую структуру комплекса $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) определяли методом порошкового рентгеноструктурного анализа, пРСА [31–33]. Дифрактограмму измеряли при комнатной температуре с помощью порошкового лабораторного дифрактометра Guinier-Huber G670 с изогнутым германиевым монохроматором ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). Дифрактограмма проиндексирована в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/c$ была выбрана с учетом систематических погасаний при уточнении методом Паули [34]. Структура решена методом симулированного отжига и уточнена с помощью программы MRIA [35] по известной процедуре, описанной нами ранее [36–39]. Рисунок молекулярной структуры I подготовлен с помощью программы PLATON [40].

Кристаллографические данные структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных: (CCDC № 2233053; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Элементный анализ выполняли на C, H, N, S-анализаторе EA 1112 (Thermo Finnigan Italia S.p.A.) на базе ЦКП ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Каталитические свойства комплексов $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II), а также PdCl_2 и PdBr_2 изучали в гетерогенном процессе эпоксицирования аллилового спирта в среде метанола пероксидом водорода при 30°C в течение 90 мин в термостатируемом стеклянном реакторе с рубашкой и обратным холодильником при активном перемешивании согласно методике, описанной в [41].

Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии (хроматограф “Цвет”) с использованием внутреннего стандарта — этилбензоата (стеклянная набивная колонка 3 м × 3 мм, хроматографическая фаза 3% OV17 на chromaton-N-super; газ-носитель — гелий; детек-



тор — катарометр. Содержание H_2O_2 определяли иодометрическим титрованием.

Синтез 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-тиона (L). В круглодонной колбе на 50 мл к 5 мл ДМФА добавляли навески тиомочевины 2.360 г (0.030 ммоль), м-нитробензальдегида 4.470 г (0.030 ммоль) и 3.100 мл (0.030 ммоль) ацетилацетона с использованием каталитического количества ZnCl_2 (10 мг). Реакцию проводили при перемешивании и кипячении с обратным холодильником в течение 12 ч. К образовавшемуся раствору насыщенного кирпичного цвета с осадком желтого цвета приливали 5 мл изопропилового спирта (ИПС), после чего реакцию при перемешивании кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. Образовавшуюся суспензию насыщенного оранжевого цвета перемещали в мерный стакан со льдом и добавляли 100 мл этилацетата. Перемешивали в течение 30 мин полученную трехкомпонентную эмульсию, представляющую собой оранжевый водный слой с жидкой прослойкой целевого вещества и темно-коричневым слоем этилацетата над ним. Отделяли органический слой декантацией. Процедуру повторяли еще раз с 30 мл этилацетата. Далее к оставшейся водной эмульсии приливали 75 мл ИПС — жидкая прослойка вещества превратилась в легкий светло-желтый осадок. Перемешивали смесь в течение 30 мин. Далее светло-желтый осадок отфильтровывали, последовательно промывали ИПС (5 мл $\times$ 3 раза) и диэтиловым эфиром (5 мл $\times$ 3 раза). Порошок высушивали под вакуумом в течение часа. Выход L составлял 54%. $T_{\text{пл}} = 271\text{--}273^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3300 ($\nu(\text{N—H})$), 3181 ($\nu(\text{N—H})$), 1610 ($\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$), 1573 (тиоамид I $\delta(\text{N—H}) + \nu(\text{C—N})$), 1532 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{Ar})$), 1346 ($\nu_s(\text{NO}_2)$), 1187 (тиоамид II $\nu(\text{C—N}) + \delta(\text{N—H})$), 1023 (тиоамид III $\nu(\text{C—N}) + \nu(\text{C=S})$), 760 (тиоамид IV $\nu(\text{C=S})$).

ЯМР ^1H (DMCO-d_6 ; 600 МГц; δ , м.д.): 10.33 (с., 1H, NH), 9.76 (с., 1H, NH), 8.13 (м., 1H, Ph), 8.10 (с., 1H, Ph), 7.66 (м., 2H, Ph), 5.45 (д., 1H, $J = 3.9$ Гц, CH), 2.37 (с., 3H, CH_3CO), 2.24 (с., 3H, CH_3).

ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 ; 151 МГц; δ , м.д.): 194.6 (C=O), 174.6 (C=S), 147.9 (C^6), 145.6 (C, Ph), 144.9 (C, Ph), 133.0 (C, Ph), 130.3 (C, Ph), 122.6 (C, Ph), 121.2 (C, Ph), 110.2 (C^5), 30.7 (CH_3CO), 18.4 (CH_3).

Координационные соединения палладия(II) $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II) получали путем замещения лиганда в промежуточных лабильных хорошо растворимых ацетонитрильных комплексах палладия(II), превращение в которые происходило посредством растворения соответствующей соли палладия(II) при комнатной температуре в ацетонитриле (CH_3CN). Схема синтеза координационных соединений палладия(II) представлена на схеме 1.

Синтез дихлоро-бис(5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-тион)палладия(II), $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I). При комнатной температуре и перемешивании к CH_3CN (10 мл) добавляли PdCl_2 (0.0300 г, 0.172 ммоль). К полученному раствору ацетонитрильного комплекса $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ прибавляли навеску лиганда (0.100 г, 0.343 ммоль). Реакцию проводили при кипячении и активном перемешивании в течение 8 ч на глицириновой бане. Полученный оранжевый раствор со светло-оранжевым осадком охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. Выход соединения I — 74%. $T_{\text{пл}} = 236\text{--}238^\circ\text{C}$.

Найдено, % C 40.88; H 3.43; N 11.12; S 8.77.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$

вычислено, % C 41.09; H 3.45; N 11.06; S 8.44.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3243 ($\nu(\text{N—H})$), 3199 ($\nu(\text{N—H})$), 1628 ($\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$), 1565 (тиоамид

I $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N})$), 1530 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{Ar})$), 1349 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1208 (тиоамид II $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$), 1011 (тиоамид III $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$), 730 (тиоамид IV $\nu(\text{C}=\text{S})$).

ЯМР ^1H (600 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 11.15 (м., 1H, NH), 9.84 (с., 1H, NH), 8.14 (м., 1H, Ph), 8.09 (м., 1H, Ph), 7.69 (м., 2H, Ph), 5.52 (м., 1H, CH), 2.35 (с., 3H, CH_3CO), 2.25 (м., 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (151 МГц; $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 194.4 ($\text{C}=\text{O}$), 167.0 ($\text{C}=\text{S}$), 147.8 (C^6), 142.9 (C, Ph), 142.2 (C, Ph), 133.5 (C, Ph), 130.3 (C, Ph), 123.1 (C, Ph), 122.1 (C, Ph), 112.5 (C^5), 30.7 (CH_3CO), 18.2 (CH_3).

Синтез дибромо-бис(5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)палладия(II), $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II). При комнатной температуре и перемешивании к CH_3CN (10 мл) добавляли PdBr_2 (0.0460 г, 0.172 ммоль) с образованием ацетонитрильного комплекса $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$. К полученному раствору ацетонитрильного комплекса прибавляли навеску лиганда L (0.100 г, 0.343 ммоль). Реакцию проводили при кипячении и активном перемешивании в течение 8 ч на глицириновой бане. Полученный желтый раствор с большим количеством светло-желтого осадка остужали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. Выход II – 75%, $T_{\text{пл}} = 240\text{--}241^\circ\text{C}$.

Найдено, % C 36.91; H 3.05; N 9.93; S 7.93.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Pd}$

вычислено, % C 36.79; H 3.09; N 9.90; S 7.55.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3297 ($\nu(\text{N}-\text{H})$), 3233 ($\nu(\text{N}79$; H 3.09; N 9.90; S 7.55, 1619 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1568 (тиоамид I $\delta(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{N})$), 1530 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{Ar})$), 1350 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1208 (тиоамид II $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$), 1010 (тиоамид III $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$), 723 (тиоамид IV $\nu(\text{C}=\text{S})$).

ЯМР ^1H (600 МГц; $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 10.96 (м., 1H, NH), 10.35 (м., 1H, NH), 8.11 (м., 2H, Ph), 7.69 (м., 2H, Ph), 5.60 (м., 1H, CH), 2.36 (с., 3H, CH_3CO), 2.26 (с., 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (151 МГц; $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 195.3 ($\text{C}=\text{O}$), 169.5 ($\text{C}=\text{S}$), 148.2 (C^6), 144.4 (C, Ph), 143.4 (C, Ph), 134.1 (C,

Ph), 130.7 (C, Ph), 123.5 (C, Ph), 122.5 (C, Ph), 112.3 (C^5), 31.3 (CH_3CO), 18.7 (CH_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах соединений Биджинелли наиболее характеристическими являются полосы, которые соответствуют колебаниям связей тиокарбамидного фрагмента, а также тех функциональных групп, которые непосредственно сопряжены с ним, так как именно они подвергаются изменениям (расщеплению, значительному смещению), по которым можно судить об образовании координационного соединения. Данные полосы называются тиоамидными полосами (I, II, III, IV) и отличаются друг от друга связями, которые вносят больший вклад в ту или иную полосу. Так, полосы тиоамид I и II характеризуются колебаниями связей $\delta(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$, полоса тиоамид III – колебаниями связей $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{S})$, а полоса тиоамид IV – только колебаниями связи $\nu(\text{C}=\text{S})$. В спектрах комплексов $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (II) наблюдаются сдвиги этих характеристических полос по сравнению со спектром L.

Полосы валентных колебаний связи N–H в спектрах комплексов I и II подверглись значительным сдвигам от 60 до 100 см^{-1} . Это может быть связано с резкими изменениями в водородных связях после координации. Также наблюдается заметное смещение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетильной группы и $\nu(\text{C}=\text{C})$ пиримидинового кольца в область высоких частот. Это связано с возникновением новых контактов в структуре комплексов с участием ацетильной группы в образовании водородных связей типа N–H...O. Полосы тиоамид I, III, IV в спектрах обоих комплексов сдвинулись в область низких частот, полоса тиоамид II сдвинулась в область высоких частот. Данные изменения свидетельствуют об образовании комплексного соединения (табл. 1). Более того, изменения в спектрах обоих комплексов практически идентичны, что свидетельствует об их изоструктурности.

Таблица 1. Характеристические полосы в ИК-спектрах структур I и II

Соединение	Волновое число характеристических полос, см^{-1}			
	тиоамид I $\delta(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{N})$	тиоамид II $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$	тиоамид III $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$	тиоамид IV $\nu(\text{C}=\text{S})$
L	1573	1187	1023	760
$[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$	1565	1208	1011	730
$[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$	1568	1208	1010	723

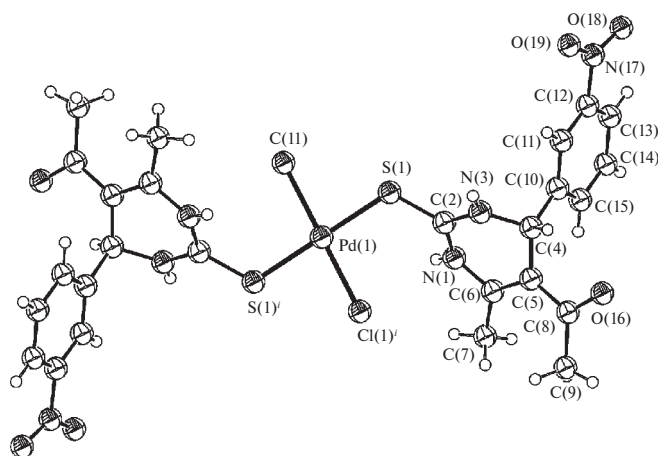


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I, показывающая нумерацию неводородных атомов и сферы атомных смещений 50% вероятности. Атом Pd(1) находится в центре инверсии, нумерованные атомы связаны с нумерованными операциями симметрии $i-x$, $1-y$, $2-z$.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C все произошедшие изменения: сильное уширение сигналов, образование мультиплетов — говорят о драматическом влиянии координации с палладием и о конкурентном связывании палладия с молекулами ДМСО, который использовался в качестве растворителя для получения ЯМР-спектров. По данным спектроскопии ЯМР, снова четко видно, что наиболее сильному влиянию при координации подвергаются протоны и углеродные атомы тиокарбамидного фрагмента и находящиеся с ним в сопряжении протоны и углеродные атомы других функциональных групп.

Кристаллографические параметры координационного соединения $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) (рис. 1) представлены в табл. 2. Атом палладия координируется двумя ионами хлора и двумя атомами серы двух лигандов и находится в искаженной плоско-квадратной конфигурации. Связь $\text{C}=\text{S}$ удлинена по сравнению с аналогичной связью некоординированного лиганда. Длины связей $\text{Pd}(1)-\text{Cl}(1)$ и $\text{Pd}(1)-\text{S}(1)$ равны 2.288(3) и 2.275(3) Å соответственно, угол $\text{S}(1) \text{ Pd}(1) \text{ Cl}(1)^\circ = 94.8(1)^\circ$. Все длины и углы внутримолекулярных связей находятся в пределах нормальных диапазонов, сравнимых с найденными в Кембриджской структурной базе данных [42] значениями для подобных соединений. В каждом координированном лиганде обе аминогруппы (N(1) и N(3)) участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$, связывающих молекулы в цепочки (табл. 3).

Таблица 2. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$
M	759.95
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Длина волны, Å	1.54059
a , Å	8.6354(7)
b , Å	24.5266(18)
c , Å	7.2853(5)
β , град	106.732(19)
V , Å ³	1477.68(19)
Z	2
D_x , г см ⁻³	1.708
μ , мм ⁻¹	8.505
$2q_{\min} - 2q_{\max}$; $\Delta 2\theta$, град	5.00–77.00; 0.01
Число параметров/ограничений	125/75
R_p , R_{wp} , R_{exp}	0.0249, 0.0315, 0.0165

Таблица 3. Основные длины связей, валентные углы и геометрические параметры водородной связи в $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]^*$

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Pd(1)—Cl(1)	2.288(3)	Cl(1) Pd(1) S(1)	94.8(1)
Pd(1)—S(1)	2.275(3)	S(1) Pd(1) Cl(1) ⁱ	85.2(1)
S(1)—C(2)	1.702(11)	Pd(1) S(1) C(2)	115.8(3)
D—H...A	Расстояние, Å		Угол D—H...A, град
	D—H	H...A	D...A
N(3)—H(3)...Cl(1)	0.86	2.42	3.166(7)
N(1)—H(1)...O(16)	0.86	2.07	2.930(8)
C(7)—H(7C)...O(18)	0.96	2.42	3.260(12)
			146
			174
			146

*Код симметрии: $i-x$, $1-y$, $2-z$.

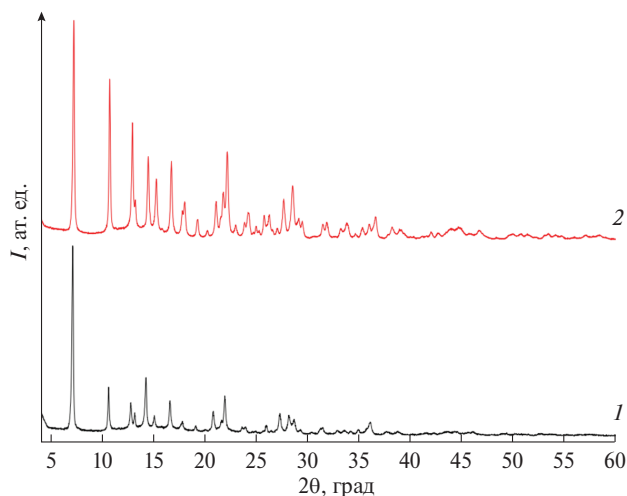


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы II (кривая 1) и I (кривая 2).

Была получена дифрактограмма комплекса II, сравнение которой с дифрактограммой комплекса I показывает наличие аналогичных пиков, что доказывает изоструктурность синтезированных комплексов (рис. 2).

Каталитическая активность полученных координационных соединений была оценена в модельном процессе эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода в среде метанола (схема 2).

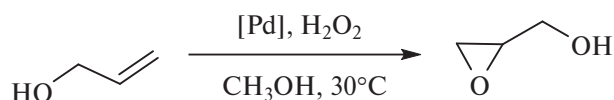


Схема 2.

В настоящее время в качестве катализаторов данного процесса используются титансодержащие цеолитные катализаторы [43]. Наибольшее распространение в практике получили титансиликалиты марки TS-1 [44–46]. Полученные в ходе эпексидирования при использовании комплексов палладия результаты рассматривали в сравнении с результатами, полученными в тех же условиях при использовании в качестве катализаторов солей палладия (PdCl_2 и PdBr_2) и титансиликалитного катализатора TS-1. В ходе проведения эксперимента отбирали пробы реакционной смеси для определения концентраций пероксида водорода (ПВ) (иодометрическим титрованием) и аллилового спирта (АС), глицидола (ГД) и побочных продуктов — методом газовой хроматографии. Кинетические кривые расходования реагентов (аллиловый спирт, пероксид водорода) и образования основного продукта процесса (глицидол) для случая использования TS-1 в качестве катализатора представлены на рис. 3.

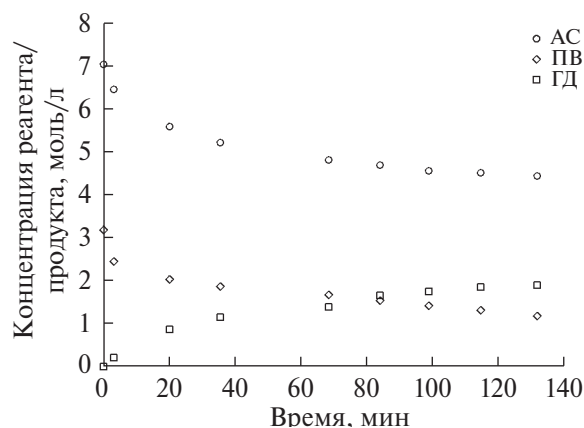


Рис. 3. Кинетические кривые расходования реагентов (АС — аллиловый спирт, ПВ — пероксид водорода) и образования целевого продукта (ГД — глицидол) в ходе процесса эпексидирования с использованием в качестве катализатора TS-1.

В результате проведения серии экспериментов были определены основные показатели процесса ($X_{\text{АС}}$, $X_{\text{ПВ}}$ — степень превращения аллилового спирта и пероксида водорода соответственно (%); $\Phi_{\text{ГД/АС}}$, $\Phi_{\text{ГД/ПВ}}$ — селективность образования глицидола по аллиловому спирту и пероксиду водорода соответственно (%); TON — отношение количества г-молей полученного глицидола или аллилового спирта к количеству г-моль загруженного в реактор комплекса палладия или к количеству г-атомов титана в загруженном в реактор количестве цеолита TS-1) (табл. 4).

Установлено, что комплексы I и II обладают каталитической активностью в реакции эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода, которая соизмерима с каталитическими свойствами галогенидов палладия. Активность соединений палладия в данной реакции уступа-

Таблица 4. Основные показатели процесса эпексидирования аллилового спирта в среде метанола пероксидом водорода

Катализатор	$X_{\text{АС}}, \%$	$X_{\text{ПВ}}, \%$	$\Phi_{\text{ГД/АС}}, \%$	$\Phi_{\text{ГД/ПВ}}, \%$	TON (ГД)	TON (АС)
I	15.5	12.5	16.6	37.8	1.7	10
PdCl_2	30.1	9.6	8.3	26.0	1.2	14
I*	23.0	8.4	20.3	45.2	5.6	20
II	28.2	5.7	8.0	38.4	1.3	16
PdBr_2	20.4	5.5	13.1	38.6	1.3	9
II*	28.9	6.3	26.7	22.1	2.0	43
TS-1	46.9	62.6	97.8	95.1	27.0	27

I*, II* — образцы были однократно использованы в каталитическом процессе, отфильтрованы и высушены, после чего загружены в реакцию для оценки возможности повторного их использования в качестве катализаторов. Структура выделенных образцов после однократного использования в процессе была проанализирована методом ИК-спектроскопии; было доказано, что образцы не претерпели структурных изменений в ходе эксперимента.

ет результатам, полученным в тех же условиях при использовании цеолита TS-1. В ходе эпоксидирования было зафиксировано образование побочных продуктов олигомеризации и полимеризации аллилового спирта. Интенсивное протекание побочных реакций, продукты которых тормозят основной процесс, мешает пока рассматривать катализаторы на основе палладия в качестве потенциальной альтернативы внедренным в практику титансиликалитным катализаторам.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ведущего научного сотрудника ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина И.А. Замилацкова за получение ЯМР-спектров лиганда и комплексов. Элементный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kokina T.E., Glinskaya L.A., Sheludyakova L.A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 163. P. 121.
- Moro A.C., Mauro A.E., Netto A.V.G. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 11. P. 4611.
- Nadeem S., Bolte M., Ahmad S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 13. P. 3261.
- Rohini G., Ramaiah K., Aneesrahman K. N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 12. P. 4567.
- Da Silva D. L., Reis F. S., Muniz D. R. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 8. P. 2645.
- Sashidhara K.V., Avula S.R., Sharma K. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 60. P. 120.
- Kuzovlev A.S., Volkova D.A., Parfenova I. V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 7865.
- Kappe C.O. // Eur. J. Med. Chem. 2000. V. 35. P. 1043.
- Sati B. E., Sati H., Nargund L.V.G. et al. // Orient. J. Chem. 2012. V. 28. № 2. P. 1055.
- Chikhale R., Thorat S., Pant A. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. № 20. P. 6689.
- Sawant R.L., Sarode V.I., Jadha G. D. et al. // Med. Chem. Res. 2011. V. 21. № 8. P. 1825.
- Kwon O.W., Moon E., Chari M.A. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. V. 22. № 16. P. 5199.
- Shkurko O.P., Tolstikova T.G., Sedova V.F. // Rus. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 10. P. 1056.
- Lauro G., Strocchia M., Terracciano S. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 80. P. 407.
- Crespo A., El Maatougui A., Biagini P. et al. // ACS Med. Chem. Lett. 2013. V. 4. № 11. P. 1031.
- Cepeda V., Fuertes M., Castilla J. et al. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2007. V. 7. № 1. P. 3.
- Alderden R.A., Hall M. D., Hambley T.W. // J. Chem. Ed. 2006. V. 83. № 5. P. 728.
- Kartalou, M. Essigmann, J.M. // Mut. Res. 2001. V. 478. № 1–2. P. 23.
- De Moura T. R., Cavalcanti S. L., Sakamoto-Hojo E.T. et al. // Transition Met. Chem. 2017. V. 42. № 6. P. 565.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Hsu S. C.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 134. P. 109018.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Chithravel V. et al. // Res. Chem. 2021. V. 3. P. 100157.
- Bharati P., Bharti A., Nath P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 443. P. 160.
- Pearson R.G. // Phys. Inorg. Chem. 1963. V.85. № 22. P. 3533.
- Ruan J., Xiao J. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. № 8. P. 614.
- Sherwood J., Clark J. H., Fairlamb I. J.S. et al. // Green Chem. 2019. V. 21. P. 2164.
- Gadge S.T., Bhanage B.M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 10367.
- Wang D., Weinstein A. B., White P. B. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 5. P. 2636.
- Engle K.M., Yu J-Q. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 8927.
- Zhang L-M., Li H-Y., Li H-X. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 11230.
- Jia W-G., Gao L-L, Wang Z-B. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 42792.
- Chernyshev V.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2001. V. 50. P. 2273.
- Cerny R. // Crystals. 2017. V. 7. P. 142.
- Hughes C.E., Reddy G. N.M., Masiero S. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 3971.
- Pawley G.S. // J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. P. 357.
- Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
- Zhukov S.G., Chernyshev V.V., Babaev E. V. et al. // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. P. 5.
- Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
- Andreev S.V., Zverev S.A., Zamilatskov I.A. et al. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. P. 47.
- Erzina D.R., Zamilatskov I.A., Stanetskaya N. M. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 1508.
- Spek A.L. // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. P. 148.
- Pastukhova Zh. Yu., Levitin V.V., Katsman E.A. et al. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 5. P. 551.
- Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. 2014. V. 53. P. 662.
- Bordiga S., Bonina F., Damin A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 35. P. 4854.

44. Taramasso M., Perego G., Notari B. US Pat. № 4410501. 1983.
45. Flaningen E.M., Bennett J.M., Grose R.W. et al. // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
46. Lane B.S., Burgess K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 2457.

Palladium Complexes of Pyrimidine-2-thiones: Synthesis, Structures, and Properties

A. S. Kuzovlev^{1, 2, *}, N. A. Gordeeva³, Zh. Yu. Pastukhova³, V. V. Chernyshev^{1, 4},
G. A. Buzanov⁵, S. F. Dunaev¹, and L. G. Bruk³

¹Moscow State University, Moscow, Russia

²Tyumen State University, Tyumen, Russia

³MIREA – Russian Technological University (MIREA), Moscow, Russia

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁵Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: a.s.kuzovlev@gmail.com

Complexes [PdL₂Cl₂](I) and [PdL₂Br₂](II) (L is 5-acetyl-6-methyl-4-(3-nitrophenyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2-thione) are synthesized and characterized by spectral methods (¹H, ¹³C NMR and IR spectroscopy). The crystal structure of complex I is determined (CIF file CCDC no. 2233053) in which the palladium atom is coordinated by two halide ions and two sulfur atoms of two ligands L in a distorted square planar geometry. The catalytic activity of the synthesized palladium(II) complexes in the model epoxidation of allyl alcohol is estimated in comparison with the catalytic activity of the corresponding palladium halides and titanium-containing zeolite TS-1.

Keywords: Biginelli compounds, pyrimidine-2-thione, palladium, catalysis, epoxidation

REFERENCES

- Kokina T.E., Glinskaya L.A., Sheludyakova L.A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 163. P. 121.
- Moro A.C., Mauro A.E., Netto A.V.G. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 11. P. 4611.
- Nadeem S., Bolte M., Ahmad S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 13. P. 3261.
- Rohini G., Ramaiah K., Aneesrahman K.N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 12. P. 4567.
- Da Silva D.L., Reis F.S., Muniz D.R. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 8. P. 2645.
- Sashidhara K.V., Avula S.R., Sharma K. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 60. P. 120.
- Kuzovlev A.S., Volkova D.A., Parfenova I.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 7865.
- Kappe C.O. // Eur. J. Med. Chem. 2000. V. 35. P. 1043.
- Sati B. E., Sati H., Nargund L.V.G. et al. // Orient. J. Chem. 2012. V. 28. № 2. P. 1055.
- Chikhale R., Thorat S., Pant A. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. № 20. P. 6689.
- Sawant R.L., Sarode V.I., Jadha G.D. et al. // Med. Chem. Res. 2011. V. 21. № 8. P. 1825.
- Kwon O.W., Moon E., Chari M.A. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. V. 22. № 16. P. 5199.
- Shkurko O.P., Tolstikova T.G., Sedova V.F. // Rus. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 10. P. 1056.
- Lauro G., Strocchia M., Terracciano S. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 80. P. 407.
- Crespo A., El Maatougui A., Biagini P. et al. // ACS Med. Chem. Lett. 2013. V. 4. № 11. P. 1031.
- Cepeda V., Fuertes M., Castilla J. et al. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2007. V. 7. № 1. P. 3.
- Alderden R.A., Hall M.D., Hambley T.W. // J. Chem. Ed. 2006. V. 83. № 5. P. 728.
- Kartalou, M. Essigmann J.M. // Mut. Res. 2001. V. 478. № 1–2. P. 23.
- De Moura T.R., Cavalcanti S.L., Sakamoto-Hojo E.T. et al. // Transition Met. Chem. 2017. V. 42. № 6. P. 565.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Hsu S.C.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 134. P. 109018.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Chithravel V. et al. // Res. Chem. 2021. V. 3. P. 100157.
- Bharati P., Bharti A., Nath P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 443. P. 160.
- Pearson R.G. // Phys. Inorg. Chem. 1963. V.85. № 22. P. 3533.
- Ruan J., Xiao J. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. № 8. P. 614.
- Sherwood J., Clark J.H., Fairlamb I.J.S. et al. // Green Chem. 2019. V. 21. P. 2164.
- Gadge S.T., Bhanage B.M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 10367.
- Wang D., Weinstein A.B., White P.B. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 5. P. 2636.
- Engle K.M., Yu J.-Q. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 8927.
- Zhang L.-M., Li H.-Y., Li H.-X. et al. // Inorg. Chem.

2017. V. 56. P. 11230.
30. Jia W-G., Gao L-L, Wang Z-B. *et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 42792.
31. Chernyshev V.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2001. V. 50. P. 2273.
32. Cerny R. // Crystals. 2017. V. 7. P. 142.
33. Hughes C.E., Reddy G. N.M., Masiero S. *et al.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 3971.
34. Pawley G.S. // J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. P. 357.
35. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
36. Zhukov S.G., Chernyshev V.V., Babaev E.V. *et al.* // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. P. 5.
37. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
38. Andreev S.V., Zverev S.A., Zamilatskov I.A. *et al.* // Acta Crystallorg. C. 2017. V. 73. P. 47.
39. Erzina D.R., Zamilatskov I.A., Stanetskaya N. M. *et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 1508.
40. Spek A.L. // Acta Crystallorg. D. 2009. V. 65. P. 148.
41. Pastukhova Zh. Yu., Levitin V.V., Katsman E.A. *et al.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 5. P. 551.
42. Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. 2014. V. 53. P. 662.
43. Bordiga S., Bonina F., Damin A. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 35. P. 4854.
44. Taramasso M., Perego G., Notari B. US Pat. № 4410501. 1983.
45. Flaningen E.M., Bennett J.M., Grose R.W. *et al.* // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
46. Lane B.S., Burgess K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 2457.

КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА ЗОЛОТА(I) С 4-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНИЛИЗОЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. Г. А. Гаврилов¹, К. Н. Давлетбаева¹, М. А. Кинжалов^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Серия моноизоцианидных $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**IIa**), Br (**IIb**), I (**IIc**) и бис-изоцианидных $[\text{Au}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**IIIa**), Br (**IIIb**), I (**IIIc**)) комплексов золота(I) синтезирована взаимодействием $[\text{AuCl}(\text{Tht})]$ (Tht = тетрагидротиофен) и соответствующего изоцианида. Молекулярное строение **IIa** – **IIc** установлено с помощью РСА (CCDC № 2253450 (**IIa**), 2253447 (**IIb**), 2253448 (**IIc**)). Кристаллы **IIb** и **IIc** изоструктурны; в них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно галогенные связи $\text{C} - \text{X} \cdots \text{Cl} - \text{Au}$, взаимодействия “ π -дырка” $(\text{C}_{\text{CNR}}) \cdots d_{\zeta_2}(\text{Au})$ и аурофильные взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{Au}$, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D-супрамолекулярному полимеру. Кристаллы **IIb**, **IIc** и **IIIa**, **IIIb** фосфоресцируют при комнатной температуре; соединения **IIa** и **IIIc** люминесцентными свойствами не обладают; механическое измельчение порошков **IIa** – **IIc** и **IIIa** – **IIIc** не приводит к изменению их фотофизических свойств.

Ключевые слова: фотолюминесценция, комплексы золота, изоцианиды, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X24010079 **EDN:** OSGWNJ

Координационные соединения золота требуются для создания функциональных материалов и медицинских препаратов. Большое многообразие фотофизических свойств, которые проявляют комплексы золота, сделало этот класс соединений одним из наиболее перспективных типов металлосодержащих люминофоров [1–6]; люминесцирующие комплексы золота применяются в качестве эмиссионных слоев в органических светоизлучающих диодах [1, 7, 8], люминесцентных хемосенсоров в аналитической химии [1], фотохромных соединений в оптоэлектронных материалах [9–11] и в органических устройствах хранения данных [12]. Фотофизические свойства комплексов золота, в первую очередь, задаются свойствами органического лиганда; однако в твердой фазе фотофизические свойства также связаны с межмолекулярными нековалентными взаимодействиями [13]. В частности, значительное

влияние на фотофизические свойства оказывают межмолекулярные аурофильные взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{Au}$, которые являются частным случаем нековалентных взаимодействий металл – металл [14–16].

В последнее десятилетие активно изучаются комплексы золота(I) с изоцианидными лигандами [17]. Благодаря линейной конфигурации изоцианидного фрагмента в значительной части изученных соединений в твердой фазе происходит образование коротких контактов $\text{Au} \cdots \text{Au}$, при этом вариация изоцианидного заместителя способствует образованию различных супрамолекулярных агрегатов – димеры [18], тетрамеры [19], 1D- [20] и 2D-полимеры [21–28]. Широкому использованию изоцианидных комплексов золота(I) в создании материалов препятствует неконтролируемое изменение фотофизических характеристик, связанное с образованием не-

скольких кристаллических форм [29], поскольку различные кристаллические формы имеют разные фотофизические свойства [20]. Введение дополнительных центров нековалентного связывания в состав органических лигандов может стабилизировать определенную кристаллическую форму за счет образования структуру-определяющих нековалентных взаимодействий и, таким образом, решить проблему получения материалов с воспроизводимыми фотофизическими характеристиками [30–34].

В недавних исследованиях нами предложен новый класс металлоорганических синтонов для кристаллохимического дизайна с участием галогенных связей, а именно комплексы палладия(II) и платины(II) с галогензамещенными фенилизоцианидами $[M(X^M)_2(CNC_6H_4-4-X)L]$ ($M = Pd, Pt$; $X^M = Br, I$; $X = Cl, Br, I$; $L = CNC_6H_4-4-X, PPh_3$) [35–37]. В серии экспериментальных и теоретических исследований нами показано, что ковалентносвязанные атомы галогенов в составе арилизоцианидных лигандов имеют электрофильную область с положительным значением молекулярного электростатического потенциала, соответствующую положению “ σ -дырки” [38], что делает эти атомы галогенов потенциальными донорами галогенной связи [36]. В то же время галогениды X^M , связанные с металлоцентром, демонстрируют отрицательный молекулярный электростатический потенциал по всей поверхности и могут действовать исключительно как нуклеофильные компоненты в образовании галогенной связи. Мы предположили, что кристаллические формы комплексов хлорида золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами могут быть стабилизированы за счет образования межмолекулярной галогенной связи, так как такие соединения одновременно содержат электрофильные и нуклеофильные центры, пригодные для образования нековалентных взаимодействий.

В представленной работе получена серия моноизоцианидных $[AuCl(CNC_6H_4-4-X)]$ ($X = Cl$ **IIa**, Br **IIb**, I **IIc**) и бис-изоцианидных $[Au(CN_6H_4-4-X)_2](PF_6)$ ($X = Cl$ **IIIa**, Br **IIIb**, I **IIIc**) комплексов золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами, изучена кристаллическая структура, фотофизические свойства в твердой фазе (люминесценция, время жизни возбужденного состояния и квантовый выход фотолуминесценции), а также влияние механического воздействия на люминесцентные свойства в твердой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие исходные вещества и растворители (фирма Aldrich) без дополнительной очистки. Элементный анализ (C, H, N) проводили на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ. Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением (ЭРИМС). Растворитель – метанол. Значения m/z приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Инфракрасные спектры записывали на спектрометре Shimadzu FTIR8400S ($4000–400\text{ см}^{-1}$, образцы таблетировали с KBr). Спектры ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$ регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ (рабочая частота 400.13 МГц (1H), 100.61 МГц (^{13}C)) при комнатной температуре, растворитель – $CDCl_3$.

Синтез комплексов IIa–IIc. К раствору $[AuCl(Tht)]$ (I) (50 мг, 0.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) по каплям добавляли раствор изоцианида (**CNR**) (0.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин, после чего реакционную массу упаривали при пониженном давлении досуха. Твердый продукт промывали гексаном (2 мл), кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 –гексан (4 мл, 3 : 1 об.) и сушили на воздухе.

IIa. Выход – 48 мг (98%). Белый порошок.

Найдено, %: C 22.93; H 1.11; N 3.68.

Для $C_7H_4NCl_2Au$

вычислено, %: C 22.72; H 1.09; N 3.79.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_7H_4NCl_2AuNa^+$ 391.9284, найдено $[M + Na]^+$ 391.9289. ИК (KBr; ν , см^{-1}): 2236 $\nu(C\equiv N)$. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ): 7.50–7.56 (м., 4H). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (125.73 МГц, $CDCl_3$): 122.90 (C_{CNR}), 128.17 (C^3 и C^5), 130.52 (C^2 и C^6), 138.27 (C^4). Сигнал атома C^1 зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

IIb. Выход – 47 мг (97%). Белый порошок.

Найдено, %: C 20.64; H 1.12; N 3.22.

Для $C_7H_4NClBrAu$

вычислено, %: C 20.29; H 0.97; N 3.38.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $C_7H_4NAuBrClNa^+$ 435.8779, найдено $[M + Na]^+$ 435.8778. ИК (KBr; ν , см^{-1}): 2225 $\nu(C\equiv N)$. 1H ЯМР (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 7.44 (д, 2H, $^3J_{H,H} = 8.7\text{ Гц}$), 7.66–7.70 (м, 2H).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 126.43 (C^4), 128.23 (C^3 и C^5), 133.51 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 и C_{CNR} зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Ис. Выход — 48 мг (93%). Светло-желтый порошок.

Найдено, %: C 18.83; H 0.90; N 2.95.

Для $\text{C}_7\text{H}_4\text{NClAu}$

вычислено, %: C 18.22; H 0.87; N 3.04.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_7\text{H}_4\text{NAuClINa}^+$ 483.8640, найдено $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 483.8640. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2225 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.27–7.31 (м, 2H), 7.89–7.93 (м, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.61 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{CH}_2\text{Br}_2$, δ): 98.24 (C^4), 128.77 (C^3 и C^5), 139.36 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 и C_{CNR} зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Синтез комплексов IIIa – IIIc. К раствору $[\text{AuCl}(\text{Tht})]$ (I) (50 мг, 0.16 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) добавляли раствор KPF_6 (0.50 ммоль, 90 мг) в MeOH (2 мл) и далее по каплям добавили раствор CNR (0.32 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 30 мин., после чего осадок отделяли декантацией и декантат фильтровали через заполненный целитом стеклянный пористый фильтр. Фильтрат упаривали на ротонном испарителе досуха; твердый продукт кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 –гексан (4 мл, 3 : 1 об.).

IIIa. Выход — 41 мг (81%). Светло-желтый порошок.

Найдено, %: C 27.33; H 1.45; N 4.48.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{PAu}$

вычислено, %: C 27.25; H 1.31; N 4.54.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuCl}_2^+$ 470.9725, найдено $[\text{M}]^+$ 470.9719. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2238 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.37–7.41 (м, 4H), 7.43–7.47 (м, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 124.49 (C^3 и C^5), 129.51 (C^2 и C^6), 133.86 (C^4). Сигналы атомов C^1 и C_{CNR} зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

IIIb. Выход — 42 мг (83%). Белый порошок.

Найдено, %: C 24.04; H 1.12; N 3.91.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_6\text{PBr}_2\text{Au}$

вычислено, %: C 23.82; H 1.14; N 3.97.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuBr}_2^+$ 558.8720, найдено $[\text{M}]^+$ 558.8718. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2231 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 7.38 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Гц), 7.54 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 124.71 (C^3 и C^5), 132.50 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 , C^4 и $\text{C}_{\text{isocyanide}}$ зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

IIIc. Выход — 35 мг (70%). Светло-желтый порошок.

Найдено, %: C 20.86; H 0.91; N 2.91.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_6\text{PI}_2\text{Au}$

вычислено, %: C 21.02; H 1.01; N 3.50.

Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuI}_2^+$ 654.8442, найдено $[\text{M}]^+$ 654.8442. ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 2224 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.33 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Гц), 7.74 (д, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (125.73 МГц, CDCl_3 , δ): 125.34 (C^3 и C^5), 138.69 (C^2 и C^6). Сигналы атомов C^1 , C^4 и $\text{C}_{\text{isocyanide}}$ зафиксировать не удалось вследствие низкой растворимости образца.

Монокристаллы соединений IIa – IIc получали медленным упариванием растворителя из раствора комплексов в дихлорметане.

РСА IIa, IIb и IIc проведен на дифрактометре Xcalibur, Eos (монокроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54184$ Å) при 100 К. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [39] встроенной в комплекс OLEX2 [40]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [41]. Атомы водорода уточнены в расчетных позициях.

Структуры размещены в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2253450 (IIa), 2253447 (IIb) и 2253448 (IIc)); дополнительные кристаллографические данные могут быть получены на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

IIa. $\text{C}_7\text{H}_4\text{NCl}_2\text{Au}$, $M = 369.98$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/m$, $a = 4.9552(2)$, $b = 7.4712(2)$, $c = 11.4845(3)$ Å, $\beta = 94.729(2)^\circ$, $V = 423.72(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 2.900$ г/см³, $\mu = 37.848$ мм⁻¹, размер кристалла $0.21 \times 0.15 \times 0.14$ мм³, всего отражений 3196, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 817 ($R_{\text{int}} = 0.0508$),

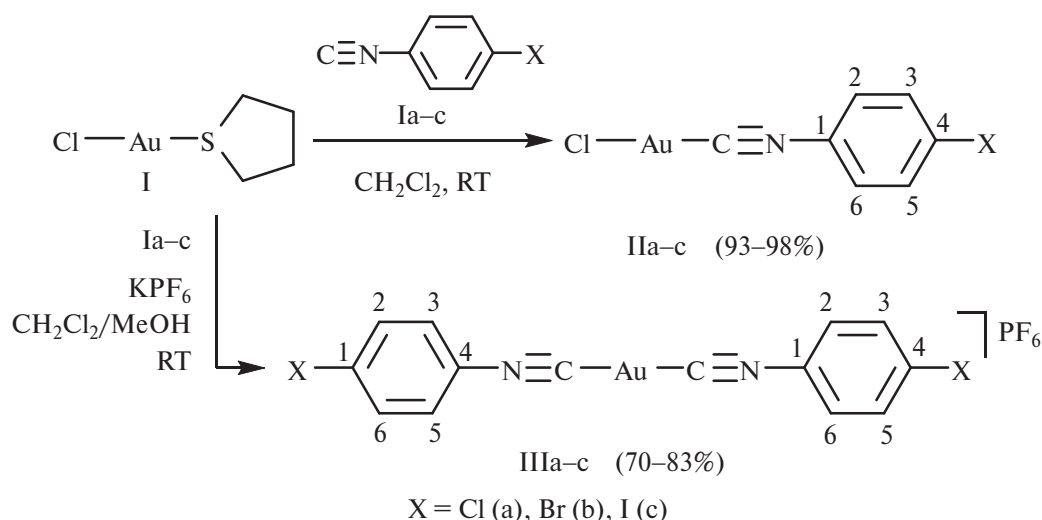


Схема 1.

$R_1(|F_o| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0369/0.0983,
 $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0375/0.0992,
 $\rho_{\min}/\rho_{\max} = 2.81/-2.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

IIb. $C_7H_4NClBrAu$, $M = 414.44$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 8.8202(2)$, $b = 11.6797(4)$, $c = 15.6346(5) \text{ \AA}$, $\beta = 94.573(3)^\circ$, $V = 865.63(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 3.180 \text{ г/см}^3$, $\mu = 39.622 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.12 \times 0.08 \times 0.05 \text{ мм}^3$, всего отражений 7182, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1514 ($R_{\text{int}} = 0.0741$), $R_1(|F_o| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0349/0.0909, $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0382/0.0934, $\rho_{\min}/\rho_{\max} = 1.10/-1.76 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

IIc. $C_7H_4NCIIAu$, $M = 461.43$, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 4.0864(2)$, $b = 16.1494(5)$, $c = 13.8148(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.679(3)^\circ$, $V = 905.49(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 3.385 \text{ г/см}^3$, $\mu = 59.479 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.09 \times 0.05 \times 0.03 \text{ мм}^3$, всего отражений 7073, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 1590 ($R_{\text{int}} = 0.0588$), $R_1(|F_o| \geq 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0317/0.0811, $wR_2(|F_o| \geq 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0346/0.0829, $\rho_{\min}/\rho_{\max} = 1.62/-1.34 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез IIa – IIc проводили взаимодействием прекурсора $[AuCl(Tht)]$ (I, Tht = тетрагидротиофен) со стехиометрическим количеством соответствующего изоцианида (Ia–c) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре; после перекристаллизации выход целевых соединений составил 93–98%. Комплексы IIIa – IIIC получены взаимодействием I с двумя эквивалентами изоцианида

(Ia–c) в присутствии четырех эквивалентов KPF_6 (выход 70–83%). Синтез IIa – IIc и IIIa – IIIC представлен на схеме 1.

Соединения выделены в виде бесцветных (IIa – IIb, IIb) или светло-желтых (IIc, IIIa, IIIC) мелкокристаллических порошков и идентифицированы с помощью элементного анализа ЭРИМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$. Структура IIa – IIc в твердой фазе также дополнительно подтверждена методом монокристалльного РСА. Соединение IIc ранее было получено в качестве промежуточного соединения [42, 43], однако его кристаллическая структура не изучалась; соединения IIa, IIb и IIIa – IIIC ранее не были описаны.

Масс-спектры комплексов IIa – IIc и IIIa – IIIC содержат пики, соответствующие ионам $[M+Na]^+$ (IIa – IIc) и $[M-PF_6]^+$ (IIIa – IIIC); пики имеют характерное изотопное распределение, однозначно указывающее на содержание атомов галогенов в ионах, соответствующее предположенной структуре. В ИК-спектрах IIa – IIc и IIIa – IIIC наблюдается одна интенсивная полоса поглощения в области $2214\text{--}2238 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связи $C\equiv N$. Максимум полос поглощения $\nu(CN)$ в спектрах IIa – IIc и IIIa – IIIC сдвинуты в сторону больших частот на $90\text{--}112 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами некоординированных изоцианидов ($\nu(CN)$ в CNR2125–2228 см^{-1} [44]), что указывает на произошедшее при координации увеличение электрофильного характера изоцианидного атома углерода, характерное в случае комплексов поздних переходных металлов [45]. Во всех случаях, спектры ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$ со-

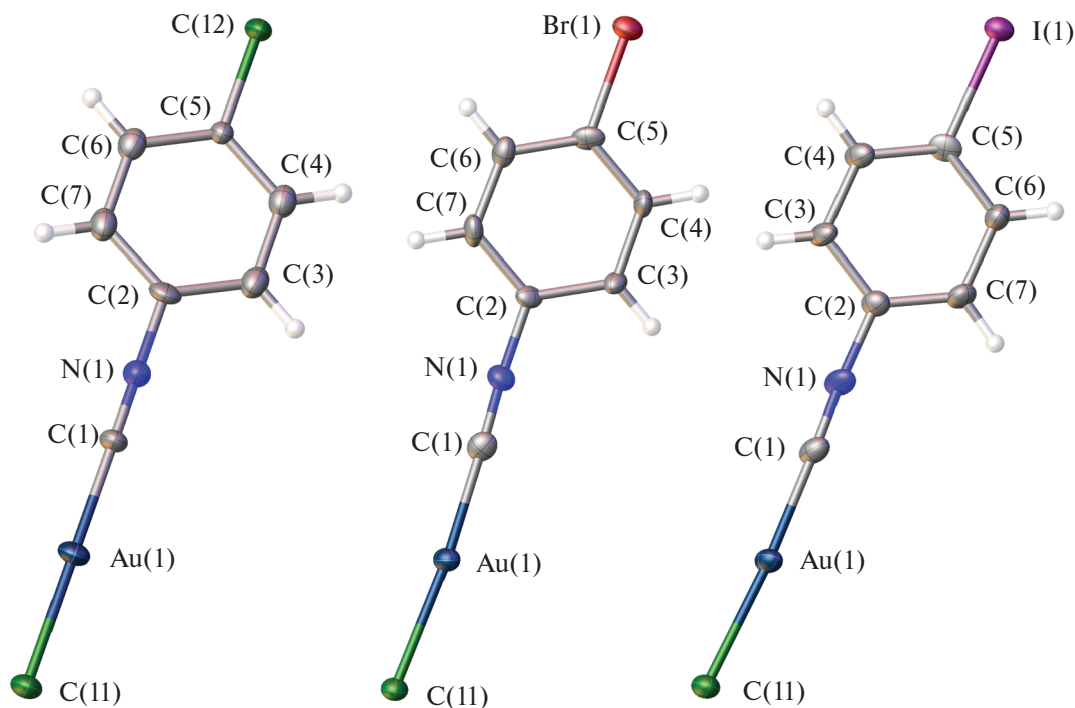


Рис. 1. Структуры комплексов Па (слева), Пб (в центре) и Пс (справа) по данным РСА со схемой нумерации атомов.

Таблица 1. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) для Па – Пс

Связь	Па	Пб	Пс
<i>d</i> , Å			
Au(1)—Cl(1)	2.259(3)	2.267(2)	2.2611(17)
Au(1)—C(1)	1.918(10)	1.923(9)	1.920(8)
C(1)—N(1)	1.150(14)	1.150(12)	1.163(11)
N(1)—C(2)	1.403(13)	1.392(10)	1.392(10)
<i>ω</i> , град			
Cl(1)Au(1)C(1)	179.7(3)	175.2(3)	175.7(2)
Au(1)C(1)N(1)	177.7(9)	178.4(8)	178.0(8)
C(1)N(1)C(2)	179.9(10)	176.5(8)	176.3(8)

держат один набор сигналов, что свидетельствует о существовании данных комплексов в растворе только в одной форме. Координация изоцианида к атому золота сопровождается резким изменением химического сдвига концевой углеродного атома в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в области более низких частот (δ_{C} в CNR165–169 м.д., δ_{C} в Па 122.9 м.д.), что характерно и в случае других подобных изоцианидных комплексов [46]_ENREF_18.

Молекулярные структуры Па – Пс подтверждены методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа (рис. 1–3). Значения наиболее важных длин связей и валентных углов приведены в табл. 1.

Металлоцентр в Па – Пс имеют линейную геометрию лигандного окружения и связан с атомами углерода хлора (угол ClAuC равен 178°). Расстояние Au – C составляет 1.918(10)–1.923(9) Å, что характерно для изоцианидных комплексов [47]. Фрагменты Au – C – N – C практически линейные, в изоцианидных фрагментах тройные связи CN имеют длины, сходные с длинами аналогичных связей в других изоцианидных комплексах.

В структуре соединения Па расстояния между атомами золота составляют 3.8411(19) Å, что больше удвоенного значения ван-дер-валясового радиуса (R_{vdW}) золота, предложенного Бонди ($2R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 3.32$ Å [48],

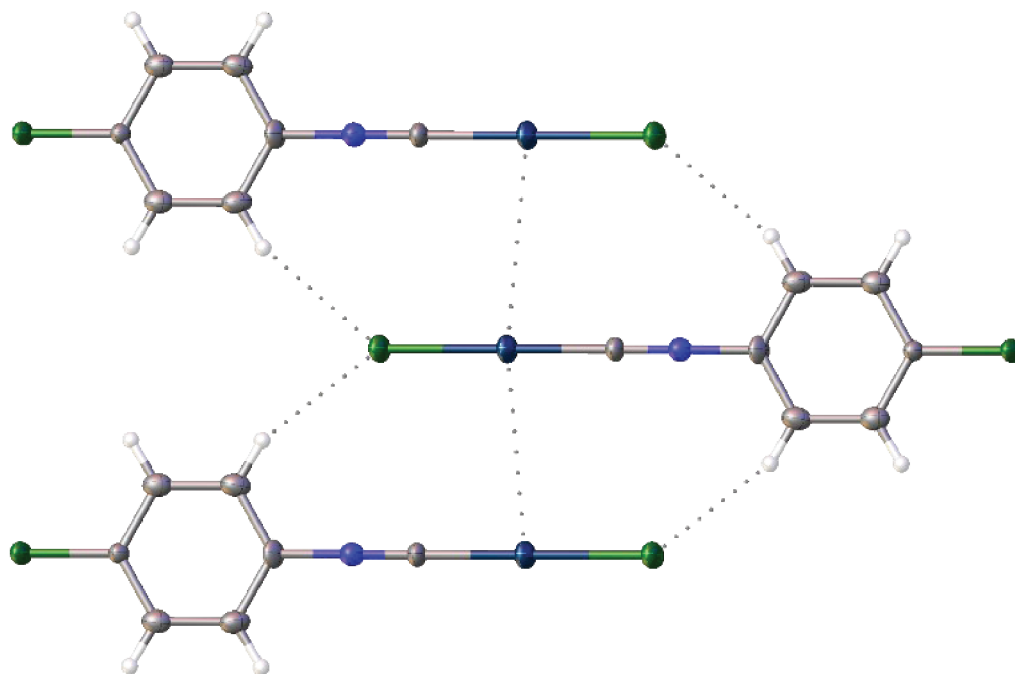


Рис. 2. Межмолекулярные взаимодействия в IIa.

$r_{\text{Au},\text{Au}} = d(\text{Au} \cdots \text{Au}) / 2R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 1.16$). В то же время обсуждаемое расстояние меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса золота, предложенного Алварез ($2R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 4.64 \text{ \AA}$ [49], $r_{\text{Au},\text{Au}} = 0.76$). Таким образом, в структуре IIa, скорее всего, присутствуют слабые аурофильные взаимодействия, однако сделать однозначное заключение можно только на основании квантово-химических расчетов. Также в структуре IIa наблюдаются слабые водородные связи между атомом водорода арильного фрагмента и хлоридным лигандом ($\text{C}(3)\text{—H} \cdots \text{Cl} = 2.833 \text{ \AA}$) (рис. 3).

Кристаллы соединений IIb и IIc оказались изоструктурными, являясь примером изоморфизма Br/I [24]. В них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно: галогенные связи $\text{C—X} \cdots \text{Cl—Au}$, взаимодействия “ π -дырка” ($\text{C}_{\text{CNR}} \cdots d_{z^2}(\text{Au})$) и аурофильные взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{Au}$.

Длина контактов $\text{C—X} \cdots \text{Cl—Au}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) между атомом галогена — заместителем в фенильном кольце и хлоридным лигандом ($\text{Br}(1) \cdots \text{Cl}(1) = 3.48712(12) \text{ \AA}$, $r_{\text{Br},\text{Cl}} = 0.97$ для IIb, $\text{I}(1) \cdots \text{Cl}(1) = 3.53555(9) \text{ \AA}$, $r_{\text{I},\text{Cl}} = 0.96$ IIc) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и угол $\text{C—X} \cdots \text{Cl}$ близок к 180° ($158.1(2)^\circ$ для IIb, $157.4628(9)^\circ$ для IIc), что соответствует геометрическим критериям IUPAC для галогенной связи [50]; атом галогена X является донором галогенной свя-

зи, а хлоридный лиганд — нуклеофильным партнером — акцептором галогенной связи. Протяженные цепи $\text{C—X} \cdots \text{Cl—Au}$ галогенных связей формируют 1D-супрамолекулярный полимер. Отметим, что ранее образование супрамолекулярных 1D- и 2D-полимеров за счет галогенных связей было описано для комплексов палладия(II) и платины(II) с галогензамещенными арилизоцианидами $[\text{MX}_2^1(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{—4-X}^2)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}^1, \text{X}^2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [35, 37]. Отсутствие галогенных связей в структуре IIa и их наличие в структурах IIb — IIc, вероятно, связано с увеличением поляризуемости атома галогена в составе изоцианида в ряду 4-хлорфенилизотиоцианид—4-бромфенилизотиоцианид—4-йодфенилизотиоцианид и, как следствие, со способностью образовывать межмолекулярные галогенные связи [51].

Между 1D-слоями идентифицированы короткие контакты $\text{Cl} \cdots \text{Au}(1)$, которые можно интерпретировать как взаимодействия “ π -дырка” ($\text{Cl}_{\text{CNR}} \cdots d_{z^2}(\text{Au1})$) между d_{z^2} -орбиталью золота и “ π -дыркой” изоцианидного фрагмента [52, 53] ($\text{Cl} \cdots \text{Au1} = 3.530\text{—}3.618 \text{ \AA}$, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Алварезу ($R_{\text{vdW}}(\text{N}) + R_{\text{vdW}}(\text{Au}) = 3.98 \text{ \AA}$, $r_{\text{N},\text{Au}} = 0.88$). В супрамолекулярном димере расстояние $\text{Au}(1) \cdots \text{Au}(1)$ между двумя соседними молекулами комплекса меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса золота, предложенного Бонди ($3.2659(6)$

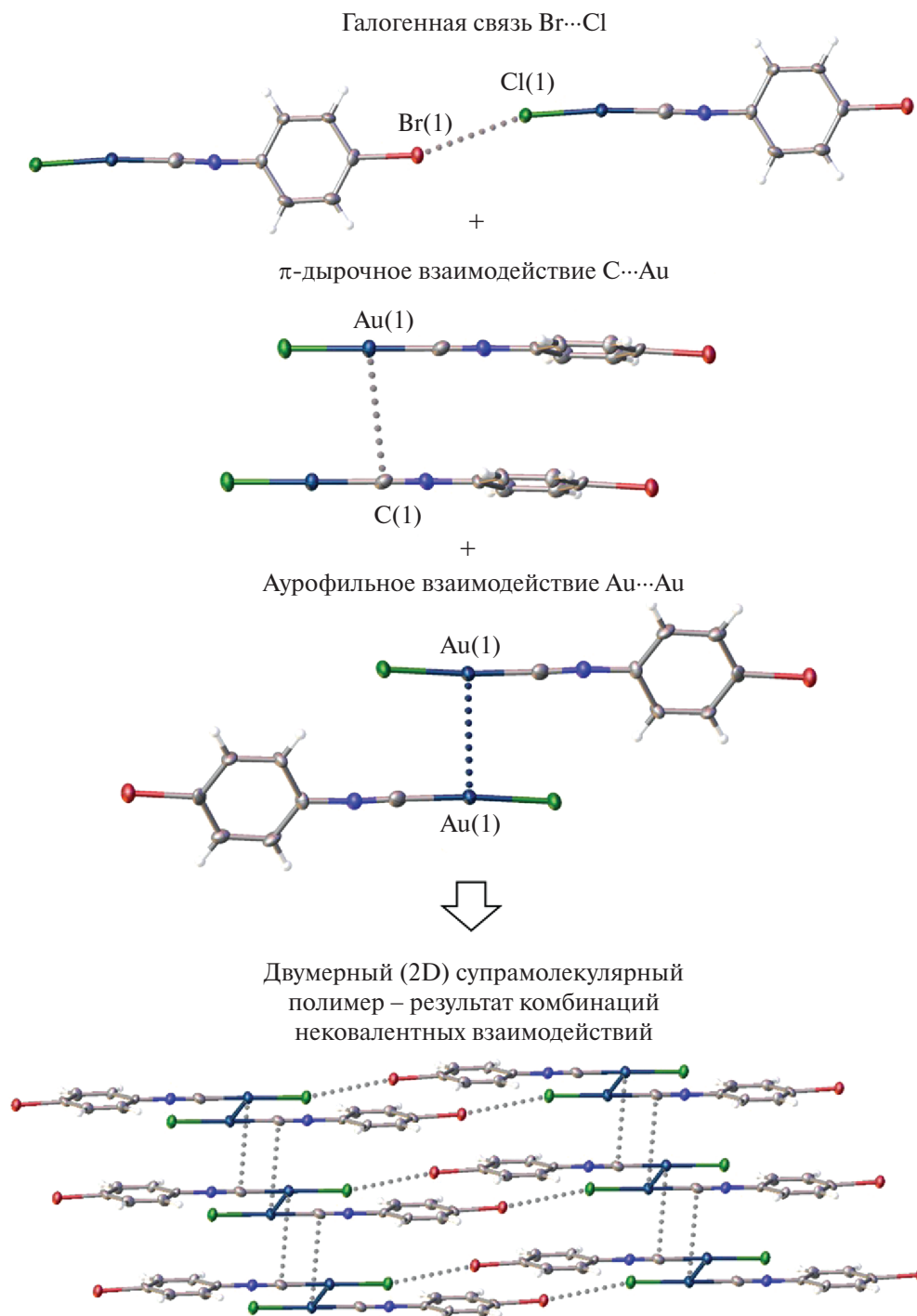


Рис. 3. Двухслойная 2D-супрамолекулярная архитектура Пб, образующаяся в результате комбинации нековалентных взаимодействий. Кристаллы Пс имеют схожую супрамолекулярную структуру с аналогичными нековалентными взаимодействиями.

и 3.2793(8) Å для Пб и Пс соответственно ($r_{\text{Au},\text{Au}} = 0.98$), что позволяет отнести контакт Au(1)⋯Au(1) к аурофильному взаимодействию [29, 41–43]. Комбинация идентифицированных взаимодействий в структурах Пб и Пс приво-

дит к двухслойному 2D-супрамолекулярному полимеру (см. рис. 3).

При УФ-облучении (360 нм) кристаллы соединений Пб, Пс и Ша, Пс при комнатной температуре

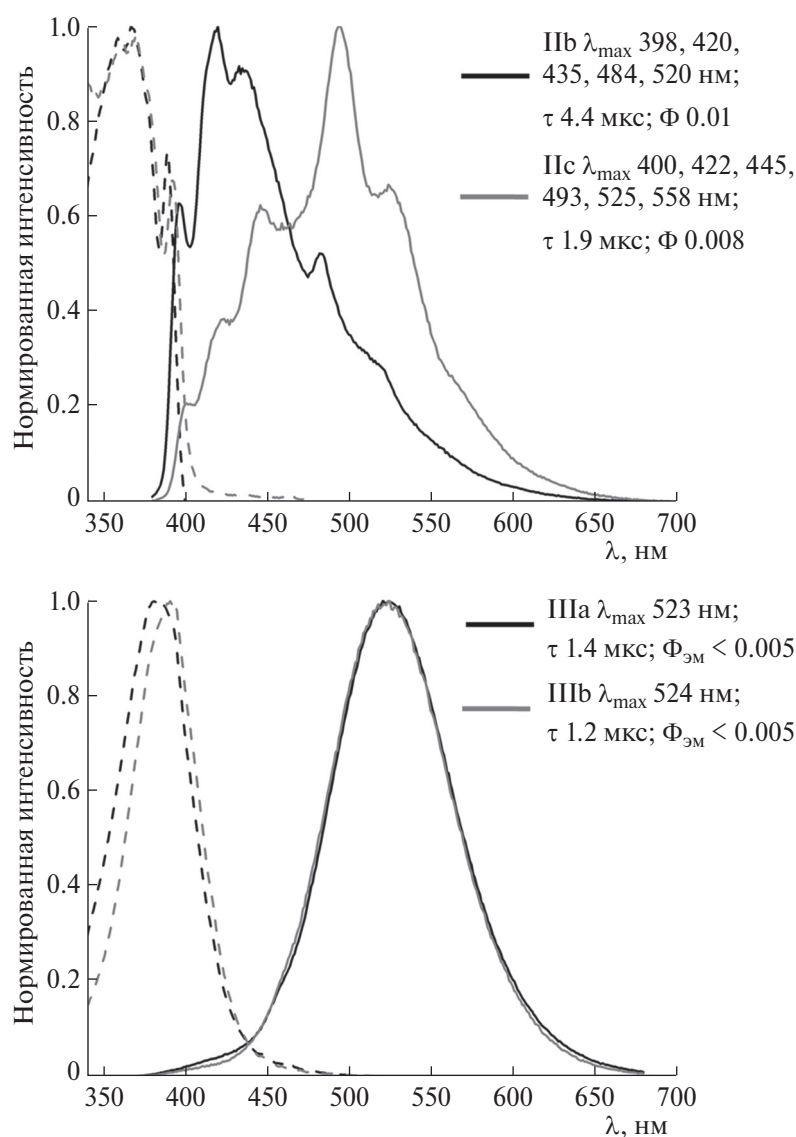


Рис. 4. Нормализованные спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) для кристаллических образцов Пб, Пс и Па, Пб при 298 К.

проявляют визуально-детектируемую люминесценцию (рис. 4). Соединения Па и Пс люминесценцию не проявляют, как и растворы всех изученных соединений в дихлорметане. Большой стоксовский сдвиг и время жизни возбужденного состояния в микросекундном диапазоне свидетельствуют о триплетной природе люминесценции этих комплексов, т.е. фосфоресценции. Основываясь на литературных данных по люминесценции изоцианидных комплексов золота(I) [54–60], можно заключить, что в Пб, Пс орбитали изоцианида вносят существенный вклад в излучательное возбужденное состояние и эмиссия связана с внутрiligандными ^3IL (CNR) переходами с участием $^3\text{MLCT}$ -переходов. Неструк-

турированный спектр люминесценции для бисизоцианидных комплексов Па, Пб, вероятно, связан с эксимерным излучением, образующимся за счет присутствующих в твердой фазе ауофильных и/или $\pi - \pi$ -взаимодействий [55, 59, 61]. Продолжительное измельчение кристаллов Па – Пс и Па – Пс в ступке не приводит к видимому изменению окраски образца и цвета фотолюминесценции, что указывает на отсутствие механолуминесцентных свойств.

Таким образом, в работе изучена серия моноизоцианидных $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})]$ и бис-изоцианидных $[\text{Au}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_2](\text{PF}_6)$ комплексов

золота(I) с 4-галогензамещенными фенилизоцианидными лигандами. Кристаллы $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-Br})]$ (IIb) и $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-4-I})]$ (IIc) оказались изоструктурными, являясь примером Br/I-изоморфизма; в них идентифицировано несколько типов межмолекулярных взаимодействий, а именно: галогенные связи $\text{C-X}\cdots\text{Cl-Au}$ (см. рис. 3), взаимодействия “ π -дырка” $(\text{C}_{\text{CNR}})\cdots d_{z^2}(\text{Au})$ и ауофильные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{Au}$, совместное действие которых приводит к двухслойному 2D-супрамолекулярному полимеру. Кристаллы IIb, IIc и IIIa, IIIb фосфоресцируют при комнатной температуре; соединения IIa и IIc люминесцентными свойствами не обладают; механическое измельчение порошков IIa – IIc и IIIa – IIIc не приводит к изменению их фотофизических свойств.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследований”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества”, “Образовательный центр по направлению химия”, “Оптические и лазерные методы исследования вещества”, “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”, а также “Криогенный отдел” и “Вычислительный центр”. Авторы выражают благодарность А.С. Кетовой за проведение тестовых экспериментов на начальных этапах работы. Авторы признательны Ю.Р. Шакировой за ценные замечания и продуктивные дискуссии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-10083).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yam V.W.W., Law A.S.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213298.
2. Seifert T.P., Naina V.R., Feuerstein T.J. et al. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 39. P. 20065.
3. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. P. 417.
4. Pazderski L., Abramov P.A. // *Inorganics*. 2023. V. 11. № 3. P. 100.
5. Wing-Wah Y.V., Chung-Chin C.E. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. P. 269.
6. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S. Y.-L. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7589.
7. Tang M.-C., Chan M.-Y., Yam V.W.-W. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7249.
8. Tang M.-C., Chan A.K.-W., Chan M.-Y. et al. // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. № 4. P. 46.
9. Shmelev N.Y., Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 36. P. 12448.
10. Lin Y., Jiang C., Hu F. et al. // *Dyes Pigm.* 2013. V. 99. № 3. P. 995.
11. Lu T., Zhang F., Wang X.-Y. et al. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 186. P. 108964.
12. Au V.K.-M., Wu D., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 14. P. 4654.
13. Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 6. P. 3882.
14. Chan M.H.-Y., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 50. P. 22805.
15. Girish Y.R., Prashantha K., Byrappa K. // *Emerg. Mater.* 2021. V. 4. № 3. P. 673.
16. Pyykkö P. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 3. P. 597.
17. Dyadchenko V.P., Belov N.M., Dyadchenko M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 3. P. 539.
18. Fujisawa K., Kawakami N., Onishi Y. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 34. P. 5359.
19. Mathieson T., Schier A., Schmidbaur H. // *Dalton Trans.* 2001. № 8. P. 1196.
20. Seki T., Sakurada K., Muromoto M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 6. P. 1968.
21. Minghetti G., Bonati F. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. № 7. P. 1600.
22. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1986. V. 42. № 1. P. 36.
23. Irwin M.J., Jia G., Payne N. C. et al. // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 1. P. 51.
24. Lentz D., Willemsen S. // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 612. № 1. P. 96.
25. Liao R.-Y., Mathieson T., Schier A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 2002. V. 57. № 8. P. 881.
26. Schneider W., Angermaier K., Sladek A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1996. V. 51. № 6. P. 790.
27. White-Morris R.L., Olmstead M. M., Balch A. L. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 21. P. 6741.
28. White-Morris R.L., Stender M., Tinti D.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 10. P. 3237.
29. Schmidbaur H., Schier A. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. № 9. P. 1931.
30. Wang C., Li Z. // *Mater. Chem. Front.* 2017. V. 1. № 11. P. 2174.
31. Varughese S. // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. № 18. P. 3499.

32. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 38. P. 34454.
33. Wang W., Zhang Y., Jin W.J. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 404. P. 213107.
34. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. P. 213094.
35. Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 39. P. 12785.
36. Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. P. 3915.
37. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 13671.
38. Kashina M.V., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. P. 799.
39. Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. 44. № 6. P. 1281.
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
41. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.36.20 (release 27–06–2012). Yarnton, England, 2009.
42. Seki T., Takamatsu Y., Ito H. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 19. P. 6252.
43. Wang M.-J., Wang Z.-Y., Luo P. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 2. P. 538.
44. Stephany R.W., de Bie M.J.A., Drenth W. // Org. Magn. Reson. 1974. V. 6. № 1. P. 45.
45. Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 10. P. 2313.
46. Anisimova T.B., Kinzhalov M.A., Guedes da Silva M.F.C. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 9. P. 3246.
47. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. № 1. P. 36.
48. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
49. Alvarez S. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
50. Desiraju G. R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1711.
51. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 1353.
52. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 8590.
53. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1253. P. 132230.
54. Carlos L.J., Rodríguez L. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 11. P. 5442.
55. Coco S., Cordovilla C., Domínguez C. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 48. P. 6894.
56. Dong Y.-B., Chen Z., Yang L. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 150. P. 315.
57. Irwin M.J., Vittal J.J., Puddephatt R.J. // Organometallics. 1997. V. 16. № 15. P. 3541.
58. Seki T., Ida K., Sato H. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 3. P. 735.
59. Xiao H., Cheung K.-K., Che C.-M. // Dalton Trans. 1996. V. 18. P. 3699.
60. Yam V.W.-W., Cheng E. C.-C. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1806.
61. Shakirova J.R., Grachova E. V., Sizov V. V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 8. P. 2516.

Gold(I) Chloride Complexes with 4-Halo-substituted Phenyl Isocyanide Ligands

G.A. Gavrilov¹, K.N. Davletbaeva¹, and M.A. Kinzhalov^{1,*}

¹Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

A series of gold(I) monoisocyanide [AuCl(C₆H₄-4-X)] (X = Cl (**IIa**), Br (**IIb**), I (**IIc**) and bis-isocyanide [Au(C₆H₄-4-X)₂](PF₆) (X = Cl (**IIIa**), Br (**IIIb**), I (**IIIc**)) complexes were prepared by the reaction of [AuCl(Tht)] (Tht = tetrahydrothiophene) with the specified isocyanide. The molecular structure of **IIa** – **IIc** was established by X-ray diffraction (CCDC no. 2253450 (**IIa**), 2253447 (**IIb**), 2253448 (**IIc**)). The crystals of **IIb** and **IIc** are isostructural; they were found to have several types of intermolecular interactions, particularly, C–X...Cl – Au halogen bonds, π -hole (CCNR) ... (Au) interactions, and Au...Au aurophilic contacts, which form together a two-layer 2D supramolecular polymer. The crystals of **IIb**, **IIc** and **IIIa**, **IIIb** exhibit phosphorescence at room temperature; compounds **IIa** and **IIIc** do not possess luminescent properties; and mechanical grinding of **IIa** – **IIc** and **IIIa** – **IIIc** powders does not change the photophysical properties.

Keywords: photoluminescence, gold complexes, isocyanides, non-covalent interactions

REFERENCES

1. Yam V.W.W., Law A.S.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213298.
2. Seifert T.P., Naina V.R., Feuerstein T.J. et al. // *Nano-scale.* 2020. V. 12. № 39. P. 20065.
3. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. P. 417.
4. Pazderski L., Abramov P.A. // *Inorganics.* 2023. V. 11. № 3. P. 100.
5. Wing-Wah Y.V., Chung-Chin C.E. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. P. 269.
6. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7589.
7. Tang M.-C., Chan M.-Y., Yam V.W.-W. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7249.
8. Tang M.-C., Chan A.K.-W., Chan M.-Y. et al. // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. № 4. P. 46.
9. Shmelev N.Y., Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 36. P. 12448.
10. Lin Y., Jiang C., Hu F. et al. // *Dyes Pigm.* 2013. V. 99. № 3. P. 995.
11. Lu T., Zhang F., Wang X.-Y. et al. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 186. P. 108964.
12. Au V.K.-M., Wu D., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 14. P. 4654.
13. Okubazghi T.H., Abramov P.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 6. P. 3882.
14. Chan M.H.-Y., Yam V.W.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 50. P. 22805.
15. Girish Y.R., Prashantha K., Byrappa K. // *Emerg. Mater.* 2021. V. 4. № 3. P. 673.
16. Pyykkö P. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 3. P. 597.
17. Dyadchenko V.P., Belov N.M., Dyadchenko M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 3. P. 539.
18. Fujisawa K., Kawakami N., Onishi Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. № 34. P. 5359.
19. Mathieson T., Schier A., Schmidbaur H. // *Dalton Trans.* 2001. № 8. P. 1196.
20. Seki T., Sakurada K., Muromoto M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 6. P. 1968.
21. Minghetti G., Bonati F. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. № 7. P. 1600.
22. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1986. V. 42. № 1. P. 36.
23. Irwin M.J., Jia G., Payne N.C. et al. // *Organometallics.* 1996. V. 15. № 1. P. 51.
24. Lentz D., Willemsen S. // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 612. № 1. P. 96.
25. Liao R.-Y., Mathieson T., Schier A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 2002. V. 57. № 8. P. 881.
26. Schneider W., Angermaier K., Sladek A. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1996. V. 51. № 6. P. 790.
27. White-Morris R.L., Olmstead M.M., Balch A.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 21. P. 6741.
28. White-Morris R.L., Stender M., Tinti D.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 10. P. 3237.
29. Schmidbaur H., Schier A. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. № 9. P. 1931.
30. Wang C., Li Z. // *Mater. Chem. Front.* 2017. V. 1. № 11. P. 2174.
31. Varughese S. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 18. P. 3499.
32. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 38. P. 34454.
33. Wang W., Zhang Y., Jin W.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 404. P. 213107.
34. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213094.
35. Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. № 39. P. 12785.
36. Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. P. 3915.
37. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 13671.
38. Kashina M.V., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. // *Crystals.* 2021. V. 11. № 7. P. 799.
39. Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. 44. № 6. P. 1281.
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
41. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012). Yarnton, England, 2009.
42. Seki T., Takamatsu Y., Ito H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 19. P. 6252.
43. Wang M.-J., Wang Z.-Y., Luo P. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. № 2. P. 538.
44. Stephany R.W., de Bie M.J.A., Drenth W. // *Org. Magn. Reson.* 1974. V. 6. № 1. P. 45.
45. Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 10. P. 2313.
46. Anisimova T.B., Kinzhalov M.A., Guedes da Silva M.F.C. et al. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 9. P. 3246.
47. Eggleston D.S., Chodosh D.F., Webb R.L. et al. // *Acta Crystallogr. C.* 1986. V. 42. № 1. P. 36.
48. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
49. Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
50. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. P. 1711.
51. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. P. 1353.
52. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A. et al. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 8590.
53. Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V. et al. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1253. P. 132230.

54. *Carlos L.J., Rodríguez L.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 11. P. 5442.
55. *Coco S., Cordovilla C., Domínguez C. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 48. P. 6894.
56. *Dong Y.-B., Chen Z., Yang L. et al.* // Dyes Pigm. 2018. V. 150. P. 315.
57. *Irwin M.J., Vittal J.J., Puddephatt R.J.* // Organometallics. 1997. V. 16. № 15. P. 3541.
58. *Seki T., Ida K., Sato H. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 3. P. 735.
59. *Xiao H., Cheung K.-K., Che C.-M.* // Dalton Trans. 1996. V. 18. P. 3699.
60. *Yam V.W.-W., Cheng E. C.-C.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1806.
61. *Shakirova J.R., Grachova E. V., Sizov V. V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 8. P. 2516.

**Памяти
ОСКАРА ИОСИФОВИЧА КОЙФМАНА
(21.06.1944–31.12.2023)**

*Нам дана короткая жизнь,
но память об отданной за благое дело жизни вечна.*



31 декабря 2023 г. ушел из жизни Оскар Иосифович Койфман — потрясающий Человек, имя которого золотыми буквами вписано в историю российской науки и Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ).

О. И. Койфман — доктор химических наук, академик РАН, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат премий Правительства РФ в области науки и техники и Президента РФ в области образования. Он являлся одним из ведущих ученых в области химии тетрапиррольных макрогетероциклических соединений: порфиринов и их структурных аналогов, полимеров на их основе, а также технологии получения и модификации синтетических и природных макрогетероциклов и их практического использования.

В 1967 г. Оскар Иосифович окончил Ивановский химико-технологический институт

и в дальнейшем вся его жизнь была связана с этим вузом. В институте, а затем в университете он прошел путь от аспиранта до ректора и Президента ИГХТУ, работая в разных должностях: младшего и старшего научного сотрудника, доцента, профессора, заведующего кафедрой, проректора по научной работе, ректора университета (1998–2013). В 2013 г. он был избран Президентом университета.

Свою научную работу Оскар Иосифович начал уже на втором курсе института под руководством профессора Б. Д. Березина. В 1970 г. он защитил кандидатскую, в 1983 г. докторскую диссертации, продолжил и развил научные разработки своего учителя.

Научные интересы О. И. Койфмана, весь его научный путь были связаны с синтетической органической, физической, координационной, медицинской и прикладной химией порфири-

нов, фталоцианинов, порфиразинов и их металлокомплексов, а также супрамолекулярных жидких кристаллов. Объединив вокруг себя молодой сплоченный коллектив, он создал новое научное направление — химия макрогетероциклических соединений и порфиринопolyмеров.

Коллектив ученых под руководством О. И. Койфмана получил признание в России и за ее пределами. Ведущая научная школа, которую он возглавлял, является неоднократным победителем конкурса на право получения грантов Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ в области знания “Химия, новые материалы и химические технологии”.

О. И. Койфман — автор более 1800 научных и научно-педагогических трудов, в том числе 11 монографий и 22 глав в коллективных монографиях, 87 авторских свидетельств и патентов. Под его руководством подготовлено 28 кандидатов и 9 докторов химических наук.

На протяжении многих лет Оскар Иосифович являлся председателем экспертного совета по органической химии Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России. В сложные 1990-е гг. он возглавил журнал “Известия вузов. Химия и химическая технология”, по его инициативе в 2008 г. создан и выпускается международный научный журнал “Макрогетероциклы”, главным редактором которого он также являлся. Кроме того, в 2013 г. О. И. Койфман поддержал и дал импульс для развития “Российского химического журнала”, который благодаря ему получил международное признание. С 2004 г. Оскар Иосифович также являлся главным редактором динамично развивающегося журнала “Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение”.

О. И. Койфман был членом Президиума УМО по химико-технологическому образованию, руководителем отделения химической технологии

Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова, членом Президиума Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, организатором многих всероссийских и международных конференций, а также единственного в России научно-практического семинара по обмену опытом между журналами в области химии и химической технологии.

Оскар Иосифович был награжден Орденом Почета РФ, Почетной грамотой Президента РФ, нагрудным знаком “Почетный работник высшего образования России”, знаком “Почетный работник науки и техники Российской Федерации”, Почетным знаком РХО им. Д. И. Менделеева, медалями им. Н. Н. Семенова и А. М. Прохорова Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова за выдающиеся достижения в области инженерных наук. Ему присвоено звание “Почетный химик”. В 2018 г. он стал победителем Всероссийского конкурса “Золотые имена высшей школы”.

Имя Оскара Иосифовича Койфмана широко известно в научных и общественных кругах, его знают и в России, и в мире. Он пользовался заслуженным признанием и уважением. О. И. Койфман был избран доктором *honoris causa* и почетным профессором Краковской Политехники, почетным профессором Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Таджикского технологического университета, Ивановской государственной медицинской академии; являлся приглашенным лектором ежегодных чтений памяти академика А. А. Гринберга и профессора Ю. Н. Кукушкина, 36-м Авиценновским чтецом.

Вот таким, наверно, и должен быть настоящий большой ученый, педагог, мастер, личность, искрящаяся талантами, — Человек с большой буквы. Таким мы его и будем помнить! А в аллее у главного корпуса ИГХТУ каждую весну будут зацветать каштаны, посаженные Оскаром Иосифовичем Койфманом...

IN MEMORY OSCAR IOSIFOVICH KOYFMAN
(06/21/1944–12/31/2023)

On December 31, 2023, Oscar Iosifovich Koifman passed away – Academician of the Russian Academy of Sciences, Honored Scientist of the Russian Federation. He was one of the leading scientists in the field of chemistry of tetrapyrrole macroheterocyclic compounds: porphyrins and their structural analogues, polymers based on them, as well as technology for the production and modification of synthetic and natural macroheterocycles and their practical use. Scientific interests of O. I. Koifman, his entire scientific career was associated with the synthetic organic, physical, coordination, medical and applied chemistry of porphyrins, phthalocyanines, porphyrazines and their metal complexes, as well as supramolecular liquid crystals.

Keywords: chemistry, macroheterocyclic compounds, porphyrins, polymers, macroheterocycles