



# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА  
— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 2, 2024

|                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Композитные материалы на основе биосовместимого металл-органического координационного полимера и антоцианов цветков суданской розы <i>Hibiscus sabdariffa</i> для активной упаковки пищевых продуктов<br><i>А. М. Пак, В. В. Новиков</i>                                        | 79  |
| Влияние природы растворителя на спиновое равновесие в растворах фенилборатного гекса- <i>n</i> -бутилсульфидного клатрохелата кобальта(II) по данным парамагнитной спектроскопии ЯМР<br><i>Д. Ю. Алешин, В. В. Злобина, А. С. Белов, Я. З. Волошин, А. А. Павлов</i>            | 85  |
| Стереохимия <i>цис</i> -тетрафторокомплексов титана с (1RS,2SR)-стереоизомерами 1-Ас-2-[Ph <sub>2</sub> P(O)]-циклогексана в CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br><i>Е. Г. Ильин, А. С. Паршаков, В. И. Привалов, А. В. Чураков, Г. В. Бодрин, Е. И. Горюнов</i>                  | 92  |
| Редокс-активные комплексы олова(IV) на основе прострастенно-затрудненных катехолатных лигандов<br><i>С. В. Барышникова, М. В. Арсеньев, Н. О. Дружков, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, А. В. Пискунов</i>                                                                           | 100 |
| Металл-органические координационные полимеры Cd(II) на основе иодзамещенных производных терефталевой кислоты и 1,1'-(1,4-бутандиил)- <i>бис</i> -имидазола<br><i>М. А. Бондаренко, А. С. Загузин, П. А. Абрамов, И. В. Корольков, Д. А. Жеребцов, В. П. Федин, С. А. Адонин</i> | 111 |
| Двух- и трехмерные полимерные терефталаты Co(II) с 3,3',5,5'-тетрабром-4,4'-бипиридином (3,3'5,5'-BrBipy)<br><i>И. Ф. Сахапов, А. А. Загидуллин, Д. Р. Исламов, В. В. Шарутин, Д. Г. Яхваров, Д. А. Жеребцов, В. А. Милюков, А. С. Загузин, В. П. Федин, С. А. Адонин</i>       | 117 |
| Синтез и строение комплексов лантаноидов (Sm, Dy) с 9,10-фенантредииминовым редокс-активным лигандом<br><i>Д. К. Синица, Д. П. Акимкина, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко, Н. А. Пушкаревский</i>                                                                                    | 124 |
| Синтез и строение <i>трис</i> (пиразолил)борат тиолатного комплекса рения(V) с дисульфидным мостиковым лигандом<br><i>И. В. Скабицкий, С. С. Шаповалов</i>                                                                                                                      | 138 |

УДК 541.49, 541.6, 544.02, 546.05, 546.47

## КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА И АНТОЦИАНОВ ЦВЕТКОВ СУДАНСКОЙ РОЗЫ *Hibiscus sabdariffa* ДЛЯ АКТИВНОЙ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

© 2024 г. А. М. Пак<sup>1,2</sup>, В. В. Новиков<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*e-mail: novikov84@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Биосовместимый металл-органический координационный полимер  $[Zn_4(GA)_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$  ( $H_2GA$  = глутаминовая кислота) использован в качестве “контейнера” для антоцианов цветков суданской розы *Hibiscus sabdariffa* в композитных пленках на основе каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы. Полученные композитные материалы проявили высокую антиоксидантную активность и способность к цветовому pH-переходу при взаимодействии с газообразными продуктами развития патогенных организмов, что указывает на потенциал их практического применения в качестве функциональных материалов для упаковки пищевых продуктов.

**Ключевые слова:** биосовместимый металл-органический координационный полимер, антоцианы, активная упаковка, гидроколлоиды, композитные материалы

DOI: 10.31857/S0132344X24020012 EDN: OSGKHL

Активная пищевая упаковка [1] является одним из самых динамично развивающихся направлений современной пищевой химии. Благодаря наличию компонентов различной природы, обладающих биологической активностью, композитные материалы могут увеличить срок хранения продуктов питания путем ингибирования процессов, ведущих к их порче [2]. В роли активных агентов в составе таких материалов часто выступают антоцианы [3]. Эти распространенные в растительном мире водорастворимые окрашенные флавоноиды, придающие окраску цветкам, листьям и плодам многих растений, используются как натуральные красители в пищевых продуктах и напитках [4]. Антоцианы меняют свою окраску от красной (в сильнокислой среде) до фиолетовой (в нейтральной среде) и зелено-желтой (в щелочной среде) [5], благодаря чему материалы на их основе подходят [6] для определения накопления в пищевой упаковке газообразных продуктов развития патогенных организмов — биогенных аминов и  $CO_2$ . Благодаря своей полифенольной природе антоцианы обладают широким спектром биоактивных свойств, включающих антиоксидантную, антибактери-

альную и противовоспалительную активность. Например, антоцианы в цветках суданской розы (англ. *Hibiscus sabdariffa*) проявляют антимикробные [7] и антиоксидантные [8] свойства, снижают уровень холестерина [9], предотвращают заболевания почек [10] и снижают артериальную гипертензию у пациентов с сахарным диабетом II типа [11].

В современных исследованиях в области активной пищевой упаковки важная роль отведена композитным материалам на основе природных гидроколлоидов [12]. Эти водорастворимые биополимеры полисахаридной и белковой природы давно нашли свое применение в пищевой промышленности в качестве эмульсификаторов [13], загустителей [14], стабилизаторов [15] и желеобразующих агентов [16]. Такой интерес научного сообщества к гидроколлоидам вызван их способностью образовывать трехмерные сетки геля в водных и спиртовых растворах, которые после удаления растворителя формируют прочные пленочные покрытия [17]. Полученные пленки (в отличие от упаковочных материалов из традиционных синтетических полимеров) полностью биосовме-

стимы и биоразлагаемы [18], что делает исследования материалов на основе гидроколлоидов особенно актуальными.

Введение антоцианов в гидроколлоидную матрицу осложнено высокой чувствительностью их молекул к свету, кислороду, температуре и наличию ферментов [3], что ограничивает их применение в пищевой упаковке длительного хранения. Одним из способов решения данной проблемы является нанопакетирование молекул антоцианов в пористые материалы, такие как цеолиты [19] и натуральные глины [20]. Такой подход позволяет стабилизировать молекулы антоцианов, а при использовании субстрата, также обладающего активными свойствами, создавать композитные материалы комплексного действия [21].

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются уникальным классом пористых кристаллических материалов [22], обладающих огромной удельной поверхностью и контролируемой структурой пор, определяемой природой выбранных на этапе синтеза структурных компонентов [23]. МОКП активно применяются в различных областях науки, например в катализе [24], для разделения смесей газов [25] и оптически-активных соединений [26], адресной доставки лекарств [27] и биомедицинской визуализации [28]. Однако они до сих пор не рассматривались в качестве субстрата для мало-стабильных молекул в материалах для активной пищевой упаковки. Ранее авторами статьи были описаны примеры использования МОКП  $\text{ZnGlu}$   $\{[\text{Zn}_4(\text{GA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_2\text{GA}$  = глутаминовая кислота) как носителя антимикробных гидрофобных молекул [29] в составе композитных материалов для данного применения.

В настоящей работе нами получены композитные материалы на основе гидроколлоидной матрицы, состоящей из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы, биосовместимого МОКП  $\text{ZnGlu}$  и антоцианов цветков суданской розы. Полученные материалы продемонстрировали хорошую антиоксидантную активность для использования в качестве активных упаковочных материалов для определения газообразных продуктов развития патогенных организмов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом МОКП и получением композитных пленок, выполняли на воздухе с использованием коммерчески до-

ступных реагентов и растворителей. Анализ на содержание углерода и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

Для экстракция антоцианов брали 5 г сухого порошка чашечек суданской розы (англ. *Hibiscus sabdariffa*), помещали в подкисленный лимонной кислотой этанол (30 мл, pH 2) и выдерживали в ультразвуковой бане при 80°C в течение 30 мин. Полученный экстракт гибискуса отделяли центрифугированием и хранили в закрытом сосуде в холодном темном месте.

**Синтез  $\text{ZnGlu}$**  проводили согласно адаптированному ранее опубликованному протоколу [30]. К раствору L-глутаминовой кислоты (50 ммоль, 7.36 г) и гидроксида натрия (100 ммоль, 4 г) в дистиллированной воде (100 мл) при перемешивании по каплям добавляли раствор гексагидрата нитрата цинка (50 ммоль, 14.86 г) в воде (100 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Выход – 13.57 г (97%).

|                                                          |          |         |         |
|----------------------------------------------------------|----------|---------|---------|
| Найдено, %:                                              | C 24.43; | H 4.68; | N 5.64. |
| Для $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{Zn}_4$ |          |         |         |
| вычислено, %:                                            | C 24.36; | H 4.51; | N 5.68. |

**Синтез  $\text{ZnGlu-HE}$ .** Внедрение молекул антоцианов в частицы МОКП проводили вымачиванием порошка  $\text{ZnGlu}$  в спиртовом экстракте суданской розы при перемешивании в течение 12 ч. Полученный фиолетовый порошок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили при комнатной температуре.

**Получение композитных пленок.** Порошок  $\text{ZnGlu}$  или  $\text{ZnGlu-HE}$  добавляли в различных количествах (5, 15, 30 масс.% общей массы гидроколлоидов) к раствору глицерина (0.80 г) и сорбата калия (0.02 г) в дистиллированной воде (100 мл). Смесь перемешивали с помощью ультразвуковой бани в течение 3 мин, после чего нагревали до 80°C. Смесь каппа-каррагинана (1.60 г) и гидроксипропилметилцеллюлозы (0.40 г) вносили при перемешивании, а полученную в результате однородную суспензию охлаждали при перемешивании до 50°C. Раствор выливали на стекло, подогретое до температуры 50°C, разравнивали с помощью ножевого устройства с высотой ножа 3 мм и оставляли на подогреваемой подложке до полного высыхания. Полученную пленку отделяли от стекла и хранили в сухом месте при комнатной температуре.

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Proto AXRD с медным анодом, никелевым  $K_{\alpha}$ -фильтром ( $K_{\alpha} = 1.541874 \text{ \AA}$ ) и 1D-детектором Dectris Mythen 1K в геометрии Брэгга–Брентано в угловом диапазоне  $5^{\circ}$ – $50^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  по углу  $2\theta$ .

Исследование антиоксидантной активности методом FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power assay) проводили с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2600. Образцы композитных пленок (50 мг) нагревали до  $50^{\circ}\text{C}$  в водном растворе гексацианоферрата(III) калия (1 масс.%, 2.5 мл) в течение 3 ч, после чего добавляли водные растворы уксусной кислоты (10%, 2.5 мл) и нитрата железа(III) (0.1 масс.%, 5 мл). После окончания реакции, протекание которой определялось появлением синей окраски, раствор центрифугировали и отделяли для регистрации спектра поглощения на длине волны 700 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ZnGlu проводили по ранее опубликованному экологичному протоколу путем прямого осаждения из водного раствора при комнатной температуре [30]. Данные рентгеновской дифракции ZnGlu (рис. 1), совпадающие с теоретически рассчитанными для чистого ZnGlu, подтвердили образование данного МОКП. Внедрение антоцианов, полученных ультразвуковой экстракцией из порошка чашечек суданской розы, в частицы МОКП проводили вымачиванием порошка ZnGlu в спиртовом экстракте в течение 12 ч. При этом белый порошок ZnGlu приобретал фиолетовую окраску.

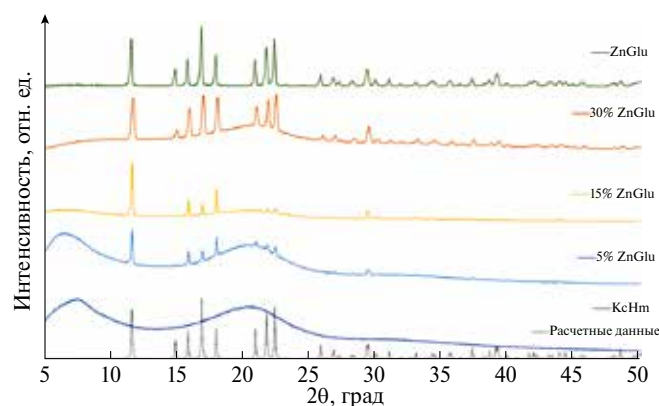


Рис. 1. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов ZnGlu и композитных пленок на его основе, добавленного в количествах 5, 15 и 30% общей массы гидроколлоидов, в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой ZnGlu.

Композитные пленки на основе ZnGlu и ZnGlu-HE и гидроколлоидной матрицы из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы в соотношении 4 : 1 [29] получали путем формирования пленкообразующего раствора методом “doctor blade” с использованием мембранно-наливочной машины ножевого типа [31]. В состав композитной смеси также добавляли глицерин в качестве пластификатора и сорбат калия в качестве консерванта и источника ионов калия, снижающих отталкивание между сульфатными группами каппа-каррагинана для создания эластичного геля [32]. Порошки ZnGlu и ZnGlu-HE распределяли в растворе вышеуказанных добавочных агентов с помощью ультразвукового перемешивания в течение 3 мин перед добавлением смеси гидроколлоидов. В качестве контрольного образца выступала гидроколлоидная пленка (KcHm), которая не содержала частиц МОКП.

Все изготовленные композитные пленки (рис. 2) обладали высокой эластичностью, при этом их прозрачность снижалась с увеличением концентрации МОКП. Помимо этого пленки, содержащие ZnGlu-HE, обладали фиолетовой окраской, интенсивность которой также усиливалась при увеличении концентрации ZnGlu-HE. Анализ дифрактограмм (см. рис. 1) образцов композитных пленок подтвердил наличие в них кристаллической фазы, отвечающей ZnGlu (кроме контрольного образца).

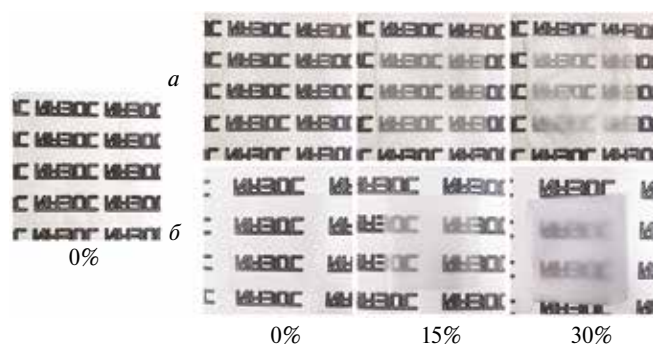
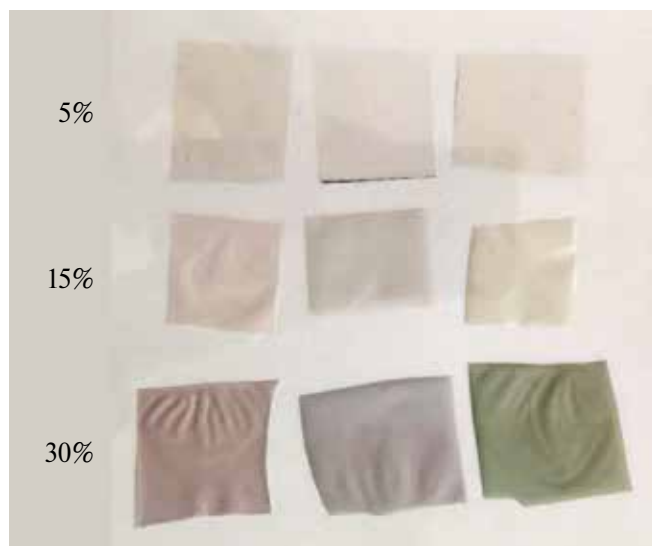


Рис. 2. Фотографии композитных пленок на основе ZnGlu и ZnGlu-HE различного состава.

Для определения характера изменения окраски раствора экстракта гибискуса в зависимости от кислотности среды небольшое количество экстракта гибискуса помещали в растворы с различными значениями pH (рис. 3). При этом наблюдали переход из розового (кислая среда) в синий (нейтральная-слабощелочная среда) и зеленый (щелочная среда).



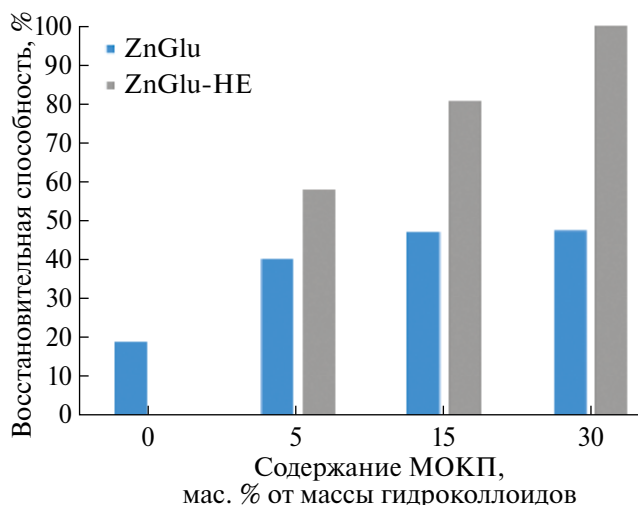
**Рис. 3.** Изменение окраски экстракта чашечек суданской розы в зависимости от кислотности среды, указанной на виалах.



**Рис. 4.** Изменение окраски композитных пленок на основе ZnGlu-HE при воздействии с парами уксусной кислоты и аммиака. Слева от фотографии указан весовой процент МОКП относительно суммарного веса гидроколлоидной матрицы.

Выдерживание образцов полученных композитных пленок, содержащих ZnGlu-HE, в закрытых сосудах над растворами уксусной кислоты и аммиака в течение более 5 мин приводило к изменению окраски пленок, соответствующее ожидаемому изменению pH (рис. 4). С ростом содержания МОКП окрашивание композитных пленок становилось более интенсивным, благодаря чему заметный переход наблюдался для образцов с содержанием МОКП 15 и 30%.

В соответствии с результатами исследования антиоксидантной активности композитных пленок по методу FRAP, основанному на способности антиоксидантов восстанавливать ионы железа(III), было обнаружено, что увеличение содержания ZnGlu-HE ведет к увеличению восстановительной способности композитных пленок (рис. 5). Наблюдаемое небольшое увеличение восстановительной способности



**Рис. 5.** Восстановительная способность композитных пленок на основе ZnGlu-HE в сравнении с композитными пленками, содержащими ZnGlu.

композитных пленок, содержащих исходный МОКП, по сравнению с контрольным образцом может быть связано с синергетическим эффектом взаимодействия каппа-каррагинана и МОКП.

Таким образом, нами получены новые композитные пленки на основе гидроколлоидной матрицы из смеси каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы, содержащие частицы МОКП ZnGlu с антоцианами, полученными ультразвуковой экстракцией из порошка чашечек суданской розы. Данные материалы охарактеризованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции и спектрофотометрии. Наличие антиоксидантной активности и pH-чувствительного цветового перехода данных композитных материалов указывает на возможность дальнейшего использования МОКП в качестве субстрата для активных агентов в функциональных материалах для активной упаковки пищевых продуктов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10200). Элементный анализ проводили на оборудовании Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yildirim S., Röcker B., Pettersen M.K. et al. // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2018. V. 17. № 1. P. 165.
2. Ozdemir M., Floros J.D. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. Taylor & Francis, 2004. V. 4. № 3. P. 185.
3. Oliveira Filho J.G. de, Braga A.R.C., Oliveira B.R. de et al. // Food Res. Int. 2021. V. 142. P. 110202.
4. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T. et al. // Food Nutr. Res. 2017. V. 61. № 1. P. 1361779.
5. Etxabide A., Kilmartin P.A., Maté J.I. // Food Control. 2021. V. 121. P. 107645.
6. Priyadarshi R., Ezati P., Rhim J.-W. // ACS Food Sci. Technol. 2021. V. 1. № 2.
7. Abdallah E.M. // J. Acute Dis. 2016. V. 5. № 6. P. 512.
8. Jabeur I., Pereira E., Barros L. et al. // Food Res. Int. 2017. V. 100. P. 717.
9. Lin T.-L., Lin H.-H., Chen C.-C. et al. // Nutr. Res. 2007. V. 27. № 3. P. 140.
10. Ali B.H., Cahliková L., Opletal L. et al. // J. Pharm. Pharmacol. 2017. V. 69. № 9. P. 1219.
11. Mozaffari-Khosravi H., Jalali-Khanabadi B.-A., Afkhami-Ardekani M. et al. // J. Hum. Hypertens. 2009. V. 23. № 1. P. 48.
12. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. № 12. P. 634.
13. Dickinson E. // Food Hydrocoll. Elsevier. 2009. V. 23. № 6. P. 1473.
14. Saha D., Bhattacharya S. // J. Food Sci. Technol. 2010. V. 47. № 6. P. 587.
15. Krempel M., Griffin K., Khouryieh H. Preservatives and Preservation Approaches in Beverages / Ed. Grumezescu A.M., Holban A.M. Academic Press, 2019. P. 427.
16. Vries J. de // Conf. Gums and Stabilisers for the Food Industry – 12. 2004. P. 23.
17. BeMiller J.N. // Gluten-Free Cereal Products and Beverages / Ed. Arendt E.K., Dal Bello F. San Diego: Academic Press, 2008. P. 203.
18. Jiménez A., Requena R., Vargas M. et al. Role of Materials Science in Food Bioengineering. Elsevier, 2018. P. 266.
19. Hanula M., Pogorzelska-Nowicka E., Pogorzelski G. et al. // Agriculture. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2021. V.11. № 7. P. 653.
20. Gutiérrez T.J., León I.E., Ponce A.G. et al. // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2022. V. 14. № 22. P. 4881.
21. Alizadeh Sani M., Tavassoli M., Salim S.A. et al. // Food Hydrocoll. 2022. V. 124. P. 107324.
22. Wang Q., Astruc D. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 1438.
23. Kirchon A., Feng L., Drake H.F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 23. P. 8611.
24. McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al. // Ang Chem Int Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
25. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869.
26. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 6. P. 930.
27. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 172.
28. Wang H.-S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 349. P. 139.
29. Pak A.M., Zakharchenko E.N., Korlyukov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 195.
30. Kathalikkattil A.C., Roshan R., Tharun J. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 2. P. 280.
31. Cherrington R., Liang J. Materials and Deposition for Plastic Components for Multifunctionality. Oxford: William Andrew Publishing, 2016. V. 13. № 6. P. 3340.
32. Rhein-Knudsen N., Ale M.T., Meyer A.S. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 6. P. 3340.

## Composite Materials Based on Biocompatible Metal-Organic Framework and Anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* for Active Food Packaging

A. M. Pak<sup>1, 2</sup> and V. V. Novikov<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Moscow, Russia

\*e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

The biocompatible metal-organic framework  $[\text{Zn}_4(\text{GA})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{GA}$  = glutamic acid) was used as a container for anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* in composite films based on kappa-carrageenan and hydroxypropyl methylcellulose. The obtained composite materials showed high antioxidant activity and ability to undergo pH-induced color change upon reactions with gaseous products of pathogen development and, hence, possess the potential for practical application as functional materials for food packaging.

**Keywords:** biocompatible metal-organic frameworks, anthocyanins, active packaging, hydrocolloids, composite materials

## REFERENCES

1. Yildirim S., Röcker B., Pettersen M.K. et al. // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2018. V. 17. № 1. P. 165.
2. Ozdemir M., Floros J.D. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. Taylor & Francis, 2004. V. 4. № 3. P. 185.
3. Oliveira Filho J.G. de, Braga A.R.C., Oliveira B.R. de et al. // Food Res. Int. 2021. V. 142. P. 110202.
4. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T. et al. // Food Nutr. Res. 2017. V. 61. № 1. P. 1361779.
5. Etxabide A., Kilmartin P.A., Maté J.I. // Food Control. 2021. V. 121. P. 107645.
6. Priyadarshi R., Ezati P., Rhim J.-W. // ACS Food Sci. Technol. 2021. V. 1. № 2.
7. Abdallah E.M. // J. Acute Dis. 2016. V. 5. № 6. P. 512.
8. Jabeur I., Pereira E., Barros L. et al. // Food Res. Int. 2017. V. 100. P. 717.
9. Lin T.-L., Lin H.-H., Chen C.-C. et al. // Nutr. Res. 2007. V. 27. № 3. P. 140.
10. Ali B.H., Cahliková L., Opletal L. et al. // J. Pharm. Pharmacol. 2017. V. 69. № 9. P. 1219.
11. Mozaffari-Khosravi H., Jalali-Khanabadi B.-A., Afkhami-Ardekani M. et al. // J. Hum. Hypertens. 2009. V. 23. № 1. P. 48.
12. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. № 12. P. 634.
13. Dickinson E. // Food Hydrocoll. Elsevier. 2009. V. 23. № 6. P. 1473.
14. Saha D., Bhattacharya S. // J. Food Sci. Technol. 2010. V. 47. № 6. P. 587.
15. Krempel M., Griffin K., Khouryieh H. Preservatives and Preservation Approaches in Beverages / Ed. Grumezescu A.M., Holban A.M. Academic Press, 2019. P. 427.
16. Vries J. de // Conf. Gums and Stabilisers for the Food Industry – 12. 2004. P. 23.
17. BeMiller J.N. // Gluten-Free Cereal Products and Beverages / Ed. Arendt E.K., Dal Bello F. San Diego: Academic Press, 2008. P. 203.
18. Jiménez A., Requena R., Vargas M. et al. Role of Materials Science in Food Bioengineering. Elsevier, 2018. P. 266.
19. Hanula M., Pogorzelska-Nowicka E., Pogorzelski G. et al. // Agriculture. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2021. V. 11. № 7. P. 653.
20. Gutiérrez T.J., León I.E., Ponce A.G. et al. // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2022. V. 14. № 22. P. 4881.
21. Alizadeh Sani M., Tavassoli M., Salim S.A. et al. // Food Hydrocoll. 2022. V. 124. P. 107324.
22. Wang Q., Astruc D. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 1438.
23. Kirchon A., Feng L., Drake H.F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 23. P. 8611.
24. McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al. // Ang Chem Int Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
25. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869.
26. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 6. P. 930.
27. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 172.
28. Wang H.-S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 349. P. 139.
29. Pak A.M., Zakharchenko E.N., Korlyukov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 195.
30. Kathalikkattil A.C., Roshan R., Tharun J. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 2. P. 280.
31. Cherrington R., Liang J. Materials and Deposition for Plastic Components for Multifunctionality. Oxford: William Andrew Publishing, 2016. V. 13. № 6. P. 3340.
32. Rhein-Knudsen N., Ale M.T., Meyer A.S. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 6. P. 3340.



УДК 541.6; 541.49; 54.057; 544.176

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПИНОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ФЕНИЛБОРАТНОГО ГЕКСА-*n*-БУТИЛСУЛЬФИДНОГО КЛАТРОХЕЛАТА КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2024 г. Д. Ю. Алешин<sup>1,2</sup>, В. В. Злобина<sup>3</sup>, А. С. Белов<sup>4</sup>, Я. З. Волошин<sup>4</sup>,  
А. А. Павлов<sup>2,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: a.pavlov@emtc.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

Методом парамагнитной ЯМР-спектроскопии изучено спиновое состояние фенилборатного гекса-*n*-бутилсульфидного клатрохелата кобальта(II) в его растворах. Показано, что этот клеточный комплекс претерпевает температурно-индуцированный спиновый переход в растворителях различной природы (ацетонитриле, хлороформе, хлористом метиле и бензоле). Разработанный нами ранее метод анализа парамагнитных сдвигов в ЯМР-спектрах позволил определить термодинамические параметры (энтальпию и энтропию) спинового равновесия в этих растворах. Показано, что, несмотря на конформационную жесткость макробициклических *трис*-диоксиматных молекул, наблюдаются существенные изменения в их электронной структуре и параметрах спинового равновесия в зависимости от полярности используемого растворителя. Это открывает возможности для тонкой настройки характеристик спинового переключателя путем изменения этой характеристики среды.

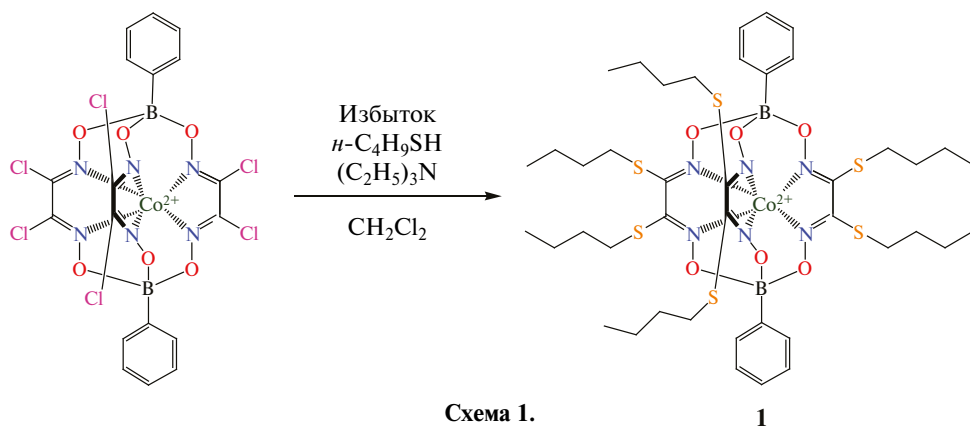
**Ключевые слова:** спиновый переход, парамагнитный ЯМР, клатрохелаты, комплексы кобальта(II)

**DOI:** 10.31857/S0132344X24020021 **EDN:** OSFIWG

Получение новых функциональных материалов, свойства которых определяются на молекулярном уровне, является важнейшей задачей современного материаловедения. Одним из типов таких молекулярных материалов являются спиновые переключатели, проявляющие бистабильность в зависимости от условий внешней среды [1]. Благодаря этому уникальному свойству, они могут успешно использоваться в современной молекулярной электронике [2], спинтронике [3, 4], магнитно-резонансной томографии [5], сенсорике [6–8] и пищевой химии [9]. Основой спиновых переключателей в большинстве случаев являются комплексы переходных металлов, способные проявлять как свойства мономолекулярных магнитов, так и претерпевать спиновый переход. Первые проявляют квантовую бистабильность при изменении внешнего магнитного поля, поэтому перспективны для их использования в квантовых вычислениях [10]. Комплек-

сы второго типа, претерпевающие спиновый переход, проявляют бистабильность по полному электронному спиновому моменту ( $S$ ) в зависимости от условий внешней среды, в частности при изменении температуры [11] и/или давления [12], при приложении электромагнитного поля [13] или изменении кислотности среды [14]. Наиболее широко изучены претерпевающие спиновый переход комплексы ионов железа(II) [15, 16] и кобальта(II) [17, 18]. Последний может находиться в двух спиновых состояниях: низкоспиновом с величиной полного электронного спинового квантового числа  $S = 1/2$  и высокоспиновом с  $S = 3/2$ .

Важнейшей характеристикой спинового переключателя является температура полуперехода ( $T_{1/2}$ ), при которой соответствующие спиновые состояния равнозаселены. С точки зрения практического использования, температура полупе-



перехода наиболее удобна для реализации заданного спинового переключателя. Этот параметр, являясь отражением электронной структуры молекулы, естественным образом зависит и от ее химической природы (т.е. от порядка ковалентных и донорно-акцепторных связей в ней). Поэтому направленный молекулярный дизайн комплексов переходных металлов с заданной величиной  $T_{1/2}$  является, несомненно, актуальной задачей при создании новых “умных” магнитно-активных материалов и устройств.

Макробициклические *трис*- $\alpha$ -дииминаты переходных металлов (клатрохелаты [19, 20]) обладают уникальными физическими и физико-химическими свойствами благодаря 3D-геометрии их макрополициклических инкапсулирующих лигандов, обеспечивающих их конформационную жесткость и полную изоляцию центрального иона металла от внешних факторов [19, 20]. Благодаря этим особенностям клатрохелаты кобальта(II) обладают высокой магнитной анизотропией и химической устойчивостью в различных средах, что позволило предложить их в качестве перспективных парамагнитных меток для структурной биологии [21], парамагнитных зондов для МРТ [22], моноионных мономолекулярных магнитов [23] и спиновых переключателей [24]. Однако, несмотря на высокую конформационную жесткость их 3D-молекул, природа внешней среды может оказывать значительное влияние на магнитные характеристики этих металл-центрированных систем. В частности, ранее нами было установлено [25, 26] влияние полиморфизма кристаллов одного из клатрохелатов кобальта(II) на параметры его электронной структуры и барьер перемагничивания для его полиморфных кристаллических форм. Это являлось предпосылкой дальнейшего изучения влияния природы среды на эти параметры не только в твердой

фазе, но и в растворах. Для этих целей нами был выбран типичный представитель клатрохелатов кобальта(II), образованный фенолборатным гекса-*n*-бутилсульфидным макробициклическим лигандом. Ранее было установлено [27], что этот комплекс проявляет температурно-индуцируемый спиновый переход в кристаллах. В настоящей работе были использованы разработанные нами ранее [28, 29] подходы парамагнитной спектроскопии ЯМР к изучению характеристик спинового перехода этого клатрохелата кобальта(II) в растворителях различной природы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали фенолборатный гекса-*n*-бутилсульфидный клатрохелат кобальта(II) (I) (схема 1), синтезированный по известной методике [27]. Его гексахлороклатрохелатный предшественник получали темплатной конденсацией на матрице — ионе кобальта(II), как описано в [19]. Состав и строение полученного комплекса подтверждены данными элементного анализа, а также спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

|                                                                                   |          |         |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|---------|---------|
| Найдено, %:                                                                       | C 49.33; | H 6.17; | N 8.25. |
| Для $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_6\text{Co}$ |          |         |         |
| вычислено, %:                                                                     | C 49.31; | H 6.26; | N 8.22. |

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 K;  $\delta$ , м.д.): 0.60 (уш. с., 30H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.93 (уш. с., 12H,  $\text{CH}_2$ ), 6.53 (уш. с., 12H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 10.05 (уш. с., 2H, *para*-Ph), 10.58 (уш. с., 4H, *meta*-Ph), 16.45 (уш. с., 4H, *ortho*-Ph).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  при различных температурах регистрировали для растворов комплекса I в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$  на спектроме-

тре Bruker Avance 300 (300.22 МГц). Величины химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя ( $\delta^1_{\text{H}}$  для  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  и  $\text{CDCl}_3$  равны 1.94, 5.32, 7.26 и 7.16 м.д. соответственно). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали с использованием следующих параметров: спектральный диапазон – 250 м.д.; время регистрации – 0.1 с; длительность релаксационной задержки – 0.1 с; длительность импульса – 9.0 мкс; число накоплений – 512. Полученные спады свободной индукции в случае необходимости повышали соотношения сигнал/шум обрабатывали, используя экспоненциальное взвешивание с коэффициентом до 3 Гц.

Все квантово-химические расчеты для молекулы I проводили с использованием пакета программ ORCA 5.0.3 [30] в рамках теории функционала плотности (DFT). Ее геометрию оптимизировали как для низкоспинового ( $S = 1/2$ ), так и высокоспинового ( $S = 3/2$ ) состояний с использованием гибридного функционала B3LYP [31], базисного набора def2-TZVP [32] и аппроксимации интегралов RIJCOSX [33] для уменьшения расчетного времени. В качестве начального приближения использовали молекулярную структуру этого клатрохелата, ранее установленную [27] методом монокристалльного РСА. Используя рассчитанную геометрию его высоко- и низкоспинового состояний, получали величины  $g$ -тензора и тензоров сверхтонкого взаимодействия для протонов молекулы I с использованием гибридного функционала B3LYP [34] и базисного набора def2-TZVP.

Контактный сдвиг рассчитывали по следующей формуле:

$$\delta_i^{\text{K}} = \frac{4\pi\mu_B^2}{9kT} g^{\text{iso}} \rho_i, \quad (1)$$

где  $g^{\text{iso}}$  – изотропная величина  $g$ -тензора;  $\rho_i$  – спиновая плотность на ядре  $i$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами был разработан метод изучения спинового состояния комплексов переходных металлов в их растворах с использованием парамагнитной спектроскопии ЯМР [28]. В отличие от более распространенного метода Эванса, эффективность этого подхода не зависит от чистоты исследуемого образца. Его суть состоит в регистрации ЯМР-сигналов для такого парамагнитного комплекса в его растворе и их последующим

анализе. В этом случае экспериментально наблюдаемый химический сдвиг определяется тремя составляющими: диамагнитным, контактным и дипольным вкладами:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{K}} + \delta_{\text{д}}. \quad (2)$$

Последние два вклада обусловлены взаимодействием магнитных моментов ядра и электрона. Их изотропная часть приводит к контактному сдвигу Ферми, а анизотропная – к дипольному сдвигу. С физической точки зрения, первый из них обусловлен перераспределением спиновой плотности на ядро через систему молекулярных орбиталей (уравнение (1)), тогда как второй – диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов. Как следствие, величина дипольного сдвига напрямую зависит от взаимного расположения взаимодействующих частиц в пространстве (уравнение (3)), что лежит в основе концепции парамагнитных меток для изучения пространственной структуры биологических макромолекул [35]:

$$\delta_{\text{д}} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[ \Delta\chi_{ax} (3\cos^2\theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{rh} \sin^2\theta \cos 2\varphi \right], \quad (3)$$

где  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  – сферические координаты ядра в системе координат тензора магнитной восприимчивости ( $\chi$ );  $\Delta\chi_{ax, rh}$  – аксиальная и ромбическая анизотропия тензора  $\chi$ .

Молекула изученного комплекса кобальта(II) имеет аксиальную  $C_3$ -псевдосимметрию. В этом случае уравнение (3) упрощается:

$$\delta_{\text{д}} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[ \Delta\chi_{ax} (3\cos^2\theta - 1) \right]. \quad (4)$$

Различные спиновые состояния комплекса I характеризуются различным числом неспаренных электронов и их распределением в его молекуле, что, очевидно, влияет на величины контактного и дипольного сдвигов в его ЯМР-спектрах. Таким образом, изучение парамагнитных сдвигов ЯМР предоставляет возможность определить спиновое состояние клатрохелата I, что и является целью вышеупомянутого подхода парамагнитной ЯМР-спектроскопии. В случае заселенности обоих спиновых состояний и быстрого (в шкале времени ЯМР) установления равновесия между ними наблюдаемый химический сдвиг будет средневзвешенным:

$$\delta^{\text{HC}} = \delta^{\text{HC}} \eta^{\text{HC}} + \delta^{\text{BC}} \eta^{\text{BC}}, \quad (5)$$

где  $\delta^{\text{HC}}$  и  $\delta^{\text{BC}}$  — величины химического сдвига данного ядра в низко- и высокоспиновом состояниях молекулы соответственно;  $\eta^{\text{HC}}$  и  $\eta^{\text{BC}}$  — заселенности этих состояний, причем  $\eta^{\text{HC}} + \delta^{\text{BC}} = 1$ .

В случае температурно-индуцируемого спинового перехода заселенности спиновых состояний зависят от температуры в соответствии с его термодинамическими параметрами:

$$K = \frac{\eta_T^{\text{BC}}}{\eta_T^{\text{HC}}} = e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}}, \quad (6)$$

где  $K$  — константа равновесия для данного перехода;  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — соответствующие величины энтальпии и энтропии для этого процесса;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Обычно при анализе спинового равновесия методом парамагнитной ЯМР-спектроскопии используется закон Кюри, из которого следует, что температурная зависимость парамагнитного сдвига подчиняется следующему уравнению:

$$\delta^{\text{пар}} = \frac{C}{T}. \quad (7)$$

Тем не менее нами ранее было показано [36, 37], что в случае комплексов кобальта(II) в высокоспиновом состоянии уравнение (7) справедливо только в случае контактного сдвига в их ЯМР-спектрах. Температурная зависимость дипольного сдвига описывается квадратичным уравнением 8, что является следствием расщепления в нулевом поле.

$$\delta^{\text{д, BC}} = \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2}. \quad (8)$$

В случае низкоспинового состояния иона кобальта(II) уравнение 7 справедливо для обоих вкладов в величину парамагнитного сдвига, так как для состояния с  $S = 1/2$  понятие расщепления в нулевом поле неприменимо.

Таким образом, в рамках данной работы мы предлагаем описывать экспериментально наблюдаемую величину химического сдвига для комплексов кобальта(II) следующим образом:

$$\delta_T = \delta^{\text{диа}} + \frac{a}{T} + \left( \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \right) \cdot \frac{e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}}}{1 + e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}}}, \quad (9)$$

где  $a, b, c$  — параметры модели. Модель становится

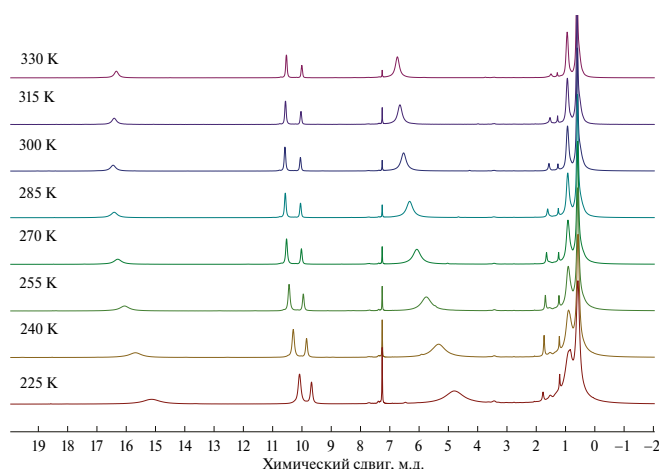


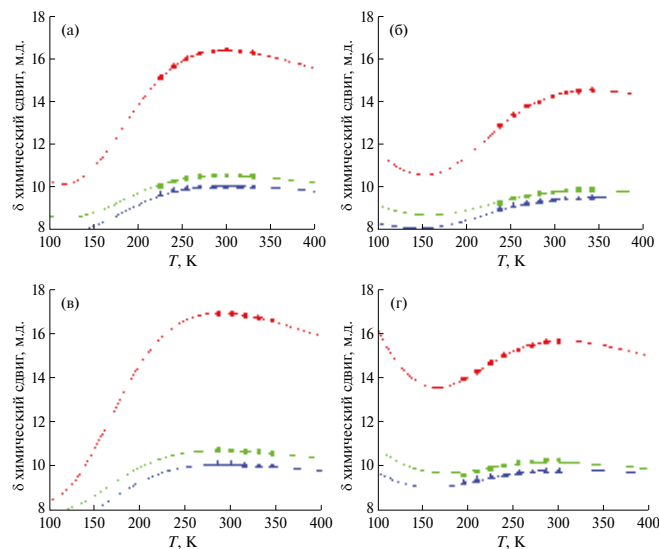
Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  раствора комплекса I в  $\text{CDCl}_3$ , зарегистрированные в температурном диапазоне 225–330 К.

ся решаемой в случае регистрации спектров при трех различных температурах, что вполне приемлемо для рутинных экспериментов ЯМР.

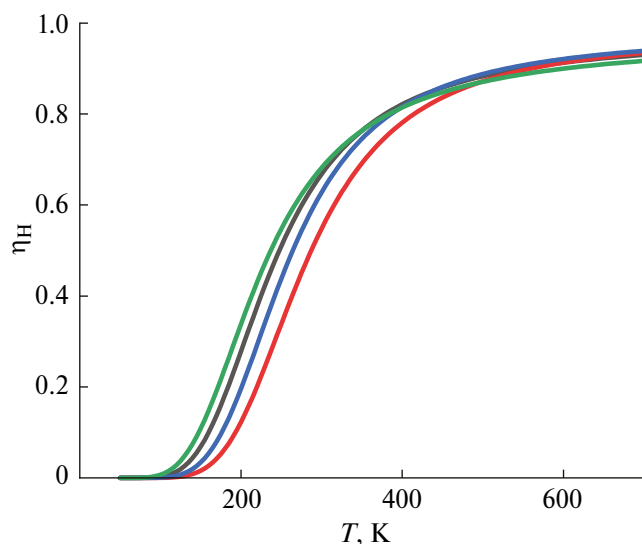
Уравнение (9) было использовано для определения параметров спинового равновесия двух вышеупомянутых форм комплекса I в растворителях различной природы (ацетонитрил, бензол, хлороформ и хлористый метилен). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  его растворов, зарегистрированные в широком диапазоне температур, свидетельствуют о протекании температурно-индуцированного спинового перехода, тогда как уравнения (7) и (8) предполагают монотонное уменьшение величин химического сдвига при увеличении температуры (рис. 1).

Для остальных изученных растворителей, наблюдается аналогичная картина (рис. 2), что свидетельствует о протекании вышеупомянутого спинового перехода  $1/2 \rightarrow 3/2$  во всех случаях. С другой стороны, в этих растворах величины химических сдвигов сигналов протонов комплекса I значительно отличаются. Относительная разница между ними будет еще более существенной, если вычесть соответствующий диамагнитный вклад, который слабо зависит от природы растворителя.

Аппроксимация экспериментально наблюдаемых величин химического сдвига с использованием уравнения (9) позволила определить термодинамические параметры изучаемого спинового перехода во всех растворителях (табл. 1) и визуализировать температурную зависимость заселенности спиновых состояний (рис. 3).



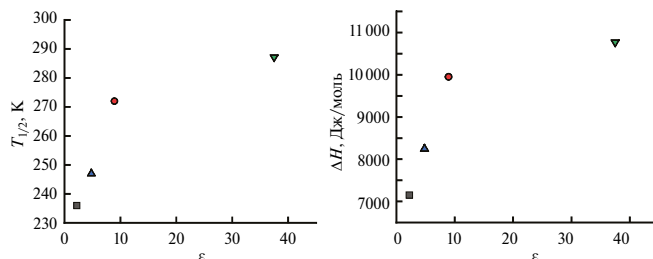
**Рис. 2.** Температурная зависимость химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I в различных растворителях:  $\text{CDCl}_3$  (а),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (б),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (в) и  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (г). Показаны данные для следующих протонов его макробициклической молекулы: *орто*-Ph (•), *мета*-Ph (■) и *пара*-Ph (▲). Сплошные линии соответствуют аппроксимации с использованием уравнения (9).



**Рис. 3.** Зависимость заселенности высокоспинового состояния комплекса I в  $\text{CDCl}_3$  (черный цвет),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (красный цвет),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (зеленый цвет) и  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (синий цвет).

**Таблица 1.** Термодинамические параметры спинового перехода  $1/2 \rightarrow 3/2$  для комплекса I в различных растворителях

| Растворитель             | $\Delta H$<br>кДж/моль | $\Delta S$<br>Дж/К моль |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| $\text{CDCl}_3$          | 8.2 (0.1)              | 33.3 (0.1)              |
| $\text{CD}_3\text{CN}$   | 10.8 (0.4)             | 37.5 (0.2)              |
| $\text{C}_6\text{D}_6$   | 7.1 (0.1)              | 30.2 (0.1)              |
| $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ | 9.6 (0.3)              | 36.5 (0.2)              |



**Рис. 4.** Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на энтальпию  $\Delta H$  и температуру полуперехода  $T_{1/2}$  спинового равновесия в растворах комплекса I в  $\text{CDCl}_3$  (▲),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (▼),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (■) и  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (•).

Наблюдается корреляция между полярностью растворителя и термодинамическими параметрами вышеупомянутого спинового перехода: при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя увеличиваются его энтальпия  $\Delta H$  и температура полуперехода  $T_{1/2}$ , что может быть связано с увеличением зарядов на донорных атомах азота макробициклического лиганда в результате его взаимодействия с молекулами полярного растворителя (рис. 4).

Таким образом, с использованием предложенного нами метода парамагнитной спектроскопии ЯМР было изучено спиновое состояние фенилборатного гекса-*n*-бутилсульфидного клатрохелата кобальта(II) в его растворах. Установлено, что этот клеточный комплекс претерпевает температурно-зависимый спиновый переход в среде растворителей различной природы и установлены его термодинамические характеристики. Несмотря на конформационную жесткость полиазометиновой квазиароматической 3D-молекулы, в зависимости от полярности растворителя наблюдаются существенные изменения в ее электронной структуре и параметрах спинового равновесия для нее, что открывает возможности для тонкой настройки характеристик спинового переключателя, используя изменение полярности среды.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00148).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gamez P., Costa J. S., Quesada M. et al. // Dalton Trans. 2009. № 38. P. 7845.

2. Kumar K. S., Ruben M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 14. P. 7502.
3. Lefter C., Davesne V., Salmon L. et al. // *Magnetochemistry*. 2016. V. 2. № 1. P. 18.
4. Manrique-Juarez M. D., Rat S., Salmon L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 308. P. 395.
5. Jeon I.-R., Park J. G., Haney C. R. et al. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 6. C. 2461.
6. Gentili D., Demitri N., Schäfer B. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. № 30. P. 7836.
7. Tissot A., Kesse X., Giannopoulou S. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 2. P. 194.
8. Wei R.-J., Tao J., Huang R.-B. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 17. P. 8553.
9. Lada Z. G., Andrikopoulos K. S., Mathioudakis G. N. et al. // *Magnetochemistry*. 2022. V. 8. № 2. P. 16.
10. Clemente-Juan J. M., Coronado E., Gaita-Ariño A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 22. P. 7464.
11. Boussekou A., Boukheddaden K., Goiran M. et al. // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. № 17. P. 172412.
12. Gütlich P., Ksenofontov V., Gaspar A. B. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 17–18. P. 1811.
13. Ohkoshi S.-i., Hashimoto K. // *J. Photochem. Photobiol.* 2001. V. 2. № 1. P. 71.
14. Hosokawa H., Funasako Y., Mochida T. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 46. P. 15014.
15. Halcrow M. A. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 21–22. P. 2493.
16. Halcrow M. A. // *Crystals*. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
17. Krivokapic I., Zerara M., Daku M. L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 3–4. P. 364.
18. Hayami S., Komatsu Y., Shimizu T. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 17–18. P. 1981.
19. Voloshin Y. Z., Kostromina N. A., Krämer R. *Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties*. Elsevier, 2002. 419 p.
20. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017. 467 p.
21. Novikov V. V., Pavlov A. A., Belov A. S. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. № 21. P. 3799–3803.
22. Voloshin Y. Z., Novikov V. V., Nelyubina Y. V. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 89. P. 72621.
23. Novikov V. V., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
24. Novikov V. V., Ananyev I. V., Pavlov A. A. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. № 3. P. 496.
25. Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Kats S. V. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
26. Novikov V. V., Pavlov A. A., Nehr Korn J. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 756. <https://doi.org/10.1134/S1070328420110056>
27. Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A., Novikov V. V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 5401.
28. Pavlov A. A., Denisov G. L., Kiskin M. A. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 24. P. 14759.
29. Pavlov A. A., Aleshin D., Nikovskiy I. A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 23. P. 2819.
30. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. № 1. P. 73.
31. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. C. 3865.
32. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. T. 7. № 18. P. 3297.
33. Kossmann S., Neese F. // *Chem. Phys. Lett.* 2009. T. 481. № 4–6. P. 240.
34. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
35. Rodriguez-Castañeda F., Habers P., Leonov A. et al. // *Magn Reson Chem.* 2006. V. 44. № S1. P. S10.
36. Pavlov A. A., Novikov V. V., Nikovskiy I. A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. № 2. P. 1167.
37. Pavlov A. A., Nehr Korn J., Zubkevich S. V. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 15. P. 10746–10755.

## Effect of the Solvent Nature on a Spin Equilibrium in the Solutions of the Phenylboron-Capped Hexa-*n*-Butylsulfide Cobalt(II) Clathrochelate Studied by the Paramagnetic NMR Spectroscopy

D. Yu. Aleshin<sup>1,2</sup>, V. V. Zlobina<sup>3</sup>, A. S. Belov<sup>4</sup>, Ya. Z. Voloshin<sup>4</sup> and A. A. Pavlov<sup>2,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

<sup>4</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: a.pavlov@emtc.ru

A spin state of the phenylboron-capped hexa-*n*-butylsulfide cobalt(II) clathrochelate in solutions was studied by paramagnetic NMR spectroscopy. This cage complex is found to undergo the temperature – induced spin crossover in solvents of different nature (acetonitrile, chloroform, dichloromethane, and benzene). The previously developed method for an analysis of paramagnetic shifts in NMR spectra allows to calculate of the thermodynamic parameters (enthalpy and entropy) of a given spin equilibrium in the solutions. In spite of the conformational rigidity of the macrobicyclic

tris- $\alpha$ -dioximate molecules, the substantial changes in their electronic structures and spin crossover parameters were observed, being affected by a polarity of the solvent used. This provides an opportunity for the fine tuning of spin switch characteristics by changing this medium parameter.

**Keywords:** spin transition, paramagnetic NMR, clathrochelates, cobalt(II) complexes

## REFERENCES

- Gamez P., Costa J. S., Quesada M. et al. // Dalton Trans. 2009. № 38. P. 7845.
- Kumar K. S., Ruben M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 14. P. 7502.
- Lefter C., Davesne V., Salmon L. et al. // Magnetochemistry. 2016. V. 2. № 1. P. 18.
- Manrique-Juarez M. D., Rat S., Salmon L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 308. P. 395.
- Jeon I.-R., Park J. G., Haney C. R. et al. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 6. C. 2461.
- Gentili D., Demitri N., Schäfer B. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 30. P. 7836.
- Tissot A., Kesse X., Giannopoulou S. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 2. P. 194.
- Wei R.-J., Tao J., Huang R.-B. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 17. P. 8553.
- Lada Z. G., Andrikopoulos K. S., Mathioudakis G. N. et al. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 2. P. 16.
- Clemente-Juan J. M., Coronado E., Gaita-Ariño A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 22. P. 7464.
- Bousseksou A., Boukheddaden K., Goiran M. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 17. P. 172412.
- Gütlich P., Ksenofontov V., Gaspar A. B. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 17–18. P. 1811.
- Ohkoshi S.-i., Hashimoto K. // J. Photochem. Photobiol. 2001. V. 2. № 1. P. 71.
- Hosokawa H., Funasako Y., Mochida T. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 46. P. 15014.
- Halcrow M. A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21–22. P. 2493.
- Halcrow M. A. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
- Krivokapic I., Zerara M., Daku M. L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 3–4. P. 364.
- Hayami S., Komatsu Y., Shimizu T. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 17–18. P. 1981.
- Voloshin Y. Z., Kostromina N. A., Krämer R. Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties. Elsevier, 2002. 419 p.
- Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited. Springer, 2017. 467 p.
- Novikov V. V., Pavlov A. A., Belov A. S. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 21. P. 3799–3803.
- Voloshin Y. Z., Novikov V. V., Nelyubina Y. V. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 89. P. 72621.
- Novikov V. V., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
- Novikov V. V., Ananyev I. V., Pavlov A. A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 3. P. 496.
- Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Kats S. V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
- Novikov V. V., Pavlov A. A., Nehr Korn J. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 756. <https://doi.org/10.1134/S1070328420110056>
- Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A., Novikov V. V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 5401.
- Pavlov A. A., Denisov G. L., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759.
- Pavlov A. A., Aleshin D., Nikovskiy I. A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 23. P. 2819.
- Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. C. 3865.
- Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. T. 7. № 18. P. 3297.
- Kossmann S., Neese F. // Chem. Phys. Lett. 2009. T. 481. № 4–6. P. 240.
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
- Rodriguez-Castañeda F., Haberz P., Leonov A. et al. // Magn Reson Chem. 2006. V. 44. № S1. P. S10.
- Pavlov A. A., Novikov V. V., Nikovskiy I. A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. № 2. P. 1167.
- Pavlov A. A., Nehr Korn J., Zubkevich S. V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 15. P. 10746–10755.



УДК 546.831.16

# СТЕРЕОХИМИЯ *цис*-ТЕТРАФТОРОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С (1R,2S)-СТЕРЕОИЗОМЕРАМИ 1-Ас-2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]-ЦИКЛОГЕКСАНА В CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

© 2024 г. Е. Г. Ильин<sup>1,\*</sup>, А. С. Паршаков<sup>1</sup>, В. И. Привалов<sup>1</sup>, А. В. Чураков<sup>1</sup>,  
Г. В. Бодрин<sup>2</sup>, Е. И. Горюнов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.23 г.

Синтезирован монодентатный фосфорилсодержащий лиганд 1-Ас-2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]-циклогексан (L), имеющий два асимметрических атома углерода. Изучена его кристаллическая структура и установлено, что он представляет собой рацемическую смесь (1R,2S)- и (1S,2R)-стереоизомеров. Методами ЯМР <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} изучено комплексообразование L с TiF<sub>4</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Определен состав образующихся в растворе комплексов. На основе анализа спектров ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>31</sup>P, с учетом концепции гетеротропности органических соединений, установлено образование в растворе рацемического и мезо-диастереоизомеров октаэдрического комплекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>. Показано влияние оптической конфигурации стереоизомеров монодентатного лиганда, сосуществующих в координационной сфере октаэдрических *цис*-тетрафторокомплексов d<sup>0</sup>-переходных металлов [MF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>], на химические сдвиги атомов фтора, расположенных в *транс*-положении друг к другу. В мезо-диастереомере *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> это приводит к неэквивалентности атомов фтора на ординате F–Ti–F' октаэдра, и в спектре ЯМР <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} наблюдается константа спин-спинового взаимодействия J<sub>FF'</sub> = 286.1 Гц.

**Ключевые слова:** тетрафторид титана, комплексообразование, ЯМР, стереохимия

**DOI:** 10.31857/S0132344X24020032 **EDN:** OSCMYU

Фосфорилсодержащие лиганды находят широкое применение в процессах разделения и очистки переходных и редкоземельных металлов, а также в технологии радиоактивных элементов [1]. Полярность группы Р=О придает ей высокую комплексообразующую способность по отношению к соединениям металлов этого класса. Что касается фундаментальных исследований фосфорорганических соединений как лигандов, то наиболее интересными объектами являются диорганалкилфосфиноксиды, в особенности Р, Р-дифенильные производные, содержащие в алкильной части различные функциональные группы (X = C(O)R, C(O)NR<sub>2</sub>, OH, COOH, NRH, NH<sub>2</sub> и др.). Это позволяет варьировать природу неэквивалентных донорных центров, их число, относительное расположение и тип связывающих их мостиковых групп (предельные и непредельные углеводородные спейсеры, циклические, в том числе азотсодержащие гетероциклы). Получены первые комплексы представителей недавно открытого класса фосфорорганических соединений — диорганилфосфорилалканонов —

активных экстрагентов для актинидов [2] с фторидами d<sup>0</sup>-переходных металлов. Изучены реакции их простейших представителей — Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>C(O)Me и Ph<sub>2</sub>P(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)Me с фторидами переходных элементов групп IV и V — TiF<sub>4</sub> [3, 4] и TaF<sub>5</sub> [5]. Установлена необычно высокая устойчивость семичленного хелатного гетероцикла TiF<sub>4</sub>[Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)NMe<sub>2</sub>] и исследована его конформационная изомерия в растворе [6] и в кристаллическом состоянии [7]. При хелатной координации PhP(O)[CH<sub>2</sub>C(O)NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> через группы Р=О и С=О к TiF<sub>4</sub> наблюдалось образование хирального тетрафторокомплекса, что нашло отражение в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F [8].

Стереоизомеры октаэдрического *цис*-тетрафторокомплекса d<sup>0</sup>-переходного элемента впервые удалось наблюдать методом ЯМР <sup>19</sup>F при изучении продуктов реакции TiF<sub>4</sub> с монодентатным лигандом Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH(OH)Me (L') [9], содержащим в углеводородном радикале один асимметрический атом углерода и представляющим собой рацемическую смесь двух энантио-



меров. Было показано, что в растворе образуются рацемические —  $(\text{TiF}_4\text{L}'_R\text{L}'_R + \text{TiF}_4\text{L}'_S\text{L}'_S)$  и мезо- $(\text{TiF}_4\text{L}'_R\text{L}'_S)$  диастереомеры комплексов *цис*- и *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}'_2$ . Стереохимия комплексообразования  $\text{TiF}_4$  с ациклическим дифенилфосфорилалканом  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHMeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$  ( $\text{L}''$ ), в котором хиральный атом углерода связан непосредственно с атомом фосфора лиганда, носит аналогичный характер [10].

Целью настоящей работы было исследование методом ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплексообразования  $\text{TiF}_4$  с циклическим дифенилфосфорилалканом — 1-ацетил-2-дифенилфосфорилциклогексаном (1-Ас-2- $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) ( $\text{L}$ ) — монодентатным лигандом, имеющим два асимметрических атома углерода: 1 — C(1), 2 — C(6) (рис. 1). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено, что  $\text{L}$  представляет собой рацемическую смесь (1*R*,2*S*)- и (1*S*,2*R*)-стереоизомеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{TiF}_4$ , синтезированный фторированием порошка металла элементарным фтором. 1-Ацетилциклогексен (Aldrich, 97%) использовали без дополнительной очистки. Дифенилхлорфосфин (ДФХФ, Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. Все операции проводили в атмосфере аргона.

Для исследования готовили раствор с отношением  $\text{L} : \text{TiF}_4$  несколько выше двух, чтобы основной формой в растворе был комплекс  $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . Расчетное количество  $\text{TiF}_4$  вводили в раствор  $\text{L}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при комнатной температуре. При этом наблюдали полное растворение  $\text{TiF}_4$ . Все операции проводили в атмосфере сухого азота.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  продуктов реакции  $\text{TiF}_4$  с  $\text{L}$  в области температур 298–213 К регистрировали на спектрометре Bruker AC-300. Химические сдвиги ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  измеряли относительно  $\text{CCl}_3\text{F}$  и 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  соответственно.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фосфорилкарбонильного лиганда ( $\text{L}$ ) регистрировали на приборе Bruker AV-500 (рабочая частота 500.13 МГц ( $^1\text{H}$ ), 125.77 МГц ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) и 202.46 МГц ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ )) в растворе  $\text{CDCl}_3$  ( $c = 0.1$  моль/л). Внутренний эталон для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  — сигна-

лы остаточных протонов дейтерированного растворителя ( $\delta_{\text{H}} = 7.27$  м.д.), а для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  — сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя ( $\delta_{\text{C}} = 77.00$  м.д.); внешний эталон для спектров ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  — 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  проводили с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

РСА соединения  $\text{L}$  выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 220 К ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Кристаллы  $\text{L}$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ ,  $M = 326.35$ ) моноклинные, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 12.4626(3)$ ,  $b = 9.1152(2)$ ,  $c = 15.6019(4)$  Å,  $b = 96.854(1)^\circ$ ,  $V = 1759.70(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.232$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.164$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 696$ . Интенсивности 19066 отражений (из них 3842 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.0281$ ) измерены методом  $\omega$ -сканирования в интервале  $1.98^\circ < \theta < 27.00^\circ$  ( $-14 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ ). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [11]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по  $F^2$  (SHELXTL [12]). Все атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены изотропно. Окончательное значение факторов расходимости составило  $R_1 = 0.0362$  для 3247 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR_2 = 0.0968$  по всему массиву данных с использованием 300 параметров уточнения.  $\text{GOOF} = 1.028$ ,  $\Delta\rho(\text{min/max}) = -0.360/0.365$ , е/Å<sup>3</sup>.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2233632; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Синтез 1-Ас-2- $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}_6\text{H}_{10}$  ( $\text{L}$ ), не описанный ранее в литературе, выполняли из коммерчески доступного ДФХФ с использованием двухстадийного “one-pot” процесса (схема 1).

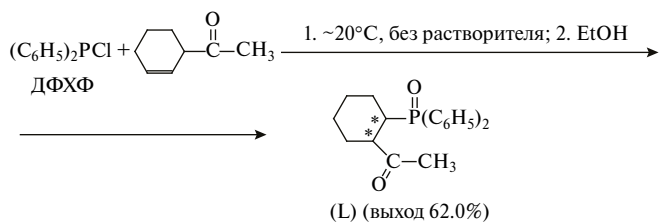


Схема 1.

К 3.7 г (0.0168 ммоль) ДФХФ прибавляли 2.15 г (0.0173 моль) 1-ацетилциклогексена, тщательно перемешивали, выдерживали реакционную смесь в отсутствие света при комнатной температуре 70 ч, затвердевшую реакционную массу разлагали 3.9 г (0.085 моль) в абсолютном EtOH. Избыток спирта удаляли в вакууме, остаток последовательно экстрагировали кипящим гексаном (3 × 20 мл) и кипящим гептаном (3 × 20 мл), экстракты объединяли, охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отделяли и сушили в вакууме (~10 Торр) 1 ч при 110°C. Выход L 3.4 г (62.0%).  $T_{пл} = 143–144^\circ\text{C}$  (циклогексан).

|                                                    |          |         |         |
|----------------------------------------------------|----------|---------|---------|
| Найдено, %:                                        | C 73.56; | H 7.17; | P 9.44. |
| Для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ |          |         |         |
| вычислено, %:                                      | C 73.60; | H 7.10; | P 9.49. |

На первой стадии этого процесса ДФХФ взаимодействует с 1-ацетилциклогексеном в отсутствие растворителя при комнатной температуре с образованием твердого аддукта, который при обработке абсолютным этанолом превращается в соответствующее целевое соединение. Необходимо отметить, что данный процесс протекает стереоспецифично и образующийся лиганд L, по данным спектров ЯМР, представляет собой лишь один из двух теоретически возможных рацемических диастереомеров.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}}$ , м.д.): 1.25–1.44 м. (3H,  $^3\text{CH}_2 + ^4\text{CH}_2 + ^6\text{CH}_2$ -циклогексан); 1.50–1.62 м (1H,  $^3\text{CH}_2$ -циклогексан); 1.62–1.85 м. (3H,  $^4\text{CH}_2 + ^5\text{CH}_2$ -циклогексан); 1.90 с. (3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.00–2.09 м (1H,  $^6\text{CH}_2$ -циклогексан); 2.96–3.06 м (2H,  $^1\text{CH} + ^2\text{CH}$ -циклогексан); 7.44 д.т. (2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Гц,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.8$  Гц); 7.46–7.55 м. (4H, *m*- + *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.76–7.86 м. (4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 24.40 с. ( $\text{C}^5$ -циклогексан); 24.64 д. ( $\text{C}^3$ -циклогексан,  $^2J_{\text{C-P}} = 1.8$  Гц); 24.83 д. ( $\text{C}^4$ -циклогексан,  $^3J_{\text{C-P}} = 10.9$  Гц); 29.13 с. ( $\text{CH}_3$ ); 29.63 д. ( $\text{C}^6$ -циклогексан,  $^3J_{\text{C-P}} = 9.1$  Гц); 36.12 д. ( $\text{C}^2$ -циклогексан,  $^1J_{\text{C-P}} = 69.9$  Гц); 48.33 д. ( $\text{C}^1$ -циклогексан,  $^2J_{\text{C-P}} = 1.8$  Гц); 128.41 д. (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 11.3$  Гц); 128.60 д. (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 11.4$  Гц); 131.18 д. (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.1$  Гц); 131.60 д. (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.1$  Гц); 131.64 д. (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^4J_{\text{C-P}} = 2.3$  Гц); 131.78 д. (*unco*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 95.8$  Гц); 131.80 д. (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^4J_{\text{C-P}} = 2.7$  Гц); 132.24 д. (*unco*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 94.0$  Гц); 210.87 д. ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.6$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 35.87 с.

Монокристаллы лиганда L получали путем перекристаллизации из циклогексана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная структура лиганда 1-Ас-2-[ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{10}$ ] (L) показана на рис. 1. Длины связей и валентные углы имеют обычные для органических соединений значения [13]. Циклогексановое кольцо принимает конформацию кресла. Заместители  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  и  $\text{MeC}=\text{O}$  находятся в соседних позициях и оба занимают экваториальные положения.

По данным РСА, L имеет два ассиметрических атома углерода и представляет собой рацемическую смесь (1R,2S)- и (1S,2R)-энантиомеров (см. рис. 1).

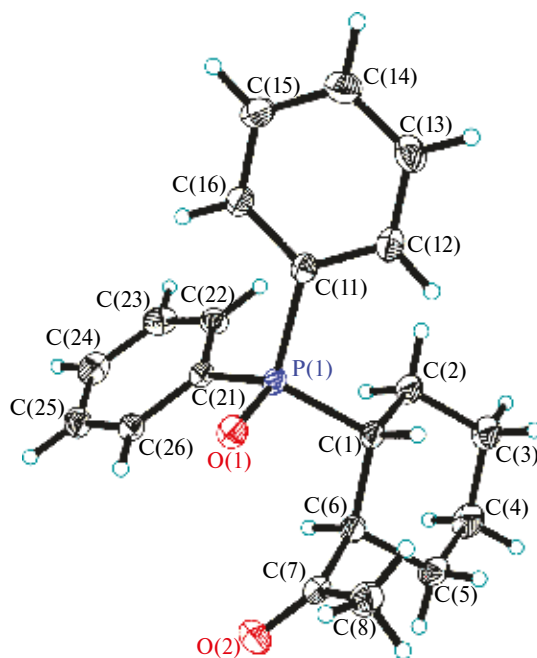


Рис. 1. Молекулярная структура лиганда L. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

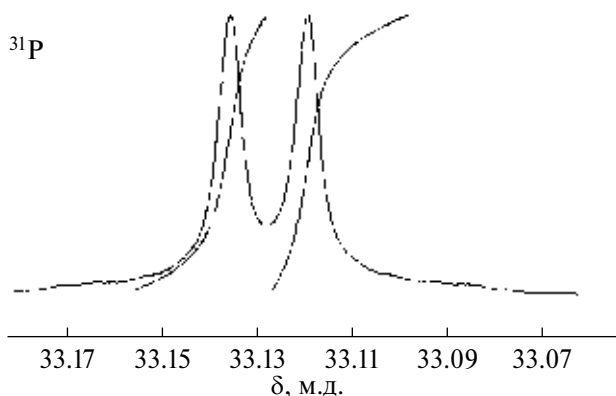


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  0.1 М раствора лиганда в *L*-PhCHMeNH<sub>2</sub>.

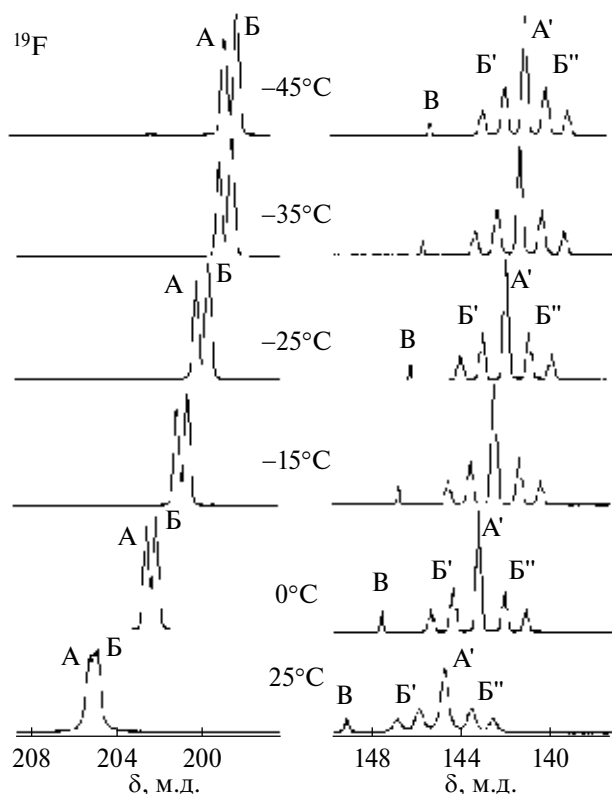


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЯМР<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} раствора  $\text{TiF}_4 + 2\text{L}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . А, А' — линии рацемических, Б, Б', Б'' — мезо-диастереомеров *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . В — линия *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ .

Существование лиганда в растворе в виде рацемической смеси двух энантиомеров подтверждено методом ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. В спектре раствора L в  $L\text{-PhCHMeNH}_2$  ( $c = 0.1$  моль/л) наблюдалось два синглетных сигнала равной интенсивности (рис. 2).

Поскольку преимущественное образование тетрафторидом титана комплексов с монодентатными лигандами  $\text{TiF}_4\text{X}_2$  наблюдается при введении двух и более молей лиганда на моль  $\text{TiF}_4$  [3, 4], соответствующие растворы были приготовлены и изучены методом ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>31</sup>P. На рис. 3 приведена температурная зависимость спектра ЯМР <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} раствора с отношением  $\text{TiF}_4 : \text{L}$  несколько выше двух в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

При комнатной температуре в спектре ЯМР <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} наблюдались две группы резонансных линий А, Б в области 205 м.д. и А', Б', Б'' — в области 145 м.д. (см. рис. 3). Положение этих сигналов и равенство суммарных интенсивностей указывало на присутствие в растворе двух тетрафторокомплексов титана *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . При сравнении областей химических сдвигов с известными

данными [4–6] линии А и Б в слабом поле мы отнесли к резонансным сигналам атомов фтора F<sup>2</sup>, находящимся в *транс*-положении к группам  $\text{P}=\text{O}$  на ординатах октаэдра  $\text{F}^2\text{—Ti—OP...L}$ , а сигналы Б', А', Б'' в более сильном поле — к атомам фтора F<sup>1</sup>, расположенным в *транс*-положении друг к другу, на ординате  $\text{F}^1\text{—Ti—F}^1$ .

Спектр ЯМР<sup>19</sup>F первого порядка октаэдрического комплекса *цис*- $\text{MF}_4\text{X}_2$  представляет собой два триплета равной интенсивности, отвечающие двум парам неэквивалентных атомов фтора — на ординатах  $\text{F}^1\text{—Ti—F}^1$  и  $\text{F}^2\text{—Ti—X}$  октаэдра [4–6, 13]. Появление большего числа мультиплетных резонансных линий, по нашему мнению, указывает на присутствие в растворе диастереоизомеров тетрафторокомплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , образование которых может быть связано с тем, что L представляет собой рацемическую смесь двух энантиомеров (1R,2S) и (1S,2R).

Два триплета А, А' равной интенсивности отнесены к диастереомеру *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , имеющему две неэквивалентные позиции атомов фтора, в котором атомы фтора на ординате  $\text{F}^1\text{—Ti—F}^1$  эквивалентны. Три группы линий — дублет дублетов Б и дублеты триплетов Б' и Б'' с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 1 (спектр ЯМР второго порядка  $\text{A}_2\text{X}_2$ ) связаны с присутствием в растворе диастереомера *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , в котором атомы фтора в *транс*-положении друг к другу  $\text{F}^1\text{—Ti—F}^1$  неэквивалентны. Сохраняющаяся при изменении хим. сдвигов дублетов триплетов Б' и Б'' (с уменьшением температуры образца) величина разности резонансных частот между триплетами в дублетах Б' и Б'' равная 286.1 Гц, позволяет отнести ее к константе спин-спинового взаимодействия между неэквивалентными атомами фтора F<sup>1</sup> и F<sup>1</sup>, расположенными в *транс*-положении друг к другу ( $\text{KCCB } J_{\text{F}^1\text{F}^1}$ ).

Малоинтенсивный синглет В в этой области (см. рис. 3) несколько в более слабом поле отнесен к изомеру *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F тетрафторокомплексов d<sup>0</sup>-переходных металлов  $\text{MF}_4\text{X}_2$  сигналы *транс*-изомеров расположены в области хим. сдвигов сигналов атомов фтора F<sup>1</sup> на ординате  $\text{F}^1\text{—M—F}^1$  *цис*-изомеров [14]. Как отмечалось выше, сигналы атомов фтора F<sup>2</sup>, находящихся в *транс*-положении к молекулярному донору, на ординате  $\text{F}^2\text{—Ti—O=P}$  располагаются существенно в более слабом поле (линии А и Б рацемического и мезо-диастереоизомеров *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  соответственно). Относительно малая интенсивность сигнала *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  по

сравнению с линиями *цис*-изомера  $\text{TiF}_4\text{L}_2$  связана с упрочнением в *цис*-изомере связей двух ионов фтора  $\text{F}^2$  (расположенных в *транс*-положении к более слабому молекулярному донору —  $\text{P}=\text{O}$  группе  $\text{F}^2\text{—Ti—O=P}$  с центральным ионом титана, тогда как в *транс*-изомере атомы фтора располагаются в *транс*-положении друг к другу  $\text{F}^1\text{—M—F}^1$  [14].

В общем случае для комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , содержащего два лиганда L, каждый из которых имеет два асимметрических атома углерода, теоретически возможно образование  $2^4$  оптических диастереоизомеров, т.е. 16 [9]. Однако L представляет собой рацемическую смесь двух энантиомеров (1R,2S) и (1S,2R), следовательно, диастереоизомеров комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  может быть лишь четыре:  $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}$ ,  $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}$ ,  $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}$ ,  $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}$ .

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  мы наблюдаем сигналы двух диастереоизомеров *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , в одном из которых атомы фтора, расположенные в *транс*-положении друг к другу эквивалентны, а в другом — неэквивалентны.

Для отнесения групп линий А, А' и Б, Б', Б'' в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  к возможным диастереоизомерам комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  были взяты за основу фундаментальные работы по определению стереохимической конфигурации хиральных молекул органических соединений методами спектроскопии ЯМР [15, 16]. В частности, рассмотрение органических молекул, имеющих два асимметрических центра, разделенных углеродным атомом. Молекулы, содержащие симметрично расположенные хиральные группы ( $\text{G}_\text{R}$ ,  $\text{G}_\text{S}$ ), разделенные одним атомом углерода, существуют в формах мезо- или оптически неактивного изомера и оптически активных рацемических изомеров (схема 2) [17]. Для таких молекул соотношения симметрии между протонами позволяют различать мезо- и рацемические изомеры методом ЯМР [18].



Схема 2.

В рацемических изомерах хиральные группы ( $\text{G}_\text{R}$  или  $\text{G}_\text{S}$ ) имеют одинаковую абсолютную конфигурацию и могут поменяться операцией симметрии  $\text{C}_2$ , протоны у мостикового атома углерода являются изохронными [16] и в спектрах ПМР не различаются. В мезо-изомере хиральные группы имеют противоположные конфигурации [16] и не могут быть совмещены никакой операцией симметрии, поэтому протоны у мостикового атома углерода диастереотопны и должны быть анизохронными [16], т.е. могут различаться в спектрах ПМР.

Аналогичные рассуждения, по нашему мнению, могут быть перенесены и на органические молекулы, содержащие подобно лиганду L только два типа стереоизомеров — (1S,2R) и (1R,2S), для которых рацемические и мезо-изомеры (схема 3) также можно различить с использованием спектроскопии ЯМР.

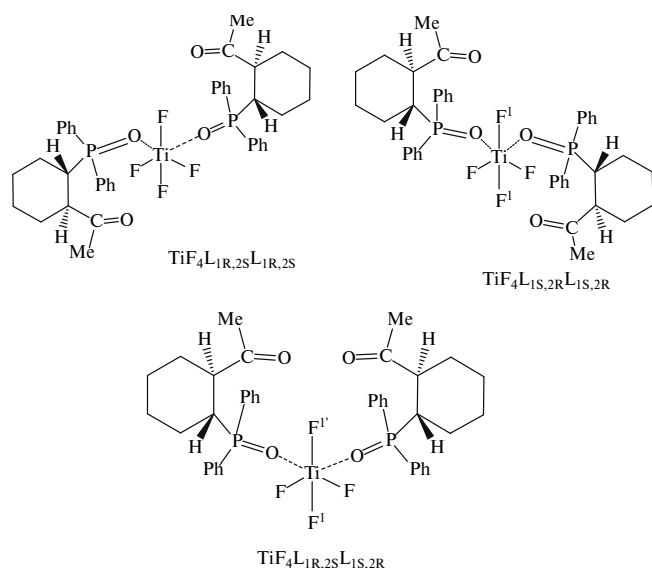


Схема 3.

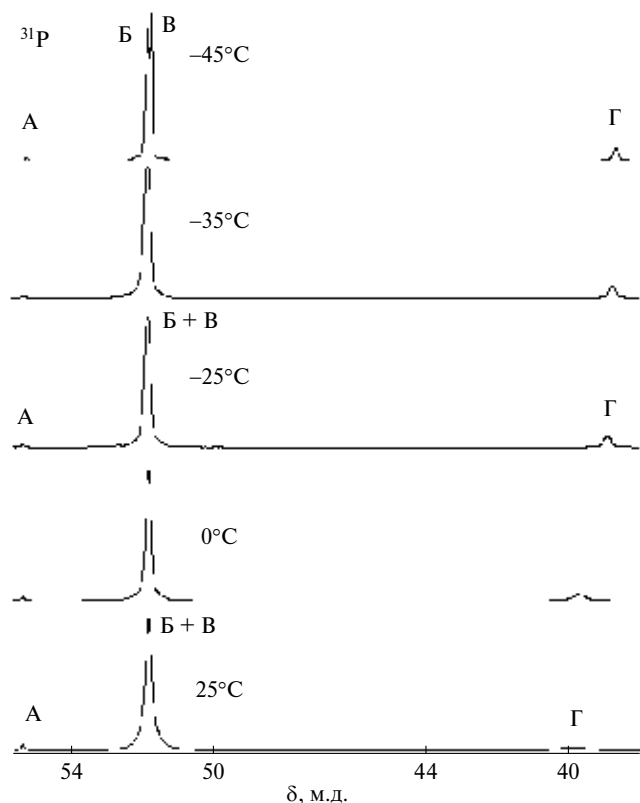
Заменяв атом углерода на атом титана, а атомы водорода — на аксиальные атомы фтора  $\text{F}^1$ , мы применили это к диастереоизомерам октаэдрического комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  и отнесли два сигнала равной интенсивности А, А' к рацемическому диастереомеру, представляющему собой смесь энантиомеров — *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}$  и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}$ , а группу линий Б, Б', Б'' — к мезо-диастереомеру  $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}$  (схема 4).

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  при  $25^\circ\text{C}$  (рис. 4) интенсивная широкая линия Б+В в области 51.8 м.д. отнесена к обменному сигналу атомов фосфора координированных лигандов диастереомеров *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  Б + В. Малоинтенсивная линия А в более слабом поле в области 55.2 м.д. отнесена к атомам фосфора *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ .

Сигнал в области 40 м.д. указывал на присутствие незначительного избытка свободного лиганда L, а его ширина свидетельствовала об участии в процессах обмена лигандов. С понижением температуры до  $-45^\circ\text{C}$  сигнал свободного лиганда L сужался и смещался в более силь-



ное поле, а обменный сигнал в области ~55 м.д. разделялся. При этом удалось различить линии атомов фосфора лигандов, принадлежащих индивидуальным диастереомерам *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>.



**Рис. 4.** Температурная зависимость спектров ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора  $\text{TiF}_4 + 2\text{L}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . А — сигнал *транс*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, Б, В — линии рацемических и мезо-диастереоизомеров *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, Г — сигнал свободного лиганда.

Таким образом, на основе анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , с применением концепции гетеротропности, сделано заключение об относительной стереохимической конфигурации присутствующих в растворе рацемического и мезо-диастереоизомеров октаэдрического комплекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>. В мезо-диастереомере *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>1R,2S</sub>L<sub>1S,2R</sub> атомы фтора F<sup>1</sup>, расположенные на одной ординате октаэдра в *транс*-положении друг к другу, стерически неэквивалентны и различаются по величинам химических сдвигов и между ними наблюдается КССВ  $J_{\text{F}^1\text{F}^1'}$ .

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что неэквивалентность атомов фтора F<sup>1</sup>, находящихся в *транс*-положении друг к другу, в мезо-диастереомере *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> проявляется в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  уже при комнатной температуре, тогда как для изученных ранее мезо-стереоизомеров *цис*-TiF<sub>4</sub>[Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH(OH)Me]<sub>2</sub> (*цис*-TiF<sub>4</sub>L'<sub>2</sub>) [9] и *цис*-TiF<sub>4</sub>[Ph<sub>2</sub>P(O)CHMeCH<sub>2</sub>C(O)Et]<sub>2</sub> (*цис*-TiF<sub>4</sub>L''<sub>2</sub>) [10] сигналы F<sup>1</sup> в этих условиях представляли собой группу перекрывающихся широких резонансных линий. Более того, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> (см. рис. 4) при снижении температуры до -45°С сигналы атомов фосфора рацемического и мезо-диастереоизомеров *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> разделялись, тогда как в случае энантиомеров *цис*-TiF<sub>4</sub>L'<sub>2</sub> и *цис*-TiF<sub>4</sub>L''<sub>2</sub> вплоть до заморозания раствора наблюдался обменный сигнал. По нашему мнению, в случае *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> замедление протекающих в растворе динамических и обменных процессов связано с наличием в L объемного циклогексанового кольца, ограничивающего подвижность лиганда в координационной сфере центрального иона. Кроме этого, в отличие от *цис*-TiF<sub>4</sub>L'<sub>2</sub> и *цис*-TiF<sub>4</sub>L''<sub>2</sub>, для которых суммарные концентрации рацемических энантиомеров и концентрации мезо-энантиомеров равны, т.е. подчиняются статистическому распределению, в случае *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> относительная концентрация мезо-диастереомеров несколько выше, что может быть связано с тонкими эффектами внутрисферных взаимодействий оптических центров (1R,2S)- и (1S,2R)-стереоизомеров лиганда с ионами фтора.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН и Инсти-



тута элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (№ 075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Евтушенко А. В. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 9. С. 1551.
2. Горюнов Е. И., Бодрин Г. В., Горюнова И. Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 779.
3. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Яржемский В. Г. и др. // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 314.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565215330166>
4. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Данилов В. В. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 471. № 2. С. 163.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565216320116>
5. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Данилов В. В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 318. <https://doi.org/10.1134/S0132344X18050067> (Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 619).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328418100068>
6. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Привалов В. И. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 5. С. 547.  
<https://doi.org/10.7868/S086956521611013X>
7. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Александров Г. Г. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 470. № 2. С. 176.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565216260121>
8. Ильин Е. Г., Ковалёв В. В., Нифантьев Э. Е. // Докл. РАН. 2018. Т. 479. № 3. С. 283.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565218090104>
9. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Данилов В. В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 290 (Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 340).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419030035>
10. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Привалов В. И. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 569 (Il'in E. G., Parshakov A. S., Privalov V. I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 667).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419090057>
11. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
12. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954.14>
14. Buslaev Yu. A., Ilyin E. G. // J. Fluor. Chem. 1984. V. 25. № 1. P. 57.
15. Поманов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
16. Gaudemer A., Minkin V. I., Jacques J. Stereochemistry Fundamental and Methods. V. 1 / Ed. Kagan H. B. Stuttgart, 1977. P. 73.
17. Eliel E. L., Wilen S. H., Doile M. P. Basic Organic Stereochemistry. New York: Wiley, 2001.
18. Mislow K., Raban M. Topics in Stereochemistry. V. 1 / Ed. Allinger N. L., Eliel E. L. New York: Wiley-Interscience, 1967.

## Stereochemistry of the *cis*-Tetrafluoro Complexes of Titanium with 1-Ac-2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]-Cyclohexane (1*RS*,2*SR*) Stereoisomers in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

E. G. Il'in<sup>1</sup>\*, A. S. Parshakov<sup>1</sup>, V. I. Privalov<sup>1</sup>, A. V. Churakov<sup>1</sup>, G. V. Bodrin<sup>2</sup> and E. I. Goryunov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru

The monodentate phosphoryl-containing ligand 1-Ac-2-[Ph<sub>2</sub>P(O)]-cyclohexane (L) bearing two asymmetric carbon atoms is synthesized. The study of its crystal structure shows that L is a racemic mixture of (1*R*,2*S*) and (1*S*,2*R*) stereoisomers. The complex formation of L with TiF<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> is studied by <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy. The compositions of the complexes formed in the solution are determined. Racemic and meso-diastereomers of the octahedral complex *cis*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> are formed in the solution as found by an analysis of the <sup>19</sup>F and <sup>31</sup>P NMR spectra taking into account the concept of heterotropy of organic compounds. The influence of the optical configuration of stereoisomers of the monodentate ligand coexisting in the coordination sphere of the [MF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>] octahedral tetrafluoro complexes of transition d<sup>0</sup> metals on the chemical shifts of the fluorine atoms arranged in the trans positions relative to each other is shown. In the meso-diastereomer of *cis*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, this results in a nonequivalence of the fluorine atoms on the F—Ti—F' ordinate of the octahedron, and the spin-spin coupling constant JFF' = 286.1 Hz is observed in the <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR spectrum.

**Keywords:** titanium tetrafluoride, complex formation, NMR, stereochemistry

## REFERENCES

1. *Safiulina A. M., Matveeva A. G., Evtushenko A. V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 9. P. 2128.
2. *Goryunov E. I., Bodrin G. V., Goryunova I. B. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. № 3. P. 779.
3. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Yarzhemskii V. G. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2015. V. 465. № 3. P. 314.
4. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2016. V. 471. № 2. P. 163.
5. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 619.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328418100068>
6. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Privalov V. I. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2016. V. 467. № 5. P. 547.
7. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Aleksandrov G. G. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2016. V. 470. № 2. P. 176.
8. *Il'in E. G., Kovalev V. V., and Nifant'ev E. E.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2018. V. 479. № 3. P. 283.
9. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 340.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419030035>
10. *Parshakov A. S., Privalov V. I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 667.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419090057>
11. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., and Stalke D. J.* // Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
12. *Sheldrick G. M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., and Ward S. C.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. P. 171.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954.14>
14. *Buslaev Yu. A., and Ilyin E. G.* // J. Fluorine Chem. 1984. V. 25. № 1. P. 57.
15. *Potapov V. M.* Stereokhimiya (Stereochemistry). Moscow: Khimiya, 1988.
16. *Gaudemer A., Minkin V. I., and Jacques J.* // Stereochemistry Fundamental and Methods. V. 1. Kagan H. B., Ed. Stuttgart, 1977. P. 73.
17. *Eliel E. L., Wilen S. H., and Doile M. P.* Basic Organic Stereochemistry. New York: Wiley, 2001.
18. *Mislow K., and Raban M.* Topics in Stereochemistry // Allinger N. L., and Eliel E. L., Eds. New York: Wiley-Interscience, 1967. V. 1.

УДК 546.814: 547.567.4: 544.653: 543.442.3

## РЕДОКС-АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ КАТЕХОЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ

© 2024 г. С. В. Барышникова<sup>1,\*</sup>, М. В. Арсеньев<sup>1</sup>, Н. О. Дружков<sup>1</sup>,  
Г. К. Фукин<sup>1</sup>, Е. В. Баранов<sup>1</sup>, А. В. Пискунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Реакция окислительного присоединения пространственно-экранированных 3,6-дициклогексил-*о*-бензохинона (L<sup>1</sup>), 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона (L<sup>2</sup>), 4-*трет*-октил-*о*-бензохинона (L<sup>3</sup>) и 3,5-бис(2-фенилпропил)-*о*-бензохинона (L<sup>4</sup>) к хлориду олова(II) в среде ТГФ независимо от мольного соотношения исходных реагентов позволяет получить соответствующие катехолатные комплексы олова(IV) с общей формулой RCatSnCl<sub>2</sub> · 2THF, где Cat – катехолатный фрагмент, R – 3,6-*c*-Hex (I), 3,5-*трет*-Oct (II), 4-*трет*-Oct (III), 3,5-С(Ме)<sub>2</sub>Ph (IV). Молекулярное строение замещенного *о*-бензохинона L<sup>4</sup> и комплексов I и III в кристаллическом виде установлено с помощью PCA (CCDC № 2259370 (L<sup>4</sup>), № 2259371 (I), № 2259372 (III)). Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений I–IV изучены методом циклической вольтамперометрии.

**Ключевые слова:** катехолат, *о*-бензохинон, олово(IV), циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X24020049 **EDN:** ORPODO

В последние несколько десятилетий активно развивающийся раздел координационной химии, изучающий комплексы переходных и непере-ходных металлов на основе редокс-активных лигандов, привлекает пристальное внимание исследователей в областях как фундаментальной, так и прикладной науки [1–11]. Интерес к данным соединениям обусловлен главным образом тем, что редокс-активные лиганды способны обратимо окисляться и восстанавливаться, находясь в координационной сфере металла, образуя при этом анион-радикальную или дианионную форму.

Эта особенность позволила обнаружить много интересных особенностей и необычных свойств соединений данного класса. Среди них металлотропия и элементотропия, уникальная чувствительность параметров спектров ЭПР *о*-семихиноновых и *о*-иминосемихиноновых комплексов к природе и сольватирующей способности растворителя [12]; внутримолекулярная редокс-изомерия и феномен фото-/термомеханического эффекта (обратимый изгиб кристаллов комплекса под действием излучения

или тепла) [13–15]; внутримолекулярный перенос электрона, индуцируемый замещением нейтральных лигандов в координационной сфере металла [16]; необычные магнитные свойства, обусловленные различными типами магнитных взаимодействий “металл – парамагнитный лиганд” и “лиганд – лиганд” [1, 17, 18]. Подавляющее большинство среди соединений, демонстрирующих вышеперечисленные нетривиальные свойства относятся к производным переходных металлов, а сами процессы сопровождаются изменением степени окисления переходного металла. В отличие от последних, непере-ходные металлы не имеют множественных устойчивых степеней окисления. Комбинация в одной молекуле непере-ходного металла и редокс-активного лиганда в определенных условиях позволяет моделировать химическое поведение комплексов переходных металлов. Для таких соединений становится возможно участие в таких процессах как окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Так, впервые обнаружено уникальное явление обратимого связывания молекулярного кислорода [19, 20], окислительное присоединение галоидных алки-



лов [21–23] и обратимое присоединение фенилацетилену [24] к комплексам непереходных металлов. Также показано, что монокатехолатные комплексы металлов главных групп способны окисляться как моно-, так и диоксидом азота, образуя при этом моно-*o*-бензосемихиноновые производные [25, 26]. Таким образом, в зависимости от природы лиганда катехолатные комплексы непереходных металлов способны изменять свои окислительно-восстановительные свойства, что дает возможность в значительной степени расширить границы редокс-превращений, и делает их перспективными с точки зрения развития химии комплексов металлов главных групп с редокс-активными лигандами как пограничной области между химией комплексов переходных и непереходных металлов.

В настоящей работе представлен синтез нового пространственно-экранированного *o*-бензохинона, а также ряда редокс-активных комплексов олова(IV) с пространственно-затрудненными катехолами, установлено их молекулярное строение и изучены электрохимические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции по синтезу комплексов олова с замещенными *o*-бензохинонами проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в синтезах растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [27, 28]. *o*-Бензохиноны **L**<sup>1</sup>–**L**<sup>3</sup> получали по известной методике [29, 30]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo (300 МГц). Для регистрации спектров ЯМР использовали CDCl<sub>3</sub> в качестве растворителя. ИК-спектры в области 400–4000 см<sup>–1</sup> регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем ФСМ-1201 в вазелиновом масле. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с использованием потенциостата Smartstat PS-50. В качестве рабочего электрода применялся стеклоуглеродный дисковый электрод (*d* = 2 мм). Платиновая проволока и Ag/AgCl/KCl (нас.) использовались как вспомогательный электрод и электрод сравнения соответственно. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Скорость сканирования составляла 200 мВ/с. В качестве электролита использовали *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.2 М). Концентрация комплексов – 2 × 10<sup>–3</sup> моль/л.

**Синтез 3,5-бис(2-фенилпропан-2-ил)-*o*-бензохинона (**L**<sup>4</sup>).** Смесь пирокатехина (2.2 г, 0.02 моль),  $\alpha$ -метилстирола (7.08 г, 0.06 моль) и *бис*-катехолат титана (0.3 г) нагревали при 160°C в течение 6 ч. Далее избыток  $\alpha$ -метилстирола удаляли при пониженном давлении и реакционную смесь растворяли в 20 мл CH<sub>3</sub>C(O)OH и окисляли добавлением концентрированной HNO<sub>3</sub> по каплям до прекращения выделения NO<sub>2</sub>. Продукт экстрагировали горячим гексаном, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Выход зеленых кристаллов, пригодных для PCA, – 2.34 г (34%).

Найдено, %: C 83.85; H 6.12.

Для C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 83.69; H 7.02.

ИК (ваз. масло, см<sup>–1</sup>): 1664 с, 1662 ср, 1599 ср, 1567 ср, 1493 с, 1466 с, 1443 с, 1367 с, 1316 сл, 1265 с, 1234 ср, 1207 ср, 1189 ср, 1156 ср, 1142 ср, 1101 ср, 1077 ср, 1055 ср, 1026 с, 1004 ср, 988 сл, 965 с, 941 ср, 926 сл, 913 ср, 904 ср, 879 с, 846 с, 805 с, 768 с, 704 с, 660 ср, 614 ср, 599 ср, 573 с, 536 с, 502 ср, 479 ср.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.40 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.57 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 6.41 (d, <sup>4</sup>J(HH) = 2.2, 1H, CH<sub>аром</sub>), 6.46 (d, <sup>4</sup>J(HH) = 2.2, 1H, CH<sub>аром</sub>), 7.00–7.45 (м, 10H, 2Ph). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 27.16, 28.27, 42.02, 44.20, 122.82, 125.47, 125.97, 126.37, 127.26, 128.23, 128.97, 136.16, 144.38, 146.83, 148.56.

**Общая методика синтеза комплексов I–IV на основе замещенных *o*-бензохинонов.** Раствор замещенного *o*-бензохинона (1 экв) в ТГФ (10 мл) добавляли к раствору SnCl<sub>2</sub> · dioxane (1 экв) в 20 мл того же растворителя. Цвет реакционной смеси менялся от зеленого до желтого или коричневого. ТГФ упаривали при пониженном давлении досуха и остаток растворяли в смеси растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-гексан в соотношении 1 : 1. Комплексы олова(IV) выделяли в виде желтых мелкокристаллических осадков, после выдерживания раствора при –18°C в течение ночи. Пригодные для PCA кристаллы получили для комплексов I и III. Все полученные катехолатные комплексы олова I – IV чувствительны к кислороду и влаге воздуха в растворе и твердом состоянии.

**(3,6-*c*-HexCat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (**I**).** Мелкокристаллический осадок желтого цвета, полученный из лиганда **L**<sup>1</sup> (0.250 г, 0.918 ммоль) и SnCl<sub>2</sub> · dioxane (0.254 г, 0.918 ммоль). Выход – 0.523 г (94%).

Найдено, %: C 51.76; H 6.84.  
 Для  $C_{26}H_{40}O_4Cl_2Sn$   
 вычислено, %: C 51.51; H 6.65.

ИК (ваз. масло;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1456 с, 1414 с, 1377 с, 1364 с, 1325 с, 1276 с, 1252 с, 1178 с, 1137 с, 1075 с, 1053 с, 1024 с, 978 с, 955 с, 918 с, 893 с, 848 с, 816 с, 801 с, 742 с, 654 с, 602 с, 525 с.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.71–1.53 и 1.60–2.07 (м., оба по 5H,  $CH_{2\text{циклогекс}}$ ), 1.86 (м., 4H,  $2CH_2(T-ГФ)$ ), 2.61–2.79 (м., 1H,  $CH_{\text{циклогекс}}$ ), 3.83 (м., 4H,  $2CH_2O(TГФ)$ ), 6.71 (с., 1H,  $CH_{\text{аром}}$ ).

**(3,5-*tret*-OctCat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (II).** Мелкокристаллический осадок коричневого цвета, полученный из лиганда L<sup>2</sup> (0.250 г, 0.751 ммоль) и SnCl<sub>2</sub> · dioxane (0.208 г, 0.751 ммоль). Выход — 0.461 г (92%).

Найдено, %: C 54.36; H 7.98.  
 Для  $C_{30}H_{52}Cl_2O_4Sn$   
 вычислено, %: C 54.07; H 7.87.

ИК (ваз. масло;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1567 с, 1465 с, 1416 с, 1395 с, 1378 с, 1363 с, 1349 с, 1333 с, 1300 с, 1289 с, 1253 с, 1234 с, 1213 с, 1182 с, 1134 с, 1103 с, 1043 с, 1002 с, 984 с, 969 с, 924 с, 909 с, 886 с, 834 с, 772 с, 741 с, 702 с, 680 с, 665 с, 637 с, 596 с, 525 с, 502 с.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.73 и 0.75 (с., оба по 9H,  $3CH_3$ ), 1.30 и 1.43 (с., оба по 6H,  $2CH_3$ ), 1.67 и 1.93 (с., оба по 2H,  $CH_2$ ), 1.88 (м., 8H,  $2CH_2(T-ГФ)$ ), 3.86 (м., 8H,  $2CH_2O(TГФ)$ ), 6.52 и 6.62 (д.,  $^4J(H, H) = 2$  Гц, оба по 1H,  $CH_{\text{аром}}$ ).

**(4-*tret*-OctCat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (III).** Мелкокристаллический осадок бледно-желтого цвета, полученный из лиганда L<sup>3</sup> (0.117 г, 0.531 ммоль) и SnCl<sub>2</sub> · dioxane (0.147 г, 0.531 ммоль). Выход — 0.273 г (93%).

Найдено, %: C 47.81; H 6.64.  
 Для  $C_{22}H_{36}Cl_2O_4Sn$   
 вычислено, %: C 47.68; H 6.55.

ИК (ваз. масло;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1577 с, 1465 с, 1415 с, 1378 с, 1365 с, 1348 с, 1313 с, 1254 с, 1205 с, 1129 с, 1115 с, 1082 с, 1043 с, 1005 с, 946 с, 933 с, 919 с, 902 с, 864 с, 838 с, 805 с, 723 с, 693 с, 660 с, 619 с, 572 с, 513 с.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.71 (с., 9H,  $3CH_3$ ), 1.30 (с., 6H,  $2CH_3$ ), 1.94 (с., 2H,  $CH_2$ ), 1.88 (м., 8H,  $2CH_2(TГФ)$ ), 3.86 (м., 8H,  $2CH_2O(TГФ)$ ), 6.56–7.11 (м., 3H,  $CH_{\text{аром}}$ ).

**(3,5-C(Me)<sub>2</sub>Ph-Cat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (IV).** Мелкокристаллический осадок желтого цвета, полученный из лиганда L<sup>4</sup> (0.250 г, 0.726 ммоль) и SnCl<sub>2</sub> · dioxane (0.201 г, 0.726 ммоль). Выход — 0.458 г (93%).

Найдено, %: C 56.95; H 6.05.  
 Для  $C_{32}H_{40}Cl_2O_4Sn$   
 вычислено, %: C 56.66; H 5.94.

ИК (ваз. масло;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1597 с, 1572 с, 1465 с, 1420 с, 1378 с, 1298 с, 1279 с, 1242 с, 1230 с, 1202 с, 1182 с, 1154 с, 1114 с, 1074 с, 1030 с, 999 с, 977 с, 919 с, 904 с, 812 с, 857 с, 828 с, 815 с, 767 с, 747 с, 722 с, 700 с, 662 с, 639 с, 614 с, 587 с, 562 с, 547 с, 534 с, 489 с.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.61 и 1.70 (с., оба по 3H,  $CH_3$ ), 1.86 (м., 8H,  $2CH_2(TГФ)$ ), 3.84 (м., 8H,  $2CH_2O(TГФ)$ ), 6.73 и 6.88 (д.,  $^4J(HH) = 2$  Гц, оба по 1H,  $CH_{\text{аром}}$ ), 7.39–7.08 (м., 10H,  $2C_6H_5$ ).

**РСА *o*-бензохинона L<sup>4</sup> и комплексов I и III** проведен автоматических монокристаллических дифрактометрах Agilent Xcalibur E (для L<sup>4</sup>,  $T = 298(2)$  К) и Bruker D8 Quest (для I и III,  $T = 100(2)$  К) ( $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование,  $MoK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведены с использованием программ CrysAlisPro [31] (для L<sup>4</sup>) и APEX4 [32] (для I и III). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ CrysAlisPro [31] (для L<sup>4</sup>) и SAINT [33, 34] (для I и III). Структуры расшифрованы “dual-space” методом с применением программы SHELXT [35] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F_{\text{kl}}^{2h}$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными тепловыми параметрами ( $U_{\text{изо}}(H) = 1.5U_{\text{экв}}(C)$  для  $CH_3$ -групп и  $U_{\text{изо}}(H) = 1.2U_{\text{экв}}(C)$  для остальных групп). Уточнения структур L<sup>4</sup>, I и III проведены с использованием программного пакета SHELXTL [36, 37]. Алгоритм SCALE3 ABSPACK [38] использован для эмпирического учета поглощения L<sup>4</sup>. Учет поглощения для I и III произведен по программе SADABS [39]. В комплек-

се I один Су-заместитель катехолатного лиганда разупорядочен по двум положениям. Молекула A комплекса III содержит разупорядоченные фрагменты координированных молекул ТГФ. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2259370 (L<sup>4</sup>), № 2259371 (I), № 2259372 (III)) и доступны по адресу: [ccdc.cam.ac.uk/structures](http://ccdc.cam.ac.uk/structures).

Одноточечные DFT-расчеты периодических трехмерных структур I и III выполнены в рамках обменно-корреляционного функционала B3LYP [40, 41] в программе CRYSTAL17 [42] с использованием полноэлектронного базисного набора DGDZVP [43–46]. Координаты атомов для одноточечного DFT-расчета взяты из данных рутинных рентгеноструктурных экспериментов I и III. Коэффициент сжатия обратного пространства установлен равным 4, что соответствует 30 К точкам в неприводимой зоне

Бриллюэна, в которой была диагонализирована гамильтонова матрица.

Программа PLATON (версия 60119) [47] применена для генерирования соответственно 35168 и 64284 независимых индексов Миллера  $hkl$  для I и III с обратным разрешением до  $s = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$ . Опция XFAC программы CRYSTAL17 использована для получения набора теоретических структурных факторов  $F_{hkl}$  из функции электронной плотности, полученной одноточечными расчетами неоптимизированных кристаллических структур I и III.

На основе рассчитанных структурных амплитуд  $F_{hkl}$  с помощью программы MoPro [48] в рамках мультипольного формализма Хансена–Коппенса [49] получены для каждого атома комплексов I и III заселенности сферически-симметричной валентной оболочки ( $P_{\text{val}}$ ) и мультипольных параметров ( $P_{\text{lm}}$ ), описывающих ее деформацию, вместе с соответствующими коэффициентами расширения-сжатия ( $k, k'$ ). Уровни мультипольного разложения были гексадекапольными для

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединения L4 и комплексов I и III

| Параметр                         | Значение                                       |                                                                   |                                                                   | Параметр                                                     | Значение           |                    |                    |
|----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                                  | L <sup>4</sup>                                 | I                                                                 | III                                                               |                                                              | L <sup>4</sup>     | I                  | III                |
| Бруто-формула                    | C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Sn | C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Sn | Размеры кристалла, мм                                        | 0.97 × 0.49 × 0.21 | 0.44 × 0.39 × 0.21 | 0.44 × 0.35 × 0.05 |
| M                                | 344.43                                         | 606.17                                                            | 554.10                                                            | Количество измеренных/независимых отражений                  | 32345 / 9319       | 56520 / 5112       | 81105 / 11866      |
| Кристаллическая система          | Триклинная                                     | Триклинная                                                        | Триклинная                                                        | $R_{\text{int}}$                                             | 0.0150             | 0.0426             | 0.0479             |
| Пространственная группа          | $P\bar{1}$                                     | $P\bar{1}$                                                        | $P\bar{1}$                                                        | Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$          | 7652               | 4795               | 10001              |
| T, К                             | 298(2)                                         | 100(2)                                                            | 100(2)                                                            | Число уточняемых параметров/ограничений                      | 477 / 0            | 315 / 12           | 553 / 32           |
| $\lambda$ , Å                    | 0.71073                                        | 0.71073                                                           | 0.71073                                                           | $R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )                             | 0.0430, 0.1146     | 0.0239, 0.0552     | 0.0280, 0.0613     |
| a, Å                             | 10.6231(2)                                     | 6.9833(5)                                                         | 7.7893(6)                                                         | $R_1, wR_2$ (по всем данным)                                 | 0.0535, 0.1204     | 0.0271, 0.0573     | 0.0403, 0.0651     |
| b, Å                             | 11.2965(2)                                     | 10.7268(8)                                                        | 12.9674(10)                                                       | $S(F^2)$                                                     | 1.054              | 1.073              | 1.053              |
| c, Å                             | 18.3795(2)                                     | 19.4323(14)                                                       | 25.298(2)                                                         | Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup> | 0.260 / -0.157     | 0.385 / -0.721     | 1.299 / -0.676     |
| $\alpha$ , град                  | 80.619(1)                                      | 100.432(2)                                                        | 85.554(2)                                                         |                                                              |                    |                    |                    |
| $\beta$ , град                   | 83.776(1)                                      | 100.0950(19)                                                      | 88.569(2)                                                         |                                                              |                    |                    |                    |
| $\gamma$ , град                  | 62.917(2)                                      | 104.8902(19)                                                      | 74.870(2)                                                         |                                                              |                    |                    |                    |
| V, Å <sup>3</sup>                | 1936.03(6)                                     | 1345.31(17)                                                       | 2459.2(3)                                                         |                                                              |                    |                    |                    |
| Z                                | 4                                              | 2                                                                 | 4                                                                 |                                                              |                    |                    |                    |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup> | 1.182                                          | 1.496                                                             | 1.497                                                             |                                                              |                    |                    |                    |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>         | 0.074                                          | 1.177                                                             | 1.280                                                             |                                                              |                    |                    |                    |
| F(000)                           | 736                                            | 624                                                               | 1136                                                              |                                                              |                    |                    |                    |
| Размеры кристалла, мм            | 0.97 × 0.49 × 0.21                             | 0.44 × 0.39 × 0.21                                                | 0.44 × 0.35 × 0.05                                                |                                                              |                    |                    |                    |

атома олова, октупольными для всех остальных атомов, не являющихся водородными, и одним дипольным для атомов водорода. Полученные значения  $P_{val}$ ,  $P_{lm}$ ,  $k$  и  $k'$  использованы (но сами не уточнялись) для мультипольного уточнения координат и тепловых параметров атомов комплексов I и III по экспериментальным наборам отражений ( $\sin \theta / \lambda = 0.61$  (I) и  $0.66$  (III)  $\text{\AA}^{-1}$ ) в реальной симметрии кристалла.

Анализ топологии экспериментально-теоретической функции  $\rho(r)$  проведен с помощью пакета программ WINXPRO [50].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Замещенные *o*-бензохиноновые лиганды I и III синтезировали по известным методикам [29, 30]. 3,5-бис(2-фенилпропан-2-ил)-*o*-бензохинон ( $L^4$ ) получали по реакции алкилирования пирокатехина  $\alpha$ -метилстиролом в присутствии бис-катехолата титана с последующим окислением образующегося на первой стадии пирокатехина азотной кислотой (схема 1).

Строение лиганда  $L^4$  подтверждено комплексом физико-химических методов исследования. В ИК-спектрах бензохинона  $L^4$  имеются интенсивные полосы в области  $1640\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний карбонильных групп в стерически экранированных бензохинонах. Строение *o*-хинона  $L^4$  также подтверждено данными спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР  $L^4$  представлен узкими интенсивными синглетами от протонов метильных групп, дублетами от ароматических протонов с константами  $^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Гц}$ , а также мультиплетами от протонов фенильных фрагментов в положениях 3 и 5 ароматического кольца.

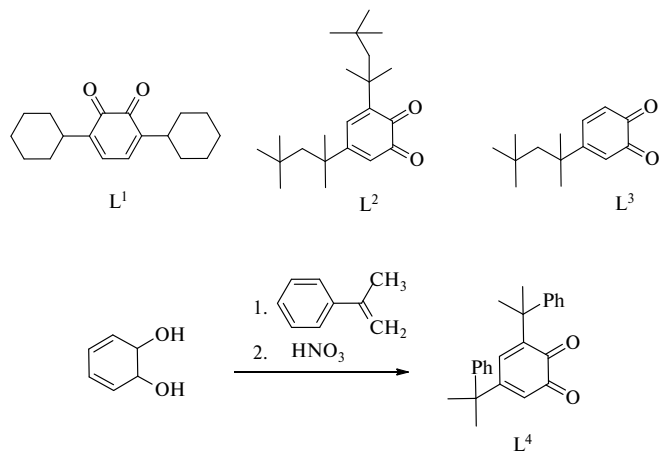


Схема 1.

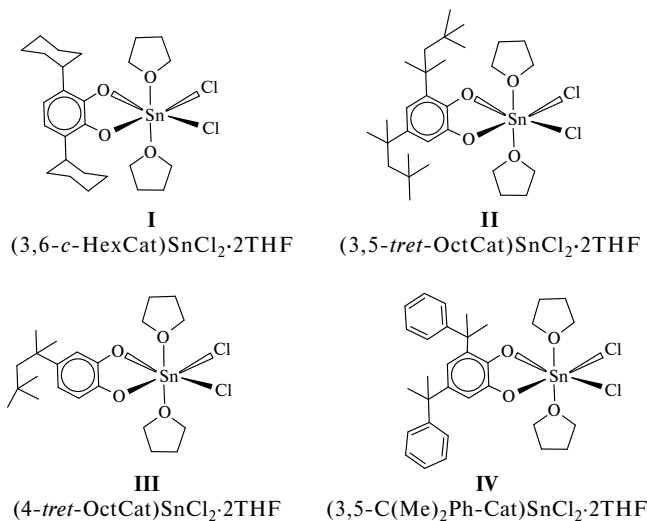
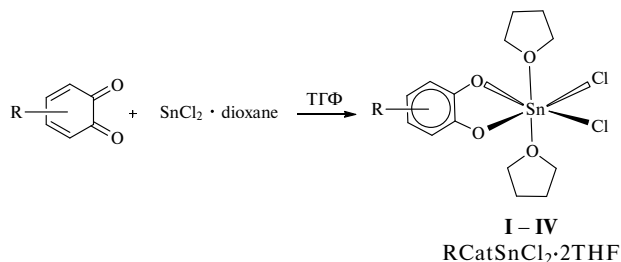


Схема 2.

Полученные замещенные *o*-бензохиноны  $L^1\text{--}L^4$  легко взаимодействуют с диоксанатом дихлорида олова в растворе ТГФ (схема 2).

В ходе реакции происходит окисление низковалентного атома олова(II) до олова(IV) и восстановление *o*-бензохинона до дианионного состояния, при этом образуются соответствующие катехолатные комплексы I–IV (см. схему 2). Окисление Sn(II) в Sn(IV) *o*-бензохиноном не зависит от мольного соотношения исходных реагентов и сопровождается восстановлением одной молекулы *o*-бензохинона до катехолата.

Строение комплексов I–IV подтверждено различными физико-химическими методами (спектроскопия ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , РСА, элементный анализ). Восстановление *o*-бензохинона подтверждается исчезновением полос в ИК-спектрах комплексов I–IV, отвечающих валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$  *o*-бензохинона в области  $1650\text{ см}^{-1}$ , а также наличием полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям одинарных связей  $\text{C}—\text{O}$ , характерных для катехолатных комплексов ( $1245\text{ см}^{-1}$ ).

Все комплексы являются диамагнитными и имеют хорошо разрешенные спектры ЯМР,

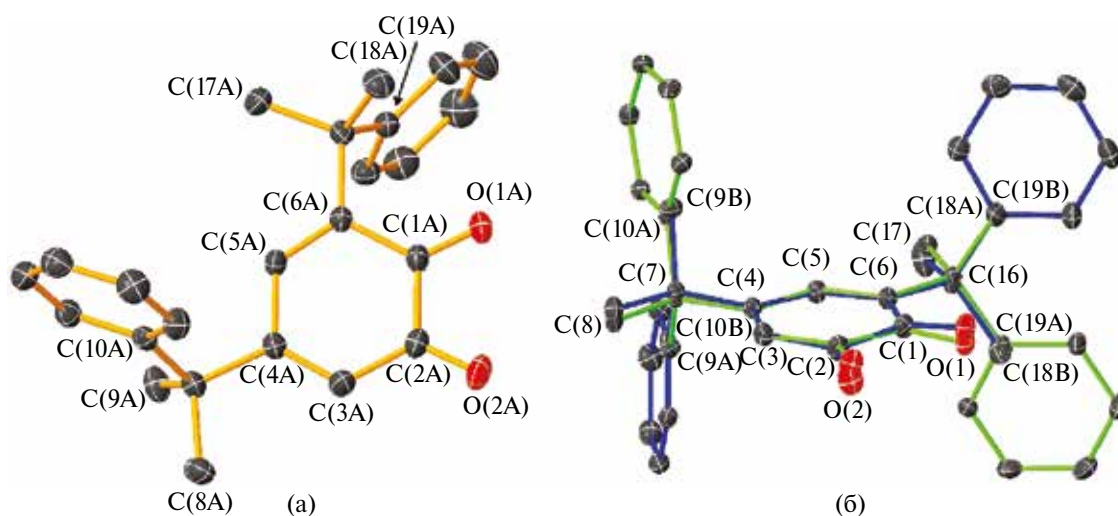
**Таблица 2.** Основные длины связей (Å) и углы (град) в *o*-бензохиноне ( $L^4$ ) и катехолатах олова(IV) (I) и (III) согласно данным PCA

| Связь             | L <sup>4</sup> |            | I          | III        |            |
|-------------------|----------------|------------|------------|------------|------------|
|                   | Молекула А     | Молекула В |            | Молекула А | Молекула В |
|                   | d, Å           |            |            |            |            |
| n(1)—O(1)         | —              | —          | 2.0163(16) | 2.0289(14) | 2.0271(14) |
| Sn(1)—O(2)        | —              | —          | 2.0118(16) | 2.0211(14) | 2.0212(14) |
| Sn(1)—O(3)        | —              | —          | 2.1694(16) | 2.1849(14) | 2.1839(14) |
| Sn(1)—O(4)        | —              | —          | 2.1891(16) | 2.1520(14) | 2.1549(14) |
| Sn(1)—Cl(1)       | —              | —          | 2.3756(6)  | 2.3629(6)  | 2.3620(5)  |
| Sn(1)—Cl(2)       | —              | —          | 2.3663(6)  | 2.3453(5)  | 2.3426(5)  |
| O(1)—C(1)         | 1.2090(13)     | 1.2118(14) | 1.375(3)   | 1.361(2)   | 1.363(2)   |
| O(2)—C(2)         | 1.2139(13)     | 1.2099(14) | 1.373(3)   | 1.359(2)   | 1.360(2)   |
| C(1)—C(6)         | 1.4859(14)     | 1.4802(16) | 1.393(3)   | 1.382(3)   | 1.378(3)   |
| C(1)—C(2)         | 1.5472(16)     | 1.5483(18) | 1.410(3)   | 1.414(3)   | 1.411(3)   |
| C(2)—C(3)         | 1.4490(15)     | 1.4502(17) | 1.396(3)   | 1.381(3)   | 1.373(3)   |
| C(3)—C(4)         | 1.3419(15)     | 1.3374(15) | 1.396(3)   | 1.401(3)   | 1.400(3)   |
| C(4)—C(5)         | 1.4769(14)     | 1.4723(15) | 1.385(3)   | 1.393(3)   | 1.397(3)   |
| C(5)—C(6)         | 1.3445(14)     | 1.3393(15) | 1.399(3)   | 1.395(3)   | 1.394(3)   |
| Угол              | ω, град        |            |            |            |            |
| O(1)—Sn(1)—O(2)   | —              | —          | 83.33(6)   | 83.12(6)   | 83.38(6)   |
| Cl(1)—Sn(1)—Cl(2) | —              | —          | 95.29(2)   | 94.61(2)   | 96.01(2)   |
| O(3)—Sn(1)—O(4)   | —              | —          | 176.08(6)  | 178.67(5)  | 179.21(6)  |
| O(1)—Sn(1)—Cl(1)  | —              | —          | 90.17(5)   | 173.15(4)  | 171.05(4)  |
| O(2)—Sn(1)—Cl(1)  | —              | —          | 172.20(5)  | 90.25(4)   | 87.75(4)   |
| O(1)—Sn(1)—Cl(2)  | —              | —          | 174.07(5)  | 92.00(4)   | 92.83(4)   |
| O(2)—Sn(1)—Cl(2)  | —              | —          | 91.39(5)   | 175.09(4)  | 175.91(4)  |

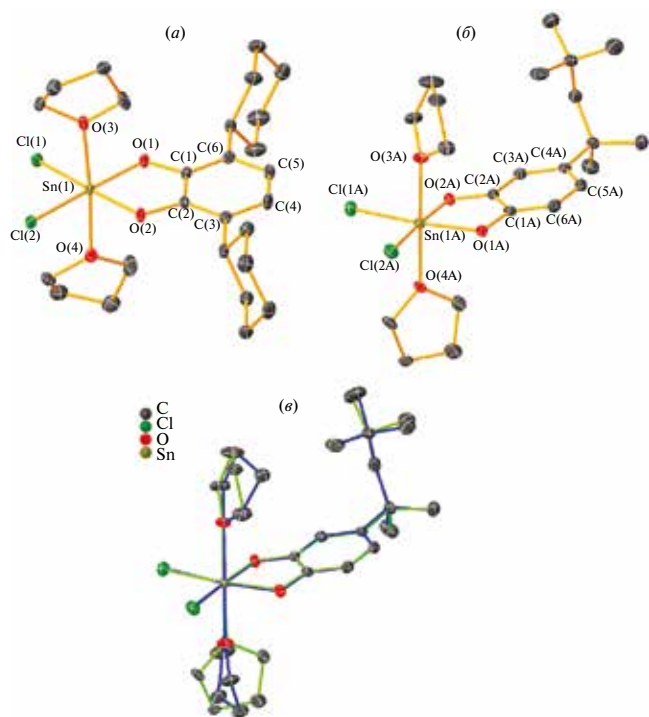
которые также подтверждают их строение. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР соединений в растворе дихлорметана содержат набор сигналов от протонов групп (фенильные, метильные, *трет*-октильные и циклогексильные группы), входящих в состав органических лигандов комплексов I–IV. Протоны арильного кольца в комплексах проявляются в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР в виде сигналов, химические сдвиги которых находятся в диапазоне 6.5–7.1 м.д.

В случае комплексов II и IV на основе 3,5-дизамещенных *o*-бензохиноновых лигандов, сигналы от ароматических протонов катехолатного кольца являются дублетами с константами  $^4J_{\text{HH}} = 2$  Гц.

Молекулярное строение *o*-бензохинона  $L^4$  и комплексов I и III в кристаллическом состоянии установлено с помощью PCA (рис. 1 и 2). Основные длины связей и углы приведены в табл. 2.



**Рис. 1.** Строение молекулы А *o*-бензохинона  $L^4$  (приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности) а; б — суперпозиция структур молекул А и В (зеленые и синие связи соответственно) соединения  $L^4$  с тепловыми эллипсоидами атомов 15%-ной вероятности (атомы водорода не показаны).



**Рис. 2.** Молекулярное строение комплексов I (а) и III (б, молекула А); суперпозиция структур молекул А и В комплекса III (зеленые и синие связи соответственно) (в). Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Ассиметричная часть элементарной ячейки кристалла *o*-бензохинона  $L^4$  содержит две независимые молекулы А и В, отличающиеся положением метильных (атомы C(9) и C(18)) и фенильных (C(10) и C(19)) заместителей относительно плоскости *o*-бензохинона (см. рис. 1, б). В молекулах А и В метильные группы C(8) и C(17) находятся в плоскости *o*-бензохинонового цикла. Фенильные группы с атомами C(10), C(19) и, соответственно, метильные атомы C(9), C(18) расположены в *транс*-позициях относительно плоскости хинонового фрагмента. Структурные характеристики соединения  $L^4$  типичны для стерически экранированных *o*-бензохинонов (см. рис. 1, табл. 2). В частности, расстояния C—O соответствуют двойным связям и наблюдается альтернирование одинарных и двойных связей C—C в центральном шестичленном цикле C(1)—C(6). Фенильные группы пропильных заместителей в положениях 3 и 5 ароматического кольца вследствие необходимости минимизации стерических взаимодействий расположены перпендикулярно плоскости *o*-бензохинонового фрагмента. Двугранные углы между ними варьируются в диапазоне  $87.0^\circ$ — $90.0^\circ$ .

Аналогично  $L^4$ , в кристалле III обнаружены две независимые молекулы А и В комплекса оло-

**Таблица 3.** Основные топологические параметры электронной плотности в координационной сфере атома олова, полученные экспериментально-теоретически\*

| Связь        | $\nu(\mathbf{r})$ , а. е. | $\rho(\mathbf{r})$ , а. е. | $\Delta^2\rho(\mathbf{r})$ , а. е. | $h_e(\mathbf{r})$ , а. е. |
|--------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| I            |                           |                            |                                    |                           |
| Sn(1)—O(1)   | −0.178                    | 0.109                      | 0.408                              | −0.038                    |
| Sn(1)—O(2)   | −0.180                    | 0.110                      | 0.411                              | −0.038                    |
| Sn(1)—O(3)   | −0.098                    | 0.076                      | 0.239                              | −0.019                    |
| Sn(1)—O(4)   | −0.092                    | 0.073                      | 0.223                              | −0.018                    |
| Sn(1)—Cl(1)  | −0.099                    | 0.081                      | 0.145                              | −0.031                    |
| Sn(1)—Cl(2)  | −0.100                    | 0.081                      | 0.150                              | −0.031                    |
| III          |                           |                            |                                    |                           |
| Sn(1A)—O(1A) | −0.167                    | 0.105                      | 0.394                              | −0.034                    |
| Sn(1A)—O(2A) | −0.172                    | 0.107                      | 0.406                              | −0.035                    |
| Sn(1A)—O(3A) | −0.093                    | 0.073                      | 0.230                              | −0.017                    |
| Sn(1A)—O(4A) | −0.103                    | 0.078                      | 0.254                              | −0.020                    |
| Sn(1A)—I(1A) | −0.103                    | 0.083                      | 0.153                              | −0.032                    |
| Sn(1A)—I(2A) | −0.107                    | 0.085                      | 0.161                              | −0.034                    |

\*Плотность потенциальной энергии ( $\nu(\mathbf{r})$ ), электронная плотность ( $\rho(\mathbf{r})$ ), лапласиан электронной плотности ( $\Delta^2\rho(\mathbf{r})$ ) и плотность электронной энергии ( $h_e(\mathbf{r})$ ) в критических точках (3, −1).

ва(IV), которые отличаются геометрией координированных молекул ТГФ (см. рис. 2, в). Атомы олова в комплексах I и III имеют искаженное октаэдрическое окружение (см. рис. 2, а, б). Атомы кислорода O(1) и O(2) катехолатного фрагмента и атомы хлора Cl(1), Cl(2) находятся в экваториальной плоскости, в то время как атомы кислорода O(3) и O(4) двух молекул координированного ТГФ располагаются в апикальных позициях. Циклопентадиенильные заместители катехолатного лиганда в комплексе I находятся в конформации “кресло”. Длины связей Sn(1)—O(1,2) в I и III (2.0118(16)—2.0289(14) Å) близки к сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и олова(IV) (2.09 Å) [51] и достаточно близки к аналогичным длинам связей в различных катехолатных комплексах олова(IV) (1.995(8)—2.079(3) Å) [52–56]. Длины связей Sn—Cl (2.3426(5)—2.3756(6) Å) в I и III типичны для связей  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{—Cl}$  (сумма ковалентных радиусов атомов олова и хлора составляют 2.39 Å [51]) и находятся в интервале аналогичных значений для комплексов Sn(IV) (2.34–2.46 Å) [57–60]. Напротив, длины Sn—O<sub>ТГФ</sub> для координированного тетрагидрофурана в комплексах I и III превышают сумму ковалентных радиусов атомов олова и кислорода и демонстрируют донорно-акцепторный характер взаимодействия [51, 53]. Длины связей C—O (1.359(2)—1.375(3) Å) катехолатного фрагмента лежат в диапазоне длин связей для координированных дианионных производных катехолат-

**Таблица 4.** Атомные заряды ( $q/e$ ) в координационной сфере олова, полученные экспериментально-теоретически

| Комплекс | $q(\text{Sn}(1))$ | $q(\text{O}(1))$ | $q(\text{O}(2))$ | $q(\text{O}(3))$ | $q(\text{O}(4))$ | $q(\text{Cl}(1))$ | $q(\text{Cl}(2))$ |
|----------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| I        | 1.89              | −0.95            | −0.96            | −0.86            | −0.85            | −0.58             | −0.56             |
| III*     | 1.92              | −0.96            | −0.96            | −0.84            | −0.88            | −0.56             | −0.56             |

\*Заряды приведены для одной независимой молекулы (A).

ных комплексов различных металлов (от 1.33 до 1.39 Å) [1, 12, 61]. Расстояния C—C в ароматических кольцах катехолатных лигандов близки к аналогичным значениям в бензоле (1.40 Å).

Для комплексов I и III была исследована экспериментально-теоретическая топология электронной плотности. Для этого мы использовали асферический рассеивающий фактор независимой области ячейки (кристаллический инвариом), который позволяет адекватно воспроизвести топологию экспериментальной электронной плотности и энергию межмолекулярных взаимодействий в кристалле [62, 63]. Согласно теории Р. Бейдера [64], все взаимодействия в координационной сфере атомов олова в I и III являются промежуточными ( $\Delta^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ,  $h_e(\mathbf{r}) < 0$ ; ковалентная полярная связь; табл. 3). Это согласуется с распределением зарядов в координационной сфере атомов олова (табл. 4). Подобная ситуация имеет место в катехолатных и амидофенолятных комплексах сурьмы(V) [65, 66]. Полный заряд на катехолатном центре комплекса I составляет −0.68 e и несколько меньше, чем аналогичная величина в III (−0.76 e).

Окислительно-восстановительные свойства комплексов I — IV исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе хлористого метилена в атмосфере аргона (рис. 3, табл. 5). На рис. 3 представлены типичные для данных соединений кривые ЦВА в интервале 0.2–1.6 В.

**Таблица 5.** Электрохимические потенциалы (В) окисления I–IV (298 К, Ag/AgCl/KCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 1 \times 10^{-3}$  М, 0.2 М [n-Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>,  $V = 0.2$  В/с, Ar)

| Комплекс | $E_p$ , В* |
|----------|------------|
| I        | 1.24       |
| II       | 1.14       |
| III      | 1.22       |
| IV       | 1.20       |

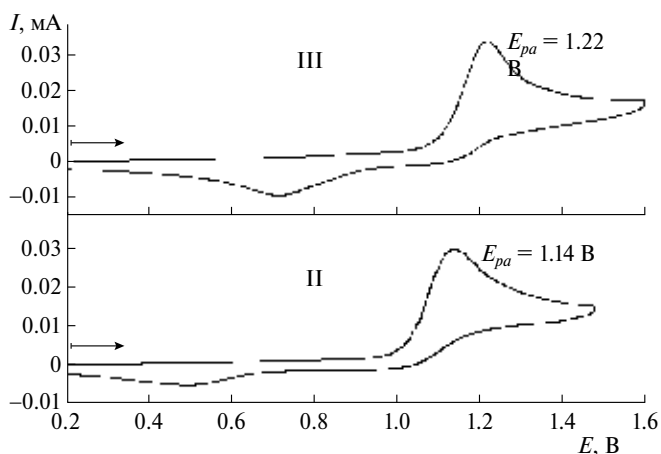
\* $E_p$  — потенциал пика для необратимого процесса.

Циклическая вольтамперограмма комплексов олова(IV) I–IV демонстрирует одну необратимую стадию электрохимического окисления в интер-

вале от 0.95 до 1.30 В, которая соответствует окислению катехолатного центра. Следует отметить, что величины зарядов на катехолатных центрах в I (−0.68 e) и III (−0.76 e) коррелируют с электрохимическим потенциалом окисления (см. табл. 5). Чем больше отрицательный заряд, тем меньше электрохимический потенциал окисления. Это подтверждает корректность использования кристаллических инвариомов для исследования топологии электронной плотности.

Таким образом, получен пространственно-экранированный *o*-бензохинон (L<sup>4</sup>) и комплекс (3,5-C(Me)<sub>2</sub>Ph-Cat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (IV) на его основе, а также ряд монокатехолатных комплексов олова(IV) с замещенными *o*-бензохиноновыми лигандами, молекулярное строение лиганда L<sup>4</sup> и двух комплексов (3,6-*c*-HexCat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (I) и (4-*tret*-OctCat)SnCl<sub>2</sub> · 2THF (III) в кристаллическом виде установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений исследованы с помощью ЦВА. Показано, что электрохимическое окисление комплексов происходит в области 1.14–1.24 В как одностадийный процесс, в котором принимают участие катехолатный центр.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Рис. 3.** Кривые ЦВА для комплексов II и III (стеклоуглеродный электрод, Ag/AgCl/KCl, 0.2 М [n-Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $V = 0.2$  В/с, Ar).



## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ-403.2022.1.3). Исследование экспериментально-теоретической электронной плотности поддержано Российским научным фондом № 21-13-00336.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierpont C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 415.
2. *Kaim W.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 9752.
3. *Mao G., Song Y., Hao T. et al.* // *Chin. Sci. Bull.* 2014. V. 59. P. 2936.
4. *Starikova A.A., Minkin V.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 1049.
5. *Fomenko I.S., Gushchin A. L.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 966.
6. *Broere D.L., Plessius R., Van der Vlugt J. I.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6886.
7. *Luca O.R., Crabtree R. H.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 1440.
8. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I.* // *Molecules.* 2022. V. 27. 3928.
9. *Ершова И.В., Пискунов А. В., Черкасов В. К.* // *Успехи химии.* 2020. V. 89. P. 1157.
10. *Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A. V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 459. P. 214399.
11. *Zanella P., Corsini M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 2000.
12. *Поддельский А.И., Абакумов Г.А., Бубнов М. П., Черкасов В. К., Абакумова Л. Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 6. С. 1142.
13. *Абакумов Г.А., Неводчиков В. И.* // *Докл. АН СССР.* 1982. Т. 266. № 6. С. 1407.
14. *Lange C.W., Foldeaki M., Nevodchikov V.I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 4220.
15. *Jung O.-S., Pierpont C. G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 2229.
16. *Nevodchikov V.I., Abakumov G. A., Cherkasov V. K., Razuvaev G. A.* // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 214. P. 119.
17. *Pierpont C.G., Buchanan R. M.* // *Coord. Chem. Rev.* 1981. V. 38. P. 45.
18. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G. A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 291.
19. *Abakumov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E. V. et al.* // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 2827.
20. *Cherkasov V.K., Abakumov G. A., Grunova E. V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 3916.
21. *Piskunov A.V., Ershova I. V., Fukin G. K., Shavyrin A. S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 38. № 12. P. 127.
22. *Пискунов А.В., Пискунова М. С., Чегерев М. Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 912.
23. *Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 8. P. 1877.
24. *Fedushkin I.L., Nikipelov A. S., Morozov A. G. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 255.
25. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V. K., Abakumov G. A.* // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. P. 208.
26. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A. V et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. P. 282.
27. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. С. 437.
28. *Райхарт К.* *Растворители и эффекты среды в органической химии.* М.: Мир, 1991. 763 с.
29. *Кочерова Т.Н., Дружков Н. О., Мартыанов К. А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. P. 2383.
30. *Кочерова Т.Н., Дружков Н. О., Арсеньев М. В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. № 5. С. 1192.
31. *Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package. Rigaku OD,* 2015.
32. *APEX4. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2021.4–0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc.,* 2021.
33. *SAINT Data Reduction and Correction Program. Version 8.40B. Madison (WI, USA): Bruker AXS,* 2019.
34. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D.* // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
35. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
36. *Sheldrick G.M.* // *SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS,* 2003.
37. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction. CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package, Rigaku OD,* 2015.
39. *SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS.,* 2016.
40. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
41. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.

42. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // WIREs Comput Mol Sci. 2018. V. 8. e1360.
43. Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 560.
44. Pritchard B.P., Altarawy Doaa et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
45. Feller D. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1571.
46. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 3. P. 1045.
47. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
48. Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
49. Hansen N.K., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 909.
50. Stash A.I., Tsirelson V.G. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 2086.
51. Batsanov S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694.
52. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E. V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.
53. Lado A.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A. V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 4443.
54. Piskunov A.V., Lado A.V., Ilyakina E. V. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 128.
55. Turek J., Kampová H., Padelkova Z., Ruzicka A. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 745–746. P. 25.
56. Annan T.A., McGarvey B.R., Ozarowski A. et al. // Dalton Trans. 1989. V. 3. P. 439.
57. Zubieta J.A., Zuckerman J.J. // Prog. Inorg. Chem. New York: Wiley Interscience, 1978. V. 24. P. 251.
58. Archer S.J., Koch K.R., Schmidt S. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 126. P. 209.
59. Baryshnikova S.V., Bellan E. V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 33. P. 5230.
60. Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G. K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284.
61. Brown S.N. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. C. 1251.
62. Fukin G.K., Cherkasov A. V. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 182.
63. Pochekutova T.S., Fukin G. K., Baranov E. V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. P. 120734.
64. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press., 1990.
65. Fukin G.K., Baranov E. V., Jelsch C. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 8271.
66. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. P. 54.

## Redox-Active Tin(IV) Complexes Based on Sterically Hindered Catecholate Ligands

S. V. Baryshnikova<sup>1, \*</sup>, M. V. Arsen'eva<sup>1</sup>, N. O. Druzhkov<sup>1</sup>, G. K. Fukin<sup>1</sup>,  
E. V. Baranov<sup>1</sup> and A. V. Piskunov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

\*e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

The oxidative addition of sterically hindered 3,6-dicyclohexyl-*o*-benzoquinone (L<sup>1</sup>), 3,5-di-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone (L<sup>2</sup>), 4-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone (L<sup>3</sup>), and 3,5-*bis*(2-phenylpropyl)-*o*-benzoquinone (L<sup>4</sup>) to tin(II) chloride in THF affords the corresponding tin(IV) catecholate complexes with the general formula RCatSnCl<sub>2</sub> · 2THF, where Cat is the catecholate fragment; and R is 3,6-*c*-Hex (I), 3,5-*tert*-Oct (II), 4-*tert*-Oct (III), and 3,5-C(Me)<sub>2</sub> Ph (IV), regardless of the molar ratio of the starting reactants. The molecular structures of substituted *o*-benzoquinone L<sup>4</sup> and complexes I and III in the crystalline form are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2259370 (L<sup>4</sup>), 2259371 (I), and 2259372 (III)). The oxidation-reduction properties of synthesized compounds I–IV are studied by cyclic voltammetry.

**Keywords:** catecholate, *o*-benzoquinone, tin(IV), cyclic voltammetry, XRD

## REFERENCES

1. Pierpont C. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 415.
2. Kaim W. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9752.
3. Mao G., Song Y., Hao T. et al. // Chin. Sci. Bull. 2014. V. 59. P. 2936.
4. Starikova A.A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1049.
5. Fomenko I.S., Gushchin A. L. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 966.
6. Broere D.L., Plessius R., Van der Vlugt J. I. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6886.
7. Luca O.R., Crabtree R. H. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 1440.
8. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I. // Molecules. 2022. V. 27. P. 3928.
9. Ershova I.V., Piskunov A. V., and Cherkasov V.K. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1157.
10. Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A. V. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 459. P. 214399.
11. Zanello P., Corsini M. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2000.

12. *Poddel'skii A.I., Abakumov G.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., and Abakumova L.G.* // *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* 2004. № 6. P. 1142.
13. *Abakumov G.A., and Nevodchikov V.I.* // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1982. V. 266. № 6. P. 1407.
14. *Lange C.W., Foldeaki M., Nevodchikov V.I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 4220.
15. *Jung O.-S., Pierpont C.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 2229.
16. *Nevodchikov V.I., Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Razuvaev G.A.* // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 214. P. 119.
17. *Pierpont C.G., Buchanan R.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 1981. V. 38. P. 45.
18. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 291.
19. *Abakumov G.A., Poddel'sky A.I., Grunova E.V. et al.* // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 2827.
20. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 3916.
21. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 38. № 12. P. 127.
22. *Piskunov A.V., Piskunova M.S., and Chegerev M.G.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. № 4. P. 912.
23. *Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 8. P. 1877.
24. *Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 255.
25. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Mendelev Commun.* 2012. V. 22. P. 208.
26. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. P. 282.
27. *Gordon A., and Ford R.* *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.* New York: Wiley, 1972.
28. *Раїхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
29. *Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Mart'yanov K.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 12. P. 2383.
30. *Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Arsen'ev M.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 5. P. 1192.
31. *Data Collection, Reduction and Correction Program.* CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package. Rigaku OD, 2015.
32. *APEX4.* Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2021.4–0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2021.
33. *SAINT Data Reduction and Correction Program.* Version 8.40B. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2019.
34. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
35. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
36. *Sheldrick G.M.* // *SHELXTL.* Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
37. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction.* CrysAlisPro 1.171.38.46 – Software Package, Rigaku OD, 2015.
39. *SADABS.* Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS., 2016.
40. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
41. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.
42. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. P. 1360.
43. *Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 560.
44. *Pritchard B.P., Altarawy D. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59. P. 4814.
45. *Feller D.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 1571.
46. *Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. V. 47. № 3. P. 1045.
47. *Spek A.L.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
48. *Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2005. V. 38. P. 38.
49. *Hansen N.K., Coppens P.* // *Acta Crystallogr. A.* 1978. V. 34. P. 909.
50. *Stash A.I., Tsirelson V.G.* // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. P. 2086.
51. *Batsanov S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. P. 1694.
52. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6774.
53. *Lado A.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2005. V. 358. P. 4443.
54. *Piskunov A.V., Lado A.V., Ilyakina E.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 128.
55. *Turek J., Kampová H., Padelkova Z., Ruzicka A.* // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 745–746. P. 25.
56. *Annan T.A., McGarvey B.R., Ozarowski A. et al.* // *Dalton Trans.* 1989. V. 3. P. 439.
57. *Zubieta J.A., Zuckerman J.J.* // *Prog. Inorg. Chem.* New York: Wiley Interscience, 1978. V. 24. P. 251.
58. *Archer S.J., Koch K.R., Schmidt S.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1987. V. 126. P. 209.
59. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. № 33. P. 5230.
60. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 5284.
61. *Brown S.N.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. C. 1251.
62. *Fukin G.K., Cherkasov A.V.* // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31. P. 182.
63. *Pochekutova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 531. P. 120734.
64. *Bader R.F.W.* *Atoms in Molecules – A Quantum Theory.* Oxford: Oxford Univ. Press., 1990.
65. *Fukin G.K., Baranov E.V., Jelsch C. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 8271.
66. *Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 1. P. 54.

УДК 546.47

# МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Cd(II) НА ОСНОВЕ ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 1,1'-(1,4-БУТАНДИИЛ)-БИС-ИМИДАЗОЛА

© 2024 г. М. А. Бондаренко<sup>1,2</sup>, А. С. Загузин<sup>1,2</sup>, П. А. Абрамов<sup>1</sup>, И. В. Корольков<sup>1</sup>,  
Д. А. Жеребцов<sup>2</sup>, В. П. Федин<sup>1</sup>, С. А. Адонин<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>3</sup>Институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 24.05.2023 г.

Получены два металл-органических координационных полимера на основе Cd(II), 2-иод (2-I-Bdc) и 2,5-ди-иод-(2,5-I-Bdc)терефталата – {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I) и {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II) (Bbi = 1,1'-(1,4-бутандиил)бис(имидазол)). Строение обоих комплексов установлено методом PCA (CCDC № 2258217 (I) и 2257566 (II)).

**Ключевые слова:** кадмий, координационные полимеры, карбоксилаты, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X24020059 **EDN:** ORJUFU

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF) активно изучаются на протяжении последних двух десятилетий [1–7]. Это обуславливается широким спектром их применения в различных сферах как химии, так и материаловедения; вот лишь некоторые из них – селективное разделение газов [8–10], люминесцентные сенсоры [14–16] и др. Очень большую долю МОКП составляют карбоксилаты металлов (особенно часто ароматические) [17–19]. Ключевое значение имеет дизайн линкерных лигандов, поскольку именно они в значительной степени обеспечивают появление разных видов нековалентных взаимодействий с гостевыми молекулами в порах и, вследствие этого, селективность (сорбции, распознавания и т.д.). Наиболее важную роль в этих процессах играет водородная связь [20]. Тем не менее можно отметить, что в последнее время появляются работы, в которых описываются МОКП, содержащие строительные блоки, способные образовывать и иные супрамолекулярные контакты. К ним относятся, в частности, галогенная связь (ГС) [21–29]. Хотя число статей, посвященных ГС в МОКП, пока что не очень велико [30, 31], мы предполагаем, что это направление имеет большой потенциал развития.

В рамках данной работы нами было получено два МОКП на основе Cd(II) и иодзамещенных производных терефталевой кислоты, а именно {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I) и {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II) (2-I-Bdc = 2-иодтерефталат, 2,5-I-Bdc = 2,5-диодтерефталат, Bbi = 1,1'-(1,4-бутандиил)бис(имидазол)), строение которых определено методом PCA.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты получали из коммерческих источников. 2-Иод [32] и 2,5-диодтерефталевую [33] кислоты, а также 1,1'-(1,4-бутандиил)-бис(имидазол) [34] получали согласно литературным методикам.

**Синтез {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I).** 31 мг Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 29 мг 2-иодтерефталевой кислоты (H<sub>2</sub>(2-I-Bdc)), 19 мг Bbi и 7.5 мл ДМФА помещали в ампулу, которую запаивали, подвергали ультразвуковой обработке (10 мин) и выдерживали при 125°C в течение 48 ч с последующим медленным охлаждением. На стенках ампулы образуются бесцветные кристаллы I. Выход – 85%.

**Синтез {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II)** выполняли аналогично I, используя 42 мг 2,5-ди-

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

| Параметр                  | Значение                                                                                     |                                                                                               | Параметр                                                                                                          | Значение                                                            |                                                                     |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
|                           | I                                                                                            | II                                                                                            |                                                                                                                   | I                                                                   | II                                                                  |
| Брутто-формула            | C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> I <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub> | C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> I <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> | Число рефлексов                                                                                                   | 3617                                                                | 3540                                                                |
| <i>M</i>                  | 1185.31                                                                                      | 1393.03                                                                                       | <i>c</i> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))                                                                             |                                                                     |                                                                     |
| Сингония                  | Триклинная                                                                                   | Триклинная                                                                                    | <i>R</i> <sub>int</sub>                                                                                           | 0.025                                                               | 0.020                                                               |
| Пространственная группа   | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                           | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                            | (sin θ/λ) <sub>max</sub> , Å <sup>-1</sup>                                                                        | 0.610                                                               | 0.610                                                               |
| <i>a</i> , Å              | 9.1371(2)                                                                                    | 9.7866(2)                                                                                     | Диапазоны индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>                                                                 | −11 ≤ <i>h</i> ≤ 11,<br>−12 ≤ <i>k</i> ≤ 11,<br>−14 ≤ <i>l</i> ≤ 14 | −11 ≤ <i>h</i> ≤ 11,<br>−12 ≤ <i>k</i> ≤ 12,<br>−15 ≤ <i>l</i> ≤ 15 |
| <i>b</i> , Å              | 9.8545(2)                                                                                    | 10.0262(2)                                                                                    | <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )],<br><i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0.072, 0.186, 1.17                                                  | 0.050, 0.148, 1.09                                                  |
| <i>c</i> , Å              | 11.9888(3)                                                                                   | 12.3614(3)                                                                                    | Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>                                                     | 1.11 / −2.51                                                        | 2.31 / −2.88                                                        |
| α, град                   | 77.148(1)                                                                                    | 75.222(1)                                                                                     |                                                                                                                   |                                                                     |                                                                     |
| β, град                   | 68.926(1)                                                                                    | 67.237(1)                                                                                     |                                                                                                                   |                                                                     |                                                                     |
| γ, град                   | 84.510(1)                                                                                    | 66.939(1)                                                                                     |                                                                                                                   |                                                                     |                                                                     |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup> | 981.91 (4)                                                                                   | 1021.39 (4)                                                                                   |                                                                                                                   |                                                                     |                                                                     |
| <i>Z</i>                  | 1                                                                                            | 1                                                                                             |                                                                                                                   |                                                                     |                                                                     |
| μ, мм <sup>-1</sup>       | 2.72                                                                                         | 4.12                                                                                          |                                                                                                                   |                                                                     |                                                                     |

иодтерефталевой кислоты. Образуются бесцветные кристаллы II.

РСА комплексов I и II проведен на дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK $\alpha$ -излучение, λ = 0.71073 Å) при 150 К. Интенсивности отражений измерены методом ω- и φ-сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [35] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017-1 [36] в программе ShelXle [37]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2258217 (I) и 2257566 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I и II получены сольвентотермальным методом, широко используемым в химии МОКП [38–42]. Согласно данным РФА (рис. 1), комплекс 1 образуется в однофазном виде, в то время как все попытки получить однофазный образец 2 оказались безуспешными (проводились дополнительные эксперименты с варьированием температуры, объема растворителя и т.д.).

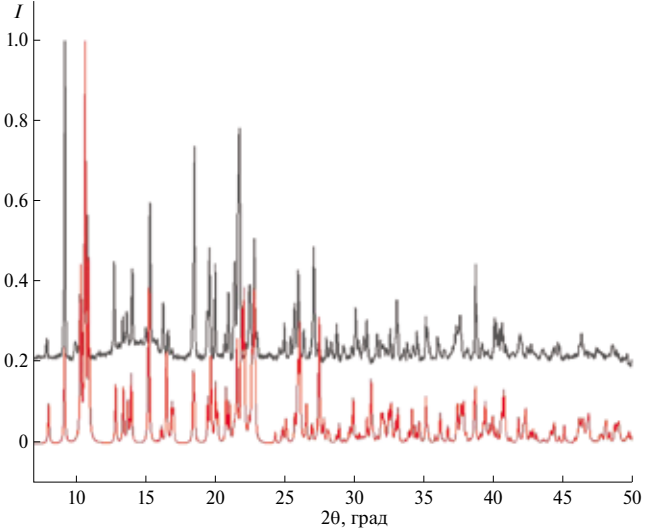


Рис. 1. Экспериментальная (вверху) и рассчитанная по данным РСА (внизу) порошковые дифрактограммы для I.

В структуре I Cd(II) образует биядерные строительные блоки (рис. 2). Координационное окружение каждого из атомов Cd состоит из двух атомов азота линкеров Bbi (Cd–N = 2.245–2.340 Å), а также трех карбоксилатных групп 2-иодтерефталатных лигандов. Один из них координируется по псевдобидентатному типу: расстояния Cd–O составляют 2.233 и 2.690 Å, последнее, наиболее вероятно, соответствует семикоординации. Второй и третий 2-иодтерефталатные лиганды выступают в роли мостиковых: один атом O связывается лишь с одним Cd (Cd–O = 2.369 Å), второй же является μ<sub>2</sub>-мостиковым (Cd–O = 2.448–2.523 Å). Атомы I 2-иодтерефталатных линкеров

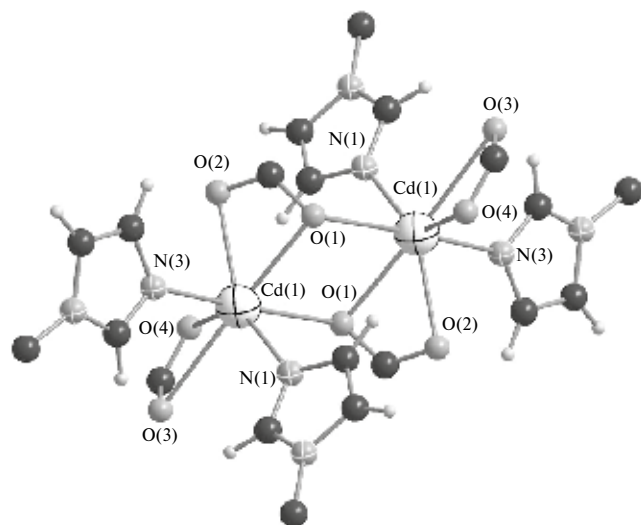


Рис. 2. Строение биядерных строительных блоков в структуре I.

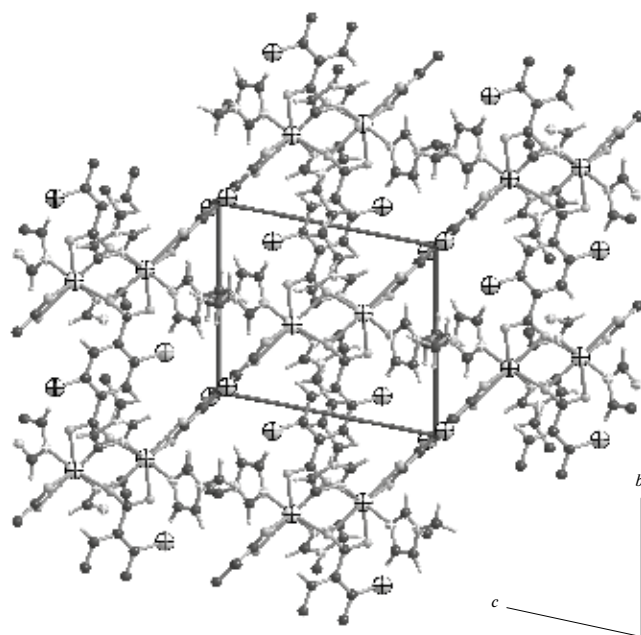


Рис. 3. Трехмерная структура I.

разупорядочены по двум позициям с равной заселенностью. Трехмерная структура I показана на рис. 3.

Строение II существенно отличается от I. Хотя строительные блоки в II также являются биядерными (рис. 4), в координационной сфере каждого из атомов Cd присутствует лишь один Bbi-лиганд ( $\text{Cd}-\text{N} = 2.241 \text{ \AA}$ ). Каждый из метиленовых фрагментов Bbi-лигандов разупорядочен по двум позициям с заселенностью 0.6: 0.4. Мотив связывания карбоксилатных линкеров

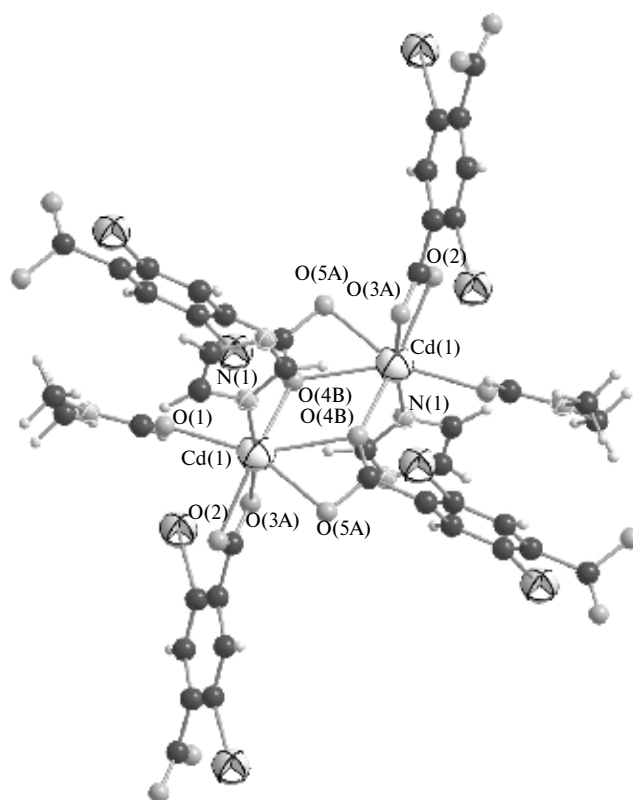


Рис. 4. Строение биядерного строительного блока  $\{\text{Cd}_2(2,5\text{-I-Bdc})\text{Bbi}(\text{DMF})_2\}$  в кристаллической структуре комплекса II.

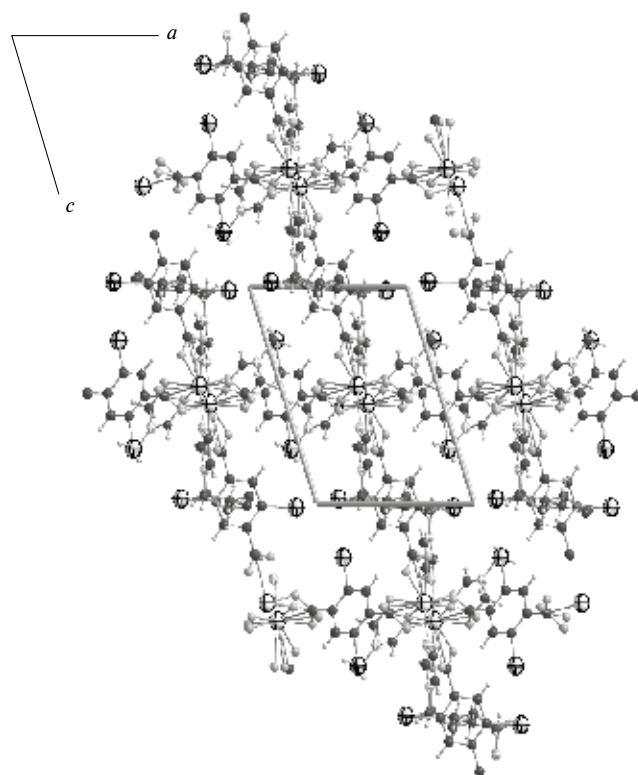


Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса II.

идентичен таковому в I, однако они частично разупорядочены ( $\text{Cd}-\text{O} = 2.265\text{--}2.52 \text{ \AA}$ ). Помимо этого, каждый из Cd связан с одним DMF ( $\text{Cd}-\text{O} = 2.347 \text{ \AA}$ ). Упаковка в кристалле II показана на рис. 5.

Несмотря на то что оба соединения имеют трехмерную структуру, согласно расчетам, в них отсутствует свободный объем, доступный для вхождения гостевых молекул.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования СПбГУ за помощь в проведении первичных экспериментов РСА (дополнительные эксперименты проводились в ИНХ СО РАН).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20019) и (частично) при поддержке Минобрнауки России (структурная характеристика образцов – № 121031700313-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheplakova A.M., Gusarov V.S., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 6. P. 895. <https://doi.org/10.1134/S0022476622060063>
2. Andreichenko A.A., Burlak P.V., Kovalenko K.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 3. P. 378. <https://doi.org/10.1134/S0022476622030052>
3. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 2. P. 227. <https://doi.org/10.1134/S0022476622020032>
4. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.02.011>
5. Primakov P.V., Denisov G.L., Novikov V.V. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.034>
6. Li G.-L., Yin W.-D., Zhang J.-Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1745. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600800>
7. Guo L.-D., Zhao X.-H., Liu Y.-Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 13. P. 2140. <https://doi.org/10.1134/S0036023622700097>
8. Sapiyanik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 12. P. 14768. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>
9. Zhan C.-H., Huang D.-P., Wang Y. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 15. P. 2788. <https://doi.org/10.1039/d1ce00235j>
10. Wang X., Zou Y., Zhang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 626. P. 836. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.008>
11. Sapiyanik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241. <https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
12. Ye C.-R., Wang W.-J., Chen W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 44. P. 23590. <https://doi.org/10.1002/anie.202109964>
13. Mukherjee S., Sensharma D., Qazvini O. T. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 437. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213852>
14. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. № 14. P. 5567. <https://doi.org/10.1039/d1tc05488k>
15. Yang Z., Zhang W., Yin Y. et al. // Food Control. 2022. V. 133. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108684>
16. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 1. P. 734. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
17. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
18. Yashkova K.A., Mel'nikov S.N., Nikolaevskii S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1378. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090067>
19. Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 5. P. 1209. <https://doi.org/10.1134/S1070363216050418>
20. Ahmed I., Jung S.H. // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.115>
21. Bartashevich E., Tsirelson V. // J. Comput. Chem. 2018. V. 39. № 10. P. 573. <https://doi.org/10.1002/jcc.25112>
22. Yushina I.D., Masunov A.E., Lopez D. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 9. P. 5069. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00529>
23. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
24. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356. <https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
25. Aliyarova I.S., Tupikina E.Y., Soldatova N.S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15398. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01858>
26. 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>
27. 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>
28. 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>
  29. Melekhova A.A., Novikov A.S., Dubovtsev A.Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 69.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.024>
  30. Kalaj M., Momeni M.R., Bentz K.C. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 24. P. 3481.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC00642G>
  31. Li B., Dong M.-M., Fan H.-T. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 12. P. 6325.  
<https://doi.org/10.1021/cg501073e>
  32. Christine T., Tabey A., Cornilleau T. et al. // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 52. P. 170765. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130765>
  33. Perry R.J., Wilson B.D., Turner S.R. et al. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3509. <https://doi.org/10.1021/ma00114a003>
  34. Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Goncharova T.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 12. P. 2914.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1677-4>
  35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
  36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
  37. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
  38. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 10. P. 664.  
<https://doi.org/10.1134/S107032842110002X>
  39. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 11. P. 1800.  
<https://doi.org/10.1134/S002247662011013X>
  40. Ghosh S., Steinke F., Rana A. et al. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. № 5. P. 859.  
<https://doi.org/10.1039/d1qi01190a>
  41. Rana A., Nandi S., Biswas S. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 21. P. 10477.  
<https://doi.org/10.1039/d2nj01068b>
  42. Ghosh S., Steinke F., Rana A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 37. P. 3846.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100568>

## Cadmium(II) Metal-Organic Frameworks Based on Iodine-Substituted Terephthalic Acid Derivatives and 1,1'-(1,4-Butanediyl)-bis-imidazole

M.A. Bondarenko<sup>1,2</sup>, A.S. Zaguzin<sup>1,2</sup>, P.A. Abramov<sup>1</sup>, I.V. Korol'kov<sup>1</sup>,  
 D.A. Zharebtsov<sup>2</sup>, V.P. Fedin<sup>1</sup> and S.A. Adonin<sup>1, 2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>3</sup>Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

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

Two metal-organic frameworks based on Cd(II) and 2-iodo-(2-I-Bdc) and 2,5-diiodo-(2,5-I-Bdc)terephthalate were obtained: {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I) and {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II) (Bbi = 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(imidazole)). The structures of both complexes were established by X-ray diffraction (CCDC no. 2258217 (I) and 2257566 (II)).

**Keywords:** cadmium, metal-organic frameworks, carboxylates, X-ray diffraction analysis

## REFERENCES

1. Cheplakova A.M., Gusarov V.S., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 6. P. 895.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476622060063>
2. Andreichenko A.A., Burlak P.V., Kovalenko K.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 3. P. 378.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476622030052>
3. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 2. P. 227.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476622020032>
4. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.02.011>
5. Primakov P.V., Denisov G.L., Novikov V.V. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 105.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.034>
6. Li G.-L., Yin W.-D., Zhang J.-Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1745.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600800>
7. Guo L.-D., Zhao X.-H., Liu Y.-Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 13. P. 2140.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622700097>
8. Sopianik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 12. P. 14768.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>

9. Zhan C.-H., Huang D.-P., Wang Y. et al. // CrystEng-Comm. 2021. V. 23. № 15. P. 2788.  
<https://doi.org/10.1039/d1ce00235j>
10. Wang X., Zou Y., Zhang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 626. P. 836.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.008>
11. Sapiyanik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241.  
<https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
12. Ye C.-R., Wang W.-J., Chen W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 44. P. 23590.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202109964>
13. Mukherjee S., Sensharma D., Qazvini O. T. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 437.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213852>
14. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. № 14. P. 5567.  
<https://doi.org/10.1039/d1tc05488k>
15. Yang Z., Zhang W., Yin Y. et al. // Food Control. 2022. V. 133.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108684>
16. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 1. P. 734.  
<https://doi.org/10.1021/cr3002824>
17. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 75.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
18. Yashkova K.A., Mel'nikov S.N., Nikolaevskii S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1378.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476621090067>
19. Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 5. P. 1209.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363216050418>
20. Ahmed I., Jung S.H. // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. P. 197.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.10.115>
21. Bartashevich E., Tsirelson V. // J. Comput. Chem. 2018. V. 39. № 10. P. 573.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.25112>
22. Yushina I.D., Masunov A.E., Lopez D. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 9. P. 5069.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00529>
23. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Cryst-EngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616.  
<https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
24. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356.  
<https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
25. Aliyarova I.S., Tupikina E.Y., Soldatova N.S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15398.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01858>
26. 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>
27. 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>
28. 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>
29. Melekhova A.A., Novikov A.S., Dubovtsev A.Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 69.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.024>
30. Kalaj M., Momeni M.R., Bentz K.C. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 24. P. 3481.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC00642G>
31. Li B., Dong M.-M., Fan H.-T. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 12. P. 6325.  
<https://doi.org/10.1021/cg501073e>
32. Christine T., Tabey A., Cornilleau T. et al. // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 52. P. 170765.  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130765>
33. Perry R.J., Wilson B.D., Turner S.R. et al. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3509.  
<https://doi.org/10.1021/ma00114a003>
34. Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Goncharova T.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 12. P. 2914.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1677-4>
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
37. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
38. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 10. P. 664.  
<https://doi.org/10.1134/S107032842110002X>
39. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 11. P. 1800.  
<https://doi.org/10.1134/S002247662011013X>
40. Ghosh S., Steinke F., Rana A. et al. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. № 5. P. 859.  
<https://doi.org/10.1039/d1qi01190a>
41. Rana A., Nandi S., Biswas S. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 21. P. 10477.  
<https://doi.org/10.1039/d2nj01068b>
42. Ghosh S., Steinke F., Rana A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 37. P. 3846.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100568>

УДК 546.73

## ДВУХ- И ТРЕХМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕРЕФТАЛАТЫ Co(II) C 3,3',5,5'-ТЕТРАБРОМ-4,4'-БИПИРИДИНОМ (3,3',5,5'-BrBipy)

© 2024 г. И. Ф. Сахапов<sup>1,2</sup>, А. А. Загидуллин<sup>2,3</sup>, Д. Р. Исламов<sup>2,3</sup>, В. В. Шарутин<sup>1</sup>,  
Д. Г. Яхваров<sup>2,3</sup>, Д. А. Жеребцов<sup>1</sup>, В. А. Милуков<sup>2</sup>, А. С. Загузин<sup>1,4</sup>, В. П. Федин<sup>4</sup>,  
С. А. Адонин<sup>1,4,5,\*</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН, Казань, Россия

<sup>3</sup>Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>4</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup>Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 05.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Взаимодействием 3,3',5,5'-тетрабром-4,4'-бипиридина (BrBipy) с нитратом кобальта и терефталевой кислотой ( $H_2Bdc$ ) получены двух- и трехмерные координационные полимеры  $\{[Co_2(Bdc)_2(BrBipy)_2(H_2O)_4] \cdot 4DMF\}$  (I) и  $\{[Co_2(Bdc)_4(BrBipy)] \cdot 2MeOH\}$  соответственно. Строение комплексов изучено методом PCA (CCDC № 2259216 (I) и 2259214 (II)).

**Ключевые слова:** кобальт, координационные полимеры, линкерные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24020062 EDN: orjqlz

На протяжении последних лет изучение металл-органических координационных полимеров (МОКП, *англ.* “metal-organic frameworks”, MOF) остается одной из “горячих тем” современной неорганической химии [1–8]. Эти соединения исследуются с точки зрения возможности их применения в таких областях, как селективное разделение разнообразных органических субстратов [9–11], концентрирование неорганических ионов, в том числе благородных металлов [12–14], выделение органических и неорганических загрязнителей из смесей [15–17], разработка сенсоров [18–21] и др. Львиную долю МОКП составляют гомо- или гетерометаллические карбоксилаты (как правило, ароматические) [4, 22, 23]. При этом важнейшее значение имеет дизайн соответствующих линкеров, обеспечивающий разнообразие нековалентных взаимодействий с гостевыми молекулами в порах и, соответственно, селективность (сорбции, распознавания и т.д.). Как правило, главенствующую роль здесь играет водородная связь, однако в последнее время повышенный интерес вызывают МОКП со “строительными блоками”, которые способны образовывать иные супра-

молекулярные контакты, в частности, галогенную связь (ГС) [24–29]. Хотя число статей, описывающих подобные исследования, на сегодняшний день сравнительно мало [30, 31], мы полагаем, что это направление имеет большой потенциал развития.

Ранее с помощью квантово-химических расчетов нами было показано [32], что галогензамещенные производные 4,4'-бипиридина (4,4'-Bipy) способны выступать в роли доноров ГС. Несмотря на то что синтез некоторых соединений данного класса был описан ранее [33, 34], число МОКП на их основе крайне (и, по нашему мнению, незаслуженно) мало. Для бром- и иодзамещенных Bipy известно лишь несколько гомо- и гетеролигандных комплексов Ag(I) [35].

В настоящей работе нами получены и структурно охарактеризованы двух- и трехмерные МОКП на основе 3,3',5,5'-тетрабром-4,4'-бипиридина (BrBipy), а именно  $\{[Co_2(Bdc)_2(BrBipy)_2(H_2O)_4] \cdot 4DMF\}$  (I) и  $\{[Co_2(Bdc)_4(BrBipy)] \cdot 2MeOH\}$  (II) ( $Bdc^{2-}$  = анион терефталевой кислоты), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (PCA).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты получали из коммерческих источников. 3,3',5,5'-тетрабром-4,4'-бипиридин синтезировали согласно литературной методике [36].

**Синтез I.** Навески 120 мг (0.65 ммоль)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и 31 мг (0.63 ммоль)  $\text{BrViру}$  растворяли в 25 мл смеси метанола и ДМФА (1 : 1) в ультразвуковой бане (15 мин). К раствору добавляли 110 мг (0.65 ммоль) терефталевой кислоты, перемешивали, после чего раствор помещали в тefлоновый реактор, выдерживали 48 ч при 100°C, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 ч. Образуются кристаллы I, пригодные для PCA.

**Синтез II** выполняли по методике, аналогичной I, используя 25 мл метанола. Образуются кристаллы II, пригодные для PCA.

**PCA** кристаллов I проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (1.54184 Å) при температуре 100 К. Полу-

ченные данные проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Модуль GRAL использован для анализа систематических затуханий и определения пространственной группы симметрии. PCA II проведен на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$ ,  $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование с шагом 1°) при температуре 100(2) К. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки II проведены с использованием пакета программ APEX2. Эмпирическая коррекция поглощения кристалла II проведена на основе формы кристалла, дополнительная сферическая коррекция и учет систематических ошибок проведены с использованием SADABS.

Обе структуры решены прямым методом с использованием SHELXT [37] и уточнены методом наименьших квадратов с использованием

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

| Параметр                                                         | Значение                                                                                                         |                                                                                                        |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                  | I                                                                                                                | II                                                                                                     |
| Брутто-формула                                                   | $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Br}_8\text{Co}_2 \cdot 4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$ | $\text{C}_{52}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Br}_8\text{Co}_4 \cdot 4(\text{CH}_4\text{O})$ |
| <i>M</i>                                                         | 1754.11                                                                                                          | 1963.92                                                                                                |
| Сингония                                                         | Ромбическая                                                                                                      | Monoclinic                                                                                             |
| Пространственная группа                                          | $P2_12_2$                                                                                                        | $C2/m$                                                                                                 |
| <i>a</i> , Å                                                     | 21.6736(3)                                                                                                       | 16.0645(16)                                                                                            |
| <i>b</i> , Å                                                     | 11.7936(2)                                                                                                       | 14.8872(13)                                                                                            |
| <i>c</i> , Å                                                     | 11.4544(2)                                                                                                       | 13.7455(13)                                                                                            |
| $\beta$ , град                                                   | 90                                                                                                               | 92.773 (3)                                                                                             |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                        | 2927.86(8)                                                                                                       | 3283.5(5)                                                                                              |
| <i>Z</i>                                                         | 2                                                                                                                | 2                                                                                                      |
| $\mu$ , mm <sup>-1</sup>                                         | 11.46                                                                                                            | 5.94                                                                                                   |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>                | 0.360, 0.681                                                                                                     | 0.384, 0.862                                                                                           |
| Число рефлексов измеренных/независимых                           | 15151, 5757                                                                                                      | 7127, 7127                                                                                             |
| Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$                               | 5392                                                                                                             | 5874                                                                                                   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                          | 0.053                                                                                                            | 0.0717                                                                                                 |
| Область сканирования по $\theta$ , град                          | 75.9–3.9                                                                                                         | 28.8–1.5                                                                                               |
| $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ , Å <sup>-1</sup>           | 0.629                                                                                                            | 0.677                                                                                                  |
| Диапазоны индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>                | $-26 \leq h \leq 23$ ,<br>$-14 \leq k \leq 13$ ,<br>$-13 \leq l \leq 14$                                         | $-21 \leq h \leq 21$ ,<br>$0 \leq k \leq 20$ ,<br>$0 \leq l \leq 18$                                   |
| <i>R</i> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ), <i>wR</i> ( $F^2$ ), <i>S</i> | 0.062, 0.150, 1.04                                                                                               | 0.062, 0.138, 1.06                                                                                     |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>    | 1.29 / -1.19                                                                                                     | 1.96 / -1.46                                                                                           |

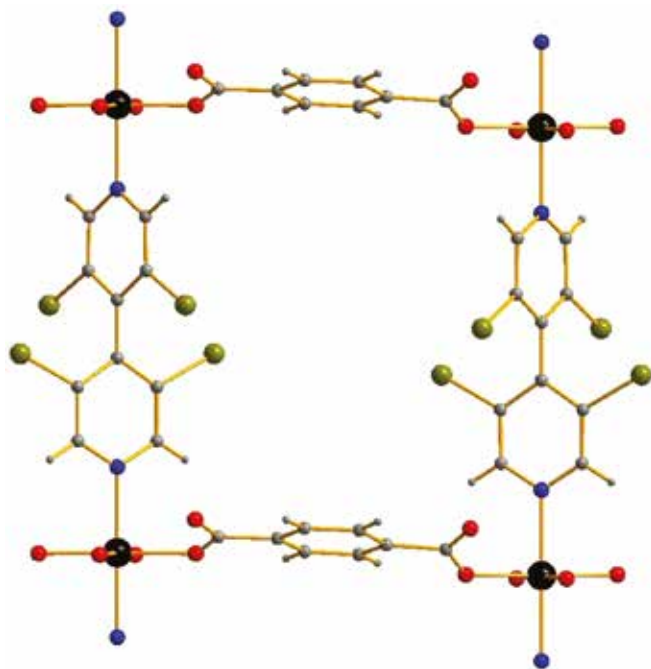


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры I. Здесь и далее Co – черный, O – красный, Br – оливковый, C – серый, N – синий. Для части лигандов показаны только донорные атомы.

SHELXL [38]. Все неводородные атомы уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели наездника. Кристаллографические данные структур I и II представлены в табл. 1.

Кристаллографические параметры I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2259216 (I) и 2259214 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы I и II получены методом сольвентотермального синтеза, который весьма широко применяется в химии МОКП. К сожалению, несмотря на многочисленные эксперименты, нам не удалось найти экспериментальные условия, в которых I и II образовывались бы в виде однофазных образцов (это следует из данных рентгенофазового анализа). Это не позволило нам определить выход, провести полноценную характеристику посредством дополнительных физико-химических методов. Источником  $H_2O$  в I, наиболее вероятно, стал растворитель.

Комплекс I представляет собой двухмерный координационный полимер (рис. 1). Атом

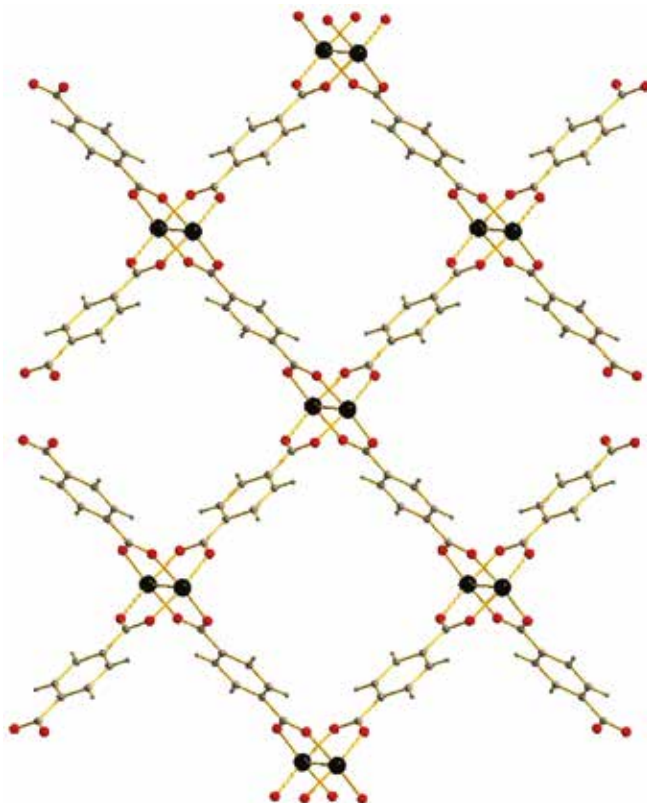


Рис. 2. Слои  $\{Co_2Vdc_4\}$  в структуре II. Бис-пиридинные лиганды не отображены.

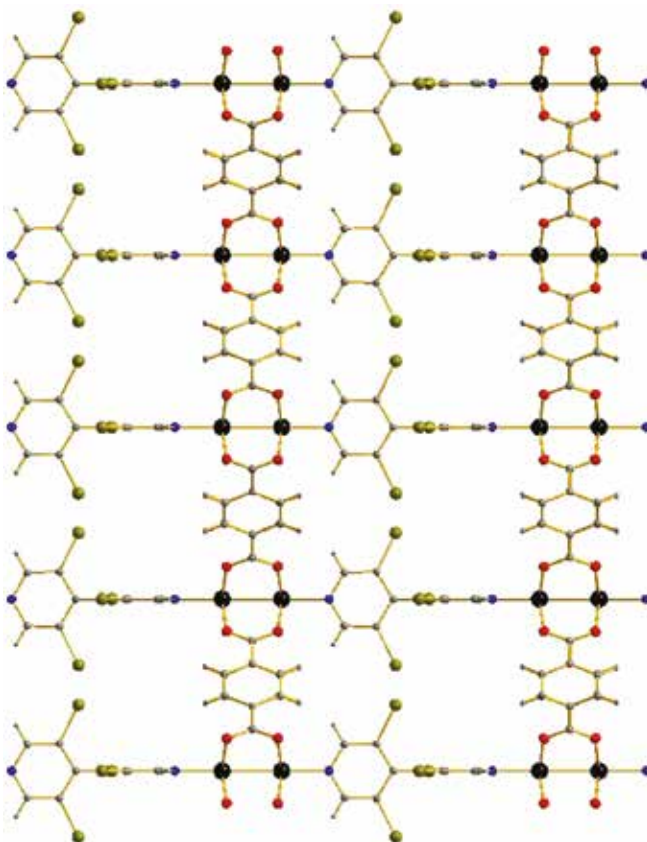


Рис. 3. Трехмерная структура II.

Co(II) не образует полиядерных фрагментов. Координационное окружение каждого атома Co(II) октаэдрическое; оно состоит из двух BrVipy (Co—N2.158–2.190 Å), двух терефталатных фрагментов (Co—O 2.036–2.056 Å) и двух аквалигандов (Co—O 2.106–2.117 Å). Последние занимают *транс*-позиции, “блокируя”, таким образом, дальнейшую самосборку с образованием трехмерного каркаса. Исходя из анализа расстояний Br...O и сравнения их с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.35 Å [39, 40]), можно предположить, что атомы Br вступают в образование ГС с сольватными молекулами DMF (Br...O 3.098–3.130 Å).

В отличие от I, в структуре II Co(II) образует биядерные строительные блоки типа “китайского фонарика” {Co<sub>2</sub>Bdc<sub>4</sub>} (Co...Co 2.578 Å). Диапазон длин связей Co—O (2.012–2.019 Å) типичен для таких фрагментов, т.е. хорошо согласуется с литературными данными [41, 42]. Наличие одновременно четырех терефталатных лигандов приводит к образованию слоев (рис. 2), которые, в свою очередь, соединяются *бис*-пиридилными линкерами (Co—N2.048–2.049 Å) в трехмерный каркас (рис. 3). Углы между ароматическими фрагментами в BrVipy составляют 90°. В структуре присутствуют сильно разупорядоченные гостевые молекулы метанола (две на формульную единицу), занимающие полости пористого каркаса.

Таким образом, отметим, что BrVipy действительно может выступать в роли линкерного лиганда, и с его участием могут образовываться в том числе и пористые МОКП. Более того, подтверждается способность BrVipy к образованию ГС с гостевыми молекулами, что говорит о возможности использования таких соединений для селективного разделения органических субстратов при условии выделения целевых МОКП в чистом виде. Работы в этом направлении ведутся нашим коллективом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования СПбГУ за проведение дополнительных экспериментов по структурной характеристике веществ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20019) и (частично) при поддержке Минобрнауки РФ (структурная характеристика образцов, № 121031700313-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.02.011>
2. Cheplakova A.M., Gusarov V.S., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 6. P. 895. <https://doi.org/10.1134/S0022476622060063>
3. Li G.-L., Yin W.-D., Zhang J.-Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1745. <https://doi.org/10.1134/S003602-3622600800>
4. Yashkova K.A., Mel'nikov S.N., Nikolaevskii S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1378. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090067>
5. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1212>
6. Gorbunova Y.G., Fedin V.P., Blatov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5050>
7. Cui G.-H., He C.-H., Jiao C.-H. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 12. P. 4210. <https://doi.org/10.1039/c2ce25264c>
8. Hu J.-M., Blatov V.A., Yu B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2426. <https://doi.org/10.1039/c5dt04679c>
9. Sopianik A.A., Dudko E. R., Kovalenko K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 12. P. 14768. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>
10. Sopianik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241. <https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
11. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20561. <https://doi.org/10.1002/anie.202008132>
12. Maponya T.C., Modibane K. D., Somo T. R. et al. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 307. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122767>
13. Maponya T.C., Makgopa K., Somo T. R. et al. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2023. V. 20. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100805>
14. Mansoorianfar M., Nabipour H., Pahlevani F. et al. // Environ. Res. 2022. V. 214. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114113>
15. Mahmoud M.E., Elsayed S. M., Mahmoud S.E.M.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116082>
16. Liu K.-G., Bigdeli F., Sharifzadeh Z. et al. // J. Clean. Prod. 2023. V. 404.

- <https://doi.org/10.1016/j.jelepro.2023.136709>
17. Zhou D.-D., Liu Q.-Y., Chen M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2023. V. 11. № 3.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109666>
  18. Norouzi F., Khavasi H. R. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 21. P. 8937. <https://doi.org/10.1039/d0nj01149e>
  19. Zhang Y., Yuan S., Day G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 354. P. 28.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.007>
  20. Zhang H., Wang Z.-X., Luo Y.-H. et al. // Polyhedron. 2022. V. 224. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116016>
  21. Yousefi R., Asgari S., Banitalebi Dehkordi A. et al. // Environ. Res. 2023. V. 226.  
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115664>
  22. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D. S., Kiskin M. A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 75.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
  23. Kolokolov F.A., Kulyasov A. N., Magomadova M. A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 5. P. 1209.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363216050418>
  24. Eliseeva A.A., Ivanov D. M., Novikov A. S. et al. // Cryst-EngComm 2019. V. 21. № 4. P. 616.  
<https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
  25. Eliseeva A.A., Ivanov D. M., Novikov A. S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356.  
<https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
  26. Aliyarova I.S., Tupikina E. Y., Soldatova N. S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15398.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01858>
  27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T. Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
  28. 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>
  29. 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>
  30. Kalaj M., Momeni M. R., Bentz K. C. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 24. P. 3481.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC00642G>
  31. Li B., Dong M.-M., Fan H.-T. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 12. P. 6325.  
<https://doi.org/10.1021/cg501073e>
  32. Novikov A.S., Sakhapov I. F., Zaguzin A. S. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 11. P. 1880.  
<https://doi.org/10.1134/S002247662211018X>
  33. Lee D.A., Peloquin D. M., Yapi E. W. et al. // Polyhedron 2017. V. 133. P. 358.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.040>
  34. Richard J., Joseph J., Wang C. et al. // J. Org. Chem. 2021. V. 86. № 4. P. 3356.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02708>
  35. Aubert E., Abboud M., Doudouh A. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 12. P. 7358.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra28197d>
  36. Abboud M., Mamane V., Aubert E. et al. // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 10. P. 3224.  
<https://doi.org/10.1021/jo100152e>
  37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
  38. Sheldrick G.M., IUCr // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
  39. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.  
<https://doi.org/10.1021/j100881a503>
  40. 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>
  41. Gong Y., Zhang M. M., Zhang P. et al. // CrystEngComm 2014. V. 16. № 42. P. 9882.  
<https://doi.org/10.1039/c4ce01506a>
  42. Ju Z., Yan W., Gao X. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 5. P. 2496. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00681>

## Two- and Three-Dimensional Polymeric Co(II) Terephthalates with 3,3',5,5'-Tetrabromo-4,4'-bipyridine (3,3',5,5'-BrBipy)

I. F. Sakhapov<sup>1,2</sup>, A. A. Zagidullin<sup>2,3</sup>, D. R. Islamov<sup>2,3</sup>, V. V. Sharutin<sup>1</sup>, D. G. Yakhvarov<sup>2,3</sup>, D. A. Zharebtsov<sup>1</sup>, V. A. Milyukov<sup>2</sup>, A. S. Zaguzin<sup>1,4</sup>, V. P. Fedin<sup>4</sup> and S. A. Adonin<sup>1,4,5,\*</sup>

<sup>1</sup>South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

<sup>3</sup>Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

<sup>4</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>5</sup>Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

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

The reaction of 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-bipyridine (BrBipy) with cobalt nitrate and terephthalic acid (H<sub>2</sub>Bdc) gave 2D and 3D metal-organic frameworks {[Co<sub>2</sub>(Bdc)<sub>2</sub>(BrBipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] · 4DMF} (I) and {[Co<sub>2</sub>(Ddc)<sub>4</sub>(BrDipy)] · 2MeOH} (II), respectively. The structure of the complexes was studied by X-ray diffraction (CCDC nos. 2259216 (I) and 2259214 (II)).

**Keywords:** cobalt, metal-organic frameworks, linker ligands, X-ray diffraction analysis



## REFERENCES

1. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.02.011>
2. Cheplakova A.M., Gusarov V.S., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 6. P. 895. <https://doi.org/10.1134/S0022476622060063>
3. Li G.-L., Yin W.-D., Zhang J.-Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1745. <https://doi.org/10.1134/S003602-3622600800>
4. Yashkova K.A., Mel'nikov S.N., Nikolaevskii S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1378. <https://doi.org/10.1134/S0022476621090067>
5. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1212>
6. Gorbunova Y.G., Fedin V.P., Blatov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5050>
7. Cui G.-H., He C.-H., Jiao C.-H. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 12. P. 4210. <https://doi.org/10.1039/c2ce25264c>
8. Hu J.-M., Blatov V.A., Yu B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2426. <https://doi.org/10.1039/c5dt04679c>
9. Sopianik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 12. P. 14768. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>
10. Sopianik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241. <https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
11. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20561. <https://doi.org/10.1002/anie.202008132>
12. Maponya T.C., Modibane K.D., Somo T.R. et al. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 307. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122767>
13. Maponya T.C., Makgopa K., Somo T.R. et al. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2023. V. 20. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100805>
14. Mansoorianfar M., Nabipour H., Pahlevani F. et al. // Environ. Res. 2022. V. 214. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114113>
15. Mahmoud M.E., Elsayed S.M., Mahmoud S.E.M.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116082>
16. Liu K.-G., Bigdeli F., Sharifzadeh Z. et al. // J. Clean. Prod. 2023. V. 404. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136709>
17. Zhou D.-D., Liu Q.-Y., Chen M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2023. V. 11. № 3. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109666>
18. Norouzi F., Khavasi H.R. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 21. P. 8937. <https://doi.org/10.1039/d0nj01149e>
19. Zhang Y., Yuan S., Day G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 354. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.007>
20. Zhang H., Wang Z.-X., Luo Y.-H. et al. // Polyhedron. 2022. V. 224. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116016>
21. Yousefi R., Asgari S., Banitalebi Dehkordi A. et al. // Environ. Res. 2023. V. 226. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115664>
22. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
23. Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 5. P. 1209. <https://doi.org/10.1134/S1070363216050418>
24. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Cryst-EngComm 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
25. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356. <https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
26. Aliyarova I.S., Tupikina E.Y., Soldatova N.S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15398. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01858>
27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
28. 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>
29. 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>
30. Kalaj M., Momeni M.R., Bentz K.C. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 24. P. 3481. <https://doi.org/10.1039/C9CC00642G>
31. Li B., Dong M.-M., Fan H.-T. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 12. P. 6325. <https://doi.org/10.1021/cg501073e>
32. Novikov A.S., Sakhapov I.F., Zaguzin A.S. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 11. P. 1880. <https://doi.org/10.1134/S002247662211018X>
33. Lee D.A., Peloquin D.M., Yapi E.W. et al. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 358. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.040>
34. Richard J., Joseph J., Wang C. et al. // J. Org. Chem. 2021. V. 86. № 4. P. 3356. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02708>
35. Aubert E., Abboud M., Doudouh A. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 12. P. 7358. <https://doi.org/10.1039/c6ra28197d>
36. Abboud M., Mamane V., Aubert E. et al. // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 10. P. 3224. <https://doi.org/10.1021/jo100152e>
37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

38. *Sheldrick G.M.*, *IUCr* // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
39. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 9. P. 3006.  
<https://doi.org/10.1021/j100881a503>
40. *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>
41. *Gong Y., Zhang M. M., Zhang P. et al.* // *CrystEngComm* 2014. V. 16. № 42. P. 9882.  
<https://doi.org/10.1039/c4ce01506a>
42. *Ju Z., Yan W., Gao X. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 5. P. 2496.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00681>

УДК 546.05, 546.650, 546.664, 546.659

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (SM, DY) С 9,10-ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВЫМ РЕДОКС-АКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ

© 2024 г. Д. К. Синица<sup>1,\*</sup>, Д. П. Акимкина<sup>1,2</sup>, Т. С. Сухих<sup>1</sup>,  
С. Н. Конченко<sup>1</sup>, Н. А. Пушкаревский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: sinitsa@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

Исследовано комплексообразование редокс-активного лиганда *бис*-(N, N'-2,6-диизопропилфенил)-9,10-фенантрендиимина (<sup>Dipp</sup>PDI) с катионами щелочных металлов (Li, K) и лантаноидов (Sm, Dy). Восстановление <sup>Dipp</sup>PDI избытком щелочного металла приводит к дианионной форме лиганда (<sup>Dipp</sup>PDA<sup>2-</sup>), которая кристаллизуется с катионом калия в виде координационного полимера [K<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)<sub>3</sub>] (Thf = тетрагидрофуран, ТГФ). Взаимодействие эквимольных количеств литиевой соли с дианионной формой лиганда и нейтрального диимина приводит к образованию литиевого комплекса с анион-радикальной формой (<sup>Dipp</sup>PSI<sup>-</sup>), закристаллизованной в виде [Li(<sup>Dipp</sup>PSI)(Thf)<sub>2</sub>]. Комплекс самария(III) [SmCr\*(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)] (I) получен при восстановлении <sup>Dipp</sup>PDI самароценом [SmCr\*<sub>2</sub>(Thf)<sub>2</sub>] (Cr\* = пентаметилциклопентадиенид); в реакции происходит окисление как катиона самария(II), так и аниона Cr\*<sup>-</sup>. С аналогичным иттербоценом <sup>Dipp</sup>PDI не взаимодействует. Комплексы диспрозия(III) получены в реакциях ионного обмена между DyI<sub>3</sub>(Thf)<sub>3,5</sub> и калиевой или литиевой солями с дианионом <sup>Dipp</sup>PDA<sup>2-</sup>. В реакции с калиевой солью образуются подобные комплексы [Dy(<sup>Dipp</sup>PDA)I(Thf)<sub>2</sub>] (II<sup>Thf</sup>) и [Dy(<sup>Dipp</sup>PDA)I(Thf)(Et<sub>2</sub>O)] (II<sup>Et<sub>2</sub>O</sup>) в зависимости от используемого растворителя — смеси ТГФ — гексан или диэтиловый эфир — *n*-гексан соответственно. В II<sup>Thf</sup> наблюдается координация катиона диспрозия π-системой сопряженного фрагмента NCCN лиганда; в II<sup>Et<sub>2</sub>O</sup> такая координация отсутствует. В реакции с Li<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA) образуется двойная комплексная соль [Li(Thf)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O)][DyI<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)] (III, кристаллизация из смеси ТГФ — Et<sub>2</sub>O). Кристаллизация из ТГФ приводит к соли [Li(Thf)<sub>4</sub>][DyI<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)] (III'), содержащей тот же анион, что и III. Строение всех новых комплексов исследовано методом РСА (CCDC № 2260307–2260313).

**Ключевые слова:** редокс-активный лиганд, фенантрендиимин, самарий(III), диспрозий(III), лантаноцен, рентгеноструктурный анализ, стерические свойства лиганда

DOI: 10.31857/S0132344X24020078 EDN: ORFUQM

В современной координационной химии редокс-активные лиганды вызывают повышенный интерес. Такие лиганды (иногда также называемые “non-innocent”) могут обратимо изменять свой заряд, что позволяет расширить возможности окислительно-восстановительных превращений в комплексах с ними. Известно большое количество структурных типов редокс-активных лигандов [1]. Среди них выделяются три семейства диоксоленовых и родственных им лигандов, широко известных по проявлению редокс-таутомерии в их комплексах [2]: в нейтральной форме (L<sup>0</sup>) это *o*-хиноны, *o*-иминохиноны и 1,2-фенилендиимины. В составе комплексов они способны обратимо принимать до

двух электронов, переходя между нейтральной, анион-радикальной и дианионной формами (схема 1, *a*). Для лигандов с близкими по донорным свойствам заместителями в диоксоленовом C<sub>6</sub>-цикле, типичные редокс-потенциалы этих переходов (L<sup>0</sup>/L<sup>-•</sup> и L<sup>-•</sup>/L<sup>2-</sup>) смещаются в более восстановительную область при движении от хинонов к дииминам.

Редокс-переходы в лиганде могут быть использованы для переноса электронов в каталитических реакциях [3, 4], активации или обратимого связывания малых молекул [5, 6]. Возможность существования нескольких устойчивых состояний для комплексов с редокс-активными лиган-

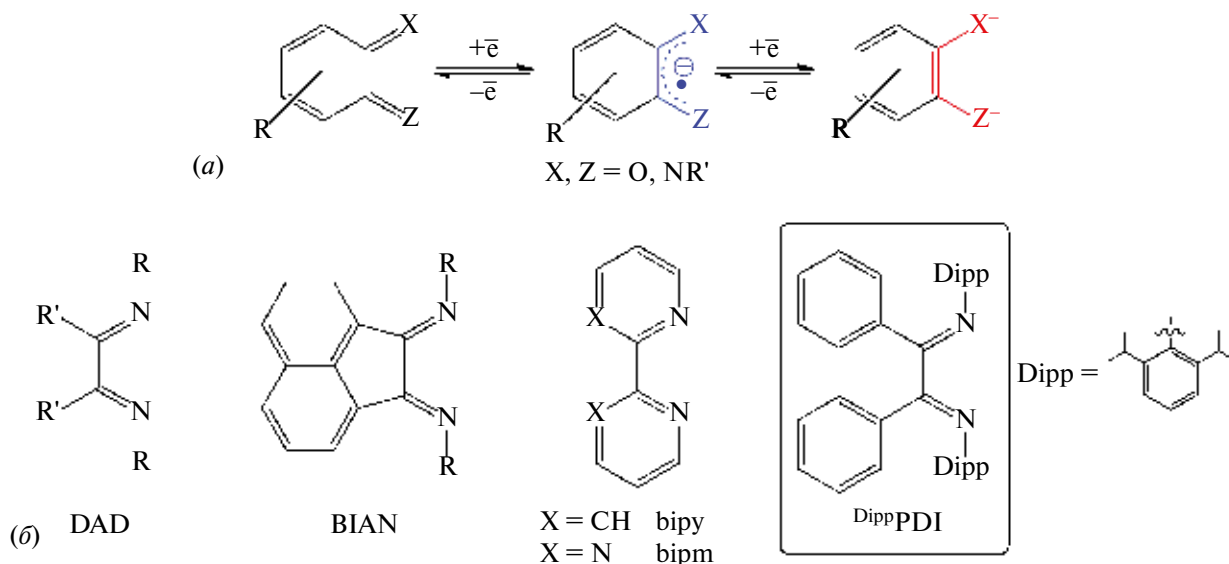


Схема 1. Обобщенное строение изучаемых лигандов и редокс-переходы в них (a); наиболее исследованные типы дииминных редокс-активных лигандов и лиганд, изучаемый в этой работе (б).

дами может быть использована для создания элементов молекулярной электроники (например, элементов памяти или переключателей) и спиновых меток [7–10]. Сочетание таких лигандов с катионами лантаноидов (Ln) может привести к комплексам, проявляющим необычную для соединений этих металлов редокс-активность, а также демонстрирующим магнитные или фотофизические свойства, связанные с редокс-состоянием лиганда [11]. Комплексы лантаноидов с *o*-хиноновыми лигандами исследованы достаточно хорошо [12–14], в то время как для родственных *o*-иминохиноновых [15–18] и *o*-фенилендииминных [19–21] лигандов известны лишь единичные примеры. Для ряда комплексов неодима [16], диспрозия и гольмия [18] с редокс-активным 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-ди-изопропилфенил)-*o*-иминобензохиноновым лигандом в различных зарядовых состояниях ( $\text{DippIQ}$ ,  $\text{DippISQ}^{\cdot-}$ ,  $\text{DippAP}^{2-}$ ) были исследованы редокс-свойства и показана возможность восстановления элементарных халькогенов за счет дианионной формы лиганда. Для восстановления менее активных субстратов, например пниктогенов и пниктогенидных комплексов [22, 23], необходимы более высокие восстановительные потенциалы, которых можно достичь при использовании дииминных лигандов. Комплексы лантаноидов с родственными  $\alpha$ -дииминными лигандами (1,4-диаза-1,3-диеновыми (DAD), дииминоаценафтовыми (BIAN) и 2,2'-бипиридиновыми/бипиримидиновыми (схема 1, б) изучены очень хорошо. Для них описаны различные варианты синтеза, известны примеры стерически-индуцированных редокс-пе-

реходов [24], а также показана возможность редокс-изомерии [25–27]. В то же время химия комплексов лантаноидов с 1,2-фенилендииминными лигандами практически не развита. Описан лишь синтез и спектроскопическая характеристика ряда комплексов Ln с незамещенным 1,2-фенилендиамином [19–21], однако данные о молекулярном строении этих комплексов не получены; комплексы с анионными формами этого лиганда также неизвестны. Мы выбрали лиганд *бис*-(N-2,6-диизопропилфенил)-9,10-фенантренидиимин ( $\text{DippPDI}$ ) с объемными заместителями у донорных атомов азота, способствующих образованию молекулярных комплексов. Этот лиганд образует анион-радикальную фенантренидииминную ( $\text{DippPSI}^{\cdot-}$ ) и дианионную фенантренидиимидную ( $\text{DippPDA}^{2-}$ ) формы. В нескольких работах описана его реакционная способность при координации к переходным металлам и при восстановлении щелочными металлами, а также его восстановительные свойства [28]. Целью настоящей работы являлось исследование методов синтеза комплексов лантаноидов с этим лигандом и их структурная характеристика. Из ряда лантаноидов были выбраны Sm и Yb (как обладающие доступными переходами  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ ) и Dy для сопоставления со структурами известных комплексов с иминохиноновым лигандом  $\text{DippAP}^{2-}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу, выделению и очистке соединений проводили в бескислородной атмосфере (аргон высокой чистоты или вакуум)

с использованием аппаратуры Шленка, вакуумированных запаянных ампул и перчаточного бокса с аргонной атмосферой. Растворители для реакций подвергали обезвоживанию, дегазировали и перегоняли в инертной атмосфере над сплавом Na — K. Исходные лантаноцены  $[\text{LnCr}^*(\text{Thf})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$ ;  $\text{Cr}^* =$  пентаметилциклопентадиенид;  $\text{Thf} =$  тетрагидрофуран, ТГФ) [29], иодид диспрозия  $[\text{DyI}_3(\text{Thf})_{3,5}]$  [30],  $\text{DippPDI}$  [31] синтезировали по известным методикам. Все остальные реагенты коммерчески доступны. ИК-спектры записывали на спектрометре ФТ-801 (“Симекс”) в таблетках  $\text{KBr}$ , приготовленных путем прессования в инертной атмосфере. Элементный анализ выполняли с помощью автоматического анализатора Vario Micro Cube (Elementar) аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 на частоте 500.13 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя (1.72 м.д. для ТГФ- $d_8$ ). Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа (РСА) отбирали из массы вещества после очистки и кристаллизации продукта, а также выращивали в запаянных ампулах, содержащих целевое вещество и небольшое количество растворителя, выдерживаемых при циклически изменяющейся температуре (20–45 °С с интервалом в 2 ч).

**Синтез  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$ . Метод 1.** В сосуд Шленка помещали  $\text{DippPDI}$  (200 мг, 0.380 ммоль) и избыток металлического калия (200 мг, 5.13 ммоль). К полученной смеси сконденсировали при охлаждении 10 мл ТГФ и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя 30 мин после начала перемешивания раствор поменял цвет с красного на темно-синий, с дальнейшим постепенным изменением на темно-красный. Полученный раствор отделяли от непрореагировавшего калия и упаривали досуха. К сухому остатку сконденсировали 5 мл гексана. Выдерживание при комнатной температуре привело к образованию красных кристаллов продукта, совместно с небольшим количеством второй фазы, желтым мелкокристаллическим веществом. Кристаллы  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$ , подходящие для РСА отбирали из смеси.

**Метод 2.** В сосуд Шленка помещали  $\text{DippPDI}$  (100 мг, 0.190 ммоль) и  $\text{K}_2\text{S}_8$  (51 мг, 0.38 ммоль). К полученной смеси сконденсировали при охлаждении 10 мл ТГФ и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя 30 мин

после начала перемешивания раствор над осадком поменял цвет с красного на темно-синий, с дальнейшим постепенным изменением на темно-красный. Раствор отделяли от осадка углерода с помощью фильтрования и концентрировали до 2 мл. Поверх раствора в вакууме сконденсировали 5 мл гексана. Выдерживание смеси при комнатной температуре привело к образованию красно-коричневого мелкокристаллического продукта. Раствор декантировали, продукт высушивали в вакууме. Выход — 95 мг (61%).

|                                                         |         |        |        |
|---------------------------------------------------------|---------|--------|--------|
| Найдено, %:                                             | C 66.7; | H 7.2; | N 3.8. |
| Для $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{KN}_2\text{O}_3$ , |         |        |        |
| вычислено, %:                                           | C 73.1; | H 8.1; | N 3.4. |

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3503 ср, 3393 ср, 2962 с, 2867 ср, 1590 ср, 1466 с, 1411 ср, 1375 ср, 1341 ср, 1267 сл, 1057 сл, 884 сл, 790 сл, 752 ср, 723 ср. ЯМР  $^1\text{H}$  (ТГФ- $d_8$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.73 д., 0.84 д., 0.97 д., 1.04 д. (все 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.8$  Гц), 1.77 м. ( $\text{CH}_2$ , ТГФ), 3.32 септ., 3.45 септ. (все 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.8$  Гц), 3.62 м. ( $\text{CH}_2$ , ТГФ), 6.18 т. (1H, C(2)-H или C(3)-H фенантрена,  $J = 7.3$  Гц), 6.53 т. (1H, C(3)-H или C(2)-H фенантрена,  $J = 7.5$  Гц), 6.73–6.83 м. (8H, *m*- и *n*-Dipp, C(5)-H и C(8)-H фенантрена), 7.60 м. (2H, C(6)-H и C(7)-H фенантрена), 8.28 д. (1H, C(1)-H или C(4)-H фенантрена,  $J = 7.8$  Гц), 8.36 д. (1H, C(4)-H или C(1)-H фенантрена,  $J = 7.8$  Гц).

**Синтез  $[\text{Li}(\text{DippPSD})(\text{Thf})_2]$ .** В сосуд Шленка помещали  $\text{DippPDI}$  (100 мг, 0.190 ммоль) и избыток металлического лития (10 мг, 1.43 ммоль). К полученной смеси сконденсировали при охлаждении 10 мл ТГФ и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя 30 мин после начала перемешивания цвет раствора изменился с красного на темно-синий, в дальнейшем он менялся на темно-красный. Непрореагировавший литий отделяли фильтрованием и к раствору при перемешивании добавляли  $\text{DippPDI}$  (100 мг, 0.190 ммоль). Цвет раствора спустя час изменился на темно-синий. Растворитель полностью удаляли в вакууме без нагревания; к маслянистому остатку добавляли 3 мл гексана. Образовавшийся осадок продукта отфильтровывали и высушивали. Выход — 109 мг (85%). Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из смеси растворителей ТГФ — гексан (1 : 3).

|                                                        |         |        |        |
|--------------------------------------------------------|---------|--------|--------|
| Найдено, %:                                            | C 81.7; | H 8.9; | N 4.1. |
| Для $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{LiN}_2\text{O}_2$ |         |        |        |
| вычислено, %:                                          | C 81.5; | H 8.6; | N 4.1. |

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3393 ср, 3058 ср, 2960 с, 2867 с, 1590 ср, 1455 с, 1425 с, 1381 ср, 1361 ср, 1338 ср, 1262 ср, 1108 сл, 1045 ср, 933 сл, 753 с, 721 ср, 591 сл.

**Синтез  $[\text{SmCr}^*(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  (I).** В сосуд Шленка помещали  $[\text{SmCr}^*_2(\text{Thf})_2]$  (200 мг, 0.350 ммоль) и  $\text{DippPDI}$  (186 мг, 0.350 ммоль). К полученной смеси при охлаждении сконденсировали 10 мл ТГФ, раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Спустя сутки исходный растворитель полностью удаляли в вакууме без нагревания; к твердому остатку добавляли гексан. Образовавшийся осадок продукта отфильтровывали и промывали гексаном ( $3 \times 5$  мл). Выход I 254 мг (82%). Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из смеси растворителей ТГФ – гексан (1 : 3).

Найдено, %: C 71.0; H 8.0; N 2.8.  
Для комплекса  $\text{C}_{52}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{OSm}$  (I)  
вычислено, %: C 70.6; H 7.4; N 3.2.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3676 сл, 3393 ср, 2961 с, 2924 с, 2866 с, 1589 ср, 1465 с, 1377 ср, 1340 ср, 1253 сл, 1117 сл, 1043 сл, 865 сл, 790 сл, 753 ср, 723 ср, 572 ср.

**Синтез  $[\text{DyI}(\text{DippPDA})(\text{Thf})(\text{solv})]$  (solv = Thf,  $\text{II}^{\text{Thf}}$ ; solv =  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$ ).** В сосуд Шленка помещали избыток металлического калия (33 мг, 0.84 ммоль) и  $\text{DippPDI}$  (200 мг, 0.380 ммоль) и сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Через 12 ч перемешивания при комнатной температуре темно-красный раствор

соли отделяли от непрореагировавшего калия и к этому раствору при перемешивании добавляли  $[\text{DyI}_3(\text{Thf})_{3.5}]$  (302 мг, 0.380 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Образовавшийся осадок KI отделяли с помощью центрифугирования; раствор упаривали досуха. Далее в реакционный сосуд сконденсировали 5 мл гексана, образовавшийся осадок продукта отфильтровывали и высушивали. Выход – 273 мг (75%). Желтые кристаллы комплексов  $\text{II}^{\text{Thf}}$  и  $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$ , пригодные для РСА, получали при перекристаллизации из смеси ТГФ – *n*-гексан (1 : 3) или диэтиловый эфир – *n*-гексан (1 : 3) соответственно.

Найдено, %: C 57.7; H 6.2; N 3.3.  
Для комплекса  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{DyIN}_2\text{O}_2$  ( $\text{II}^{\text{Thf}}$ )  
вычислено, %: C 57.5; H 6.1; N 2.9.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3392 ср, 3060 сл, 2962 с, 2866 с, 1589 ср, 1464 с, 1424 с, 1371 с, 1340 с, 1254 с, 1115 сл, 1018 ср, 926 сл, 863 ср, 786 ср, 753 с, 723 ср, 655 сл.

**Синтез  $[\text{Li}(\text{Thf})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{DyI}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  (III).** В сосуд Шленка помещали избыток металлического лития (10 мг, 1.4 ммоль) и  $\text{DippPDI}$  (200 мг, 0.380 ммоль) и сконденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении жидким азотом. Через 12 ч перемешивания при комнатной температуре темно-красный раствор соли отделяли от непрореагировавшего лития и к нему при перемешивании добавляли  $[\text{DyI}_3(\text{Thf})_{3.5}]$  (302 мг, 0.380 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при температуре 70°C. Желто-оранжевый раствор

**Таблица 1.** Характеристичные длины связей ( $d$ ) и углы ( $\omega$ ) в изучаемых комплексах и сравнение их с литературными данными

| Связь или угол   | $\text{DippPDI}^a$ | $[\text{Li}(\text{DippPSI}^{\cdot-})(\text{Thf})_2]$ | $[\text{K}_2(\text{DippPDA}^{2-})(\text{Thf})_3]$       | I          | $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$    | $\text{II}^{\text{Thf}}$ | III <sup>b</sup>        |
|------------------|--------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| C–N <sup>b</sup> | 1.27               | 1.33                                                 | 1.39, 1.40                                              | 1.40, 1.41 | 1.40, 1.42                           | 1.41                     | 1.42, 1.41 / 1.40, 1.42 |
| C–C <sup>c</sup> | 1.50               | 1.46                                                 | 1.42                                                    | 1.39       | 1.40                                 | 1.41                     | 1.40 / 1.39             |
| M–N              | –                  | 2.04, 2.01                                           | 2.78, 2.86 (K(Thf) <sub>3</sub> ); 2.71, 2.86 (K(Dipp)) | 2.28, 2.32 | 2.20, 2.19                           | 2.18, 2.19               | 2.22, 2.24 / 2.22, 2.24 |
| Ln–I             | –                  | –                                                    | –                                                       | –          | 3.05                                 | 3.03                     | 3.01, 2.99 / 3.03, 3.01 |
| M–O <sup>f</sup> | –                  | 2.02, 2.09                                           | 2.75, 2.76                                              | 2.43       | 2.38 (Thf), 2.40 (Et <sub>2</sub> O) | 2.37, 2.39               | 2.42 / 2.42             |
| NMN              | –                  | 81.0                                                 | 59.0 (K(Thf) <sub>3</sub> ), 59.9 (K(Dipp))             | 69.7       | 76.0                                 | 78.0                     | 72.4 / 71.6             |

<sup>a</sup>Данные из [38].

<sup>b</sup>Данные для комплексов с катионами  $[\text{Li}(\text{Thf})_3(\text{Et}_2\text{O})]^+ / [\text{Li}(\text{Thf})_4]^+$ .

<sup>c</sup>Связи во фрагменте NCCN.

<sup>f</sup>Атом кислорода координированного ТГФ или диэтилового эфира.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнение структуры соединений

| Параметр                                                                      | [Li(DppPSD)(Thf) <sub>2</sub> ]                                     | [K <sub>2</sub> (DppPDA)(Thf) <sub>3</sub> ]                                 | I                                                                   | II <sup>EuO</sup>                                                 | II <sup>Thf</sup>                                                   | III                                                                               | III'                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Номер CCDC                                                                    | 2260310                                                             | 2260308                                                                      | 2260309                                                             | 2260307                                                           | 2260313                                                             | 2260312                                                                           | 2260311                                                                           |
| Брутто-формула                                                                | C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Li    | C <sub>50</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K <sub>2</sub> | C <sub>52</sub> H <sub>63</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sm    | C <sub>46</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> IDy | C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> IDy   | C <sub>58</sub> H <sub>84</sub> DyLi <sub>3</sub> LiN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C <sub>58</sub> H <sub>82</sub> DyLi <sub>2</sub> LiN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| <i>M</i>                                                                      | 677.88                                                              | 821.24                                                                       | 884.41                                                              | 962.36                                                            | 960.34                                                              | 1312.51                                                                           | 1310.49                                                                           |
| Температура, К                                                                | 150(2)                                                              | 123(2)                                                                       | 150(2)                                                              | 150(2)                                                            | 150(2)                                                              | 150(2)                                                                            | 150(2)                                                                            |
| Пространственная группа                                                       | <i>P2<sub>1</sub>/c</i>                                             | <i>Pna2<sub>1</sub></i>                                                      | <i>P2<sub>1</sub>/c</i>                                             | <i>P2<sub>1</sub>/c</i>                                           | <i>P2<sub>1</sub>/n</i>                                             | <i>P1</i>                                                                         | <i>Pna2<sub>1</sub></i>                                                           |
| <i>a</i> , Å                                                                  | 15.7963(15)                                                         | 26.2658(3)                                                                   | 16.2847(4)                                                          | 19.551(3)                                                         | 11.8045(8)                                                          | 15.2956(8)                                                                        | 31.493(2)                                                                         |
| <i>b</i> , Å                                                                  | 11.8461(11)                                                         | 13.34900(18)                                                                 | 12.2290(3)                                                          | 10.0410(16)                                                       | 36.161(2)                                                           | 18.7021(11)                                                                       | 14.3689(10)                                                                       |
| <i>c</i> , Å                                                                  | 21.1715(16)                                                         | 12.59996(13)                                                                 | 23.4217(5)                                                          | 21.681(4)                                                         | 19.5591(10)                                                         | 20.4237(12)                                                                       | 12.9322(8)                                                                        |
| $\alpha$ , град                                                               | 90                                                                  | 90                                                                           | 90                                                                  | 90                                                                | 90                                                                  | 91.796(2)                                                                         | 90                                                                                |
| $\beta$ , град                                                                | 94.582(3)                                                           | 90                                                                           | 106.4140(10)                                                        | 93.290(6)                                                         | 94.094(2)                                                           | 95.974(2)                                                                         | 90                                                                                |
| $\gamma$ , град                                                               | 90                                                                  | 90                                                                           | 90                                                                  | 90                                                                | 90                                                                  | 90.133(2)                                                                         | 90                                                                                |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                                     | 3949.0(6)                                                           | 4417.82(9)                                                                   | 4474.23(18)                                                         | 4249.1(12)                                                        | 8327.7(9)                                                           | 5807.7(6)                                                                         | 5852.1(7)                                                                         |
| <i>Z</i>                                                                      | 4                                                                   | 4                                                                            | 4                                                                   | 4                                                                 | 8                                                                   | 4                                                                                 | 4                                                                                 |
| $\rho_{\text{вещ}}$ , г/см <sup>3</sup>                                       | 1.140                                                               | 1.235                                                                        | 1.313                                                               | 1.504                                                             | 1.532                                                               | 1.501                                                                             | 1.487                                                                             |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                      | 0.068                                                               | 2.227                                                                        | 1.351                                                               | 2.523                                                             | 2.574                                                               | 2.396                                                                             | 2.377                                                                             |
| <i>F</i> (000)                                                                | 1468.0                                                              | 1768.0                                                                       | 1844.0                                                              | 1940.0                                                            | 3864.0                                                              | 2644.0                                                                            | 2636.0                                                                            |
| Размер кристалла                                                              | 0.30 × 0.30 × 0.06                                                  | 0.60 × 0.30 × 0.15                                                           | 0.16 × 0.12 × 0.10                                                  | 0.15 × 0.05 × 0.04                                                | 0.22 × 0.17 × 0.08                                                  | 0.22 × 0.17 × 0.08                                                                | 0.17 × 0.16 × 0.11                                                                |
| Излучение                                                                     | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)                              | CuK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 1.54178)                                       | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)                              | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)                            | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)                              | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)                                            | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)                                            |
| Диапазон сбора данных по $2\theta$ , град                                     | 4.302–51.36                                                         | 6.73–146.342                                                                 | 3.792–54.218                                                        | 4.562–51.542                                                      | 3.91–55.754                                                         | 2.914–57.398                                                                      | 4.43–55.818                                                                       |
| Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>                                      | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 19,<br>–14 ≤ <i>k</i> ≤ 14,<br>–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25 | –30 ≤ <i>h</i> ≤ 32,<br>–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16,<br>–8 ≤ <i>l</i> ≤ 15           | –20 ≤ <i>h</i> ≤ 18,<br>–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,<br>–30 ≤ <i>l</i> ≤ 24 | –23 ≤ <i>h</i> ≤ 23,<br>0 ≤ <i>k</i> ≤ 12,<br>0 ≤ <i>l</i> ≤ 26   | –15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,<br>–47 ≤ <i>k</i> ≤ 47,<br>–25 ≤ <i>l</i> ≤ 24 | –20 ≤ <i>h</i> ≤ 20,<br>–25 ≤ <i>k</i> ≤ 25,<br>–27 ≤ <i>l</i> ≤ 27               | –41 ≤ <i>h</i> ≤ 41,<br>–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18,<br>–16 ≤ <i>l</i> ≤ 17               |
| Число измеренных рефлексов                                                    | 34535                                                               | 20756                                                                        | 38416                                                               | 8048                                                              | 112176                                                              | 80849                                                                             | 82287                                                                             |
| Число независимых рефлексов ( <i>R<sub>int</sub></i> , <i>R<sub>σ</sub></i> ) | 7494 (0.0563, 0.0443)                                               | 6932 (0.0227, 0.0246)                                                        | 9853 (0.0399, 0.0379)                                               | 8048 (0.0692, 0.0539)                                             | 19653 (0.0743, 0.0545)                                              | 29208 (0.0373, 0.0446)                                                            | 13910 (0.0383, 0.0260)                                                            |
| Число ограниченных / уточняемых параметров                                    | 159 / 559                                                           | 1 / 522                                                                      | 0 / 518                                                             | 0 / 480                                                           | 0 / 953                                                             | 138 / 1274                                                                        | 94 / 680                                                                          |
| GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>                                                 | 1.038                                                               | 1.034                                                                        | 1.031                                                               | 1.024                                                             | 1.061                                                               | 1.138                                                                             | 1.056                                                                             |
| <i>R</i> -фактор ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))                                 | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0672 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1626      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0455 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1270               | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0305 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0641      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0434 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0975    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0517 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1271      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0780 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1897                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0274 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0559                    |
| <i>R</i> -фактор (все данные)                                                 | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0919 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1783      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0478 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1290               | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0412 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0688      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0565 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1045    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0675 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1365      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0886 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1949                    | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0311 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0573                    |
| Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> , е/Å <sup>3</sup>                       | 0.79 / –0.48                                                        | 0.76 / –0.41                                                                 | 0.83 / –0.57                                                        | 1.94 / –1.07                                                      | 2.62 / –1.02                                                        | 6.29 / –2.65                                                                      | 1.25 / –1.14                                                                      |
| Параметр Флэка                                                                | –                                                                   | –0.002(6)                                                                    | –                                                                   | –                                                                 | –                                                                   | –                                                                                 | –0.009(3)                                                                         |



сконцентрировали в вакууме до 1 мл и отделяли осадок LiI центрифугированием. На раствор в ТГФ наслаивали 3 мл диэтилового эфира. В результате диффузии образовались оранжево-красные кристаллы. Маточный раствор декантировали, продукт высушили в вакууме. Выход – 299 мг (60%).

Найдено, %: C 53.0; H 6.2; N 2.0.  
Для комплекса  $C_{58}H_{84}DyI_2LiN_2O_5$  (III)  
вычислено, %: C 53.1; H 6.4; N 2.1.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3392 ср, 3060 сл, 2961 с, 2867 с, 1590 ср, 1463 с, 1427 с, 1371 с, 1329 с, 1240 ср, 1207 ср, 1108 сл, 1049 с, 887 ср, 859 ср, 791 ср, 751 с, 722 ср, 675 сл.

Кристаллы комплекса  $[Li(Thf)_4][DyI_2(DippPDA)(Thf)]$  (III'), пригодные для PCA, получали при перекристаллизации из смеси ТГФ – *n*-гексан (1: 3).

РСА кристаллов  $[Li(DippPSI)(Thf)_2]$ , I, II<sup>Thf</sup>, II<sup>Et2O</sup>, III и III' проведен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture (0.5°  $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование, трехкружный гониометр с фиксированным  $\chi$ , КМОП-детектор PHOTON III, Mo-ImS3.0 микрофокусный источник, фокусировка с помощью зеркал Монтея,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $MoK_{\alpha}$ ) в ЦКП ИНХ СО РАН, а для  $[K_2(DippPDA)(Thf)_3]$  – при 123 К на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-R (0.5°  $\omega$ - сканирование, четырехкружный гониометр, гибридный детектор HyPix-Arc 150, вращающийся анодный источник  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ,  $CuK_{\alpha}$ ). Обработка первичных данных выполнена в пакете программ APEX 3 или CrysAlisPro 1.171.41.107a. Кристаллические структуры решены с помощью ShelXT [32] и уточнены с помощью программ ShelXL [33] с графическим интерфейсом Olex2 [34]. Атомные смещения для неводородных атомов уточнены в гармоническом анизотропном приближении за исключением некоторых атомов разупорядоченных фрагментов. Атомы водорода расположены геометрически и уточнены в модели “наездника”. Длины связей и углы в изученных комплексах приведены в табл. 1, их кристаллографические параметры – в табл. 2.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2260307–2260313; ccdc.cam.ac.uk/structures).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения комплексов лантаноидов с 9,10-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-фенантрен-

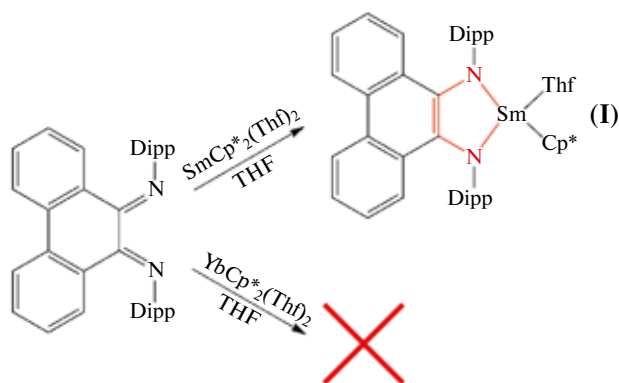
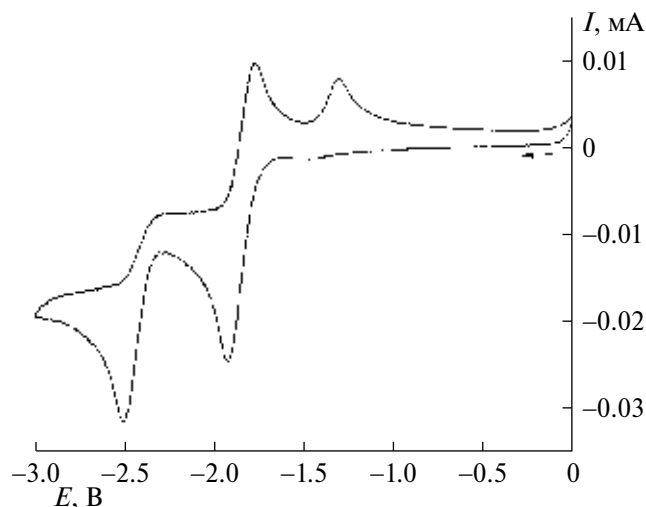


Схема 2. Получение комплексов с лигандом  $DippPDA^{2-}$  в редокс-реакциях.

диимином ( $DippPDI$ ) были использованы две разные методики: в первой – окислительно-восстановительные реакции между нейтральным диимином и лантаноценами  $[LnCr^*_2(Thf)_2]$  ( $Ln = Sm, Yb$ ), а во второй – обменные реакции между трийодидом диспрозия  $DyI_3(Thf)_{3.5}$  и солью лиганда с щелочным металлом. В первой методике эксплуатируется хорошая восстановительная способность лантаноценов (за счет окисления как лантаноида, так и лиганда  $Cr^{*-}$ ), однако эти исходные комплексы доступны только для нескольких лантаноидов; вторая методика не накладывает таких ограничений. В реакции  $[SmCr^*_2(Thf)_2]$  и  $DippPDI$  (схема 2) в ТГФ отчетливо наблюдаются два этапа: сначала (в течение часа) происходит восстановление лиганда до анион-радикальной формы, раствор при этом становится фиолетового цвета. Затем он в течение нескольких часов становится темно-красного цвета, что говорит о появлении дианионной формы. Темно-красные кристаллы комплекса  $[SmCr^*(DippPDA)(Thf)]$  (I) были выделены из смеси ТГФ – гексан (1 : 3 по объему).

В аналогичной реакции  $[YbCr^*_2(Thf)_2]$  с  $DippPDI$  в ТГФ не наблюдается визуальных изменений. Если реакция протекает медленно из-за блокировки координационной сферы донорным растворителем, то использование неполярной среды могло бы способствовать ее ускорению. Однако взаимодействие не протекает даже при длительном нагревании реагентов в толуоле, и при кристаллизации из раствора были получены только кристаллы реагентов, определяемые визуально и по сопоставлению параметров элементарной ячейки (РСА). Мы предполагаем две причины такого поведения. Во-первых,  $DippPDI$  является достаточно объемным, поэтому при уменьшении радиуса катиона и в присутствии других объемных



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма лиганда  $\text{DippPDI}$  (ТГФ,  $V = 0.2$  В/с, относительно  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ,  $c = 2 \times 10^{-3}$  моль/л, Pt-электрод, Ar,  $0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ).

лигандов ( $\text{Cr}^{*-}$ ) взаимодействие этого редокс-активного лиганда с металлоцентром может быть затруднено. Во-вторых, восстановительного потенциала пары  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$  может быть недостаточно, чтобы восстановить лиганд до анион-радикального или дианионного состояния.

Для того чтобы проверить последнее предположение, мы изучили электрохимические свойства лиганда  $\text{DippPDI}$  методом циклической вольтамперометрии (рис. 1), которая показала наличие квазиобратимого одноэлектронного процесса восстановления при  $E_{1/2} = -1.85$  В (относительно  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) с последующим необратимым восстановлением при  $-2.5$  В. Предположительно, первая волна восстановления соответствует переходу  $\text{DippPDI} \rightarrow \text{DippPSI}^{\cdot-}$ . Принимая во внимание редокс-потенциалы, известные для лантаноидов ( $E_{1/2}(\text{LnCr}^{*}_2(\text{Thf})_2^{+/0}) = -2.12$  и  $-1.48$  В относительно  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  для Sm и Yb соответственно [35]), можно сделать вывод, что в случае самария процесс одноэлектронного восстановления за счет катиона лантаноида возможен, а в случае иттербия этот процесс термодинамически невыгоден. Комплекс с продуктом одноэлектронного восстановления, анион-радикальной формой лиганда  $\text{DippPSI}^{\cdot-}$ , выделить не удалось. Это может быть связано с тем, что происходит достаточно быстрое ее восстановление до дианиона. Интересно, что в реакции с самароценом второй этап восстановления ( $\text{DippPSI}^{\cdot-} \rightarrow \text{DippPDA}^{2-}$ ) проходит за счет лиганда  $\text{Cr}^{*-}$ , который окисляется и димеризуется с образованием  $\text{Cr}^{*}_2$ , а в реакции с иттербоценом подобного восстановления за счет лиганда  $\text{Cr}^{*-}$  не происходит. По-видимому, при

отсутствии стадии восстановления за счет лантаноида не происходит образования достаточно прочного комплекса с нейтральной формой лиганда ( $\text{DippPDI}$ ), и последняя не может войти в достаточно близкий контакт с лигандом  $\text{Cr}^{*-}$  для переноса электрона.

Для развития химии подобных комплексов с другими Ln, проявляющими менее доступную для редокс-процессов степень окисления +2, необходимы альтернативные методы их синтеза, например по реакциям ионного обмена с галогенидами лантаноидов. Поэтому сначала было необходимо получить анионные формы лиганда, например в виде солей с катионами щелочных металлов. В качестве катиона мы выбрали калий из-за его меньшей склонности к образованию “атных” комплексов в реакциях с галогенидами лантаноидов. Было опробовано два метода синтеза (в качестве растворителя использовался ТГФ): реакция диимина  $\text{DippPDI}$  с избытком металлического калия или со стехиометрическим количеством калий-интеркалированного графита  $\text{KC}_8$  (2 эквивалента). Во всех случаях в течение 3 ч наблюдалось изменение цвета раствора с красного на синий и в итоге на темно-красный. При концентрировании раствора в ТГФ продукт реакции не кристаллизуется, а образует густое масло. Мелкокристаллический продукт осаждается при добавлении гексана; отдельные кристаллы соли с дианионной формой лиганда  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$  также удалось получить при кристаллизации из смеси ТГФ — гексан. Элементный анализ поликристаллического образца показывает заниженные значения по углероду и водороду, и завышенные по азоту. Это можно объяснить непостоянством сольватного состава образующегося соединения из-за легкого ухода донорных молекул ТГФ и неустойчивостью вещества к окислению. Частичная потеря ТГФ подтверждается данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ : в то время как интегральные интенсивности сигналов ароматических протонов и протонов *изо*-пропильных групп соответствуют друг другу, интенсивности сигналов от ТГФ занижены примерно в 2 раза. Поэтому для последующих синтезов калиевая соль получалась *in situ* и использовалась без выделения. При попытке получить анион-радикальную форму  $\text{K}(\text{DippPSI})$  действием еще одного эквивалента диимина  $\text{DippPDI}$  на полученную *in situ* дианионную соль, образующийся вначале темно-синий раствор (цвет соответствует анион-радикалу) быстро становился темно-коричневым. Как было отмечено в [36], моноанионные формы дииминов, в том числе  $\text{DippPSI}^{\cdot-}$ , неустойчивы, но могут быть стабилизированы за счет

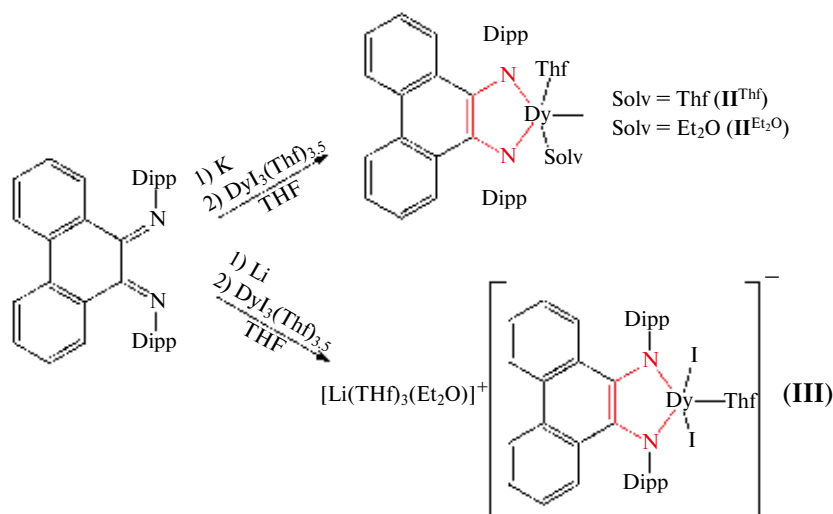


Схема 2. Синтез комплексов с помощью реакций ионного обмена.

координации. Использование катиона лития позволило авторам получить устойчивые в растворе анион-радикалы, охарактеризованные ЭПР. По-видимому, более ионный характер связи  $\text{K}-\text{N}$  по сравнению с более ковалентной  $\text{Li}-\text{N}$  и, как следствие, образование сольватно-разделенных ионных пар приводит к дестабилизации калиевой соли. В подобной реакции избытка металлического лития с  $\text{DippPDI}$ , с последующим добавлением к дилитиевой соли еще одного эквивалента диимина, образуется стабильный темно-синий раствор, из которого нам удалось выделить чистую кристаллическую фазу комплекса с моноанионной формой лиганда,  $[\text{Li}(\text{DippPSI})(\text{Thf})_2]$ .

Соли с катионами щелочных металлов были использованы для синтеза комплексов диспрозия. В результате реакции калиевой соли  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$ , полученной *in situ* в ТГФ, с эквимольным количеством  $\text{DyI}_3(\text{Thf})_{3.5}$  (схема 3), выпадал осадок иодида калия. Кристаллизация продукта после отделения от осадка была затруднена: ни при медленном упаривании ТГФ, ни при замене растворителя на толуол кристаллы не образовывались; при этом в гексане полученное соединение не растворялось. Необходимые условия были достигнуты при кристаллизации из смеси растворителей ТГФ – гексан (1 : 3 по объему) или диэтиловый эфир – *n*-гексан (1 : 3 по объему), в этих условиях были получены молекулярные комплексы  $[\text{DyI}(\text{DippPDA})(\text{Thf})_2]$  ( $\text{II}^{\text{Thf}}$ ) и  $[\text{DyI}(\text{DippPDA})(\text{Thf})(\text{Et}_2\text{O})]$  ( $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$ ) соответственно.

Интересно, что при использовании в обменной реакции литиевой соли, полученной *in situ* при восстановлении нейтрального диимина

$\text{DippPDI}$  избытком металлического лития, образующийся комплекс несколько отличается от предыдущего. При кристаллизации из смеси растворителей ТГФ –  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 : 3 по объему) была выделена двойная комплексная соль состава  $[\text{Li}(\text{Thf})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{DyI}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  (III). Причиной образования такого комплекса является достаточно высокая растворимость иодида лития в ТГФ. Вследствие этого в растворе образуется достаточно большая концентрация иодид-ионов, которые входят в состав комплекса в качестве дополнительных анионных лигандов. При кристаллизации из ТГФ были получены кристаллы близкой по составу соли  $[\text{Li}(\text{Thf})_4][\text{DyI}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  ( $\text{III}'$ ), содержащей тот же анион, что и III.

В ИК-спектрах  $\text{DippPDI}$ ,  $[\text{Li}(\text{DippPSI})(\text{Thf})_2]$ ,  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$ , I, II, III можно выделить полосы в средней области ( $1700-1500\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие колебаниям сопряженной системы NCCN, наиболее сильно зависящие от степени окисления лиганда (рис. 2). Восстановление  $\text{DippPDI}$  в  $\text{DippPSI}^{2-}$  приводит к последовательному уменьшению интенсивности и исчезновению коротковолновых полос на  $1620-1650\text{ см}^{-1}$ , длинноволновая полоса при  $1595\text{ см}^{-1}$  остается практически без изменений.

Строение всех полученных комплексов было установлено с помощью РСА. В  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$  все три молекулы ТГФ координированы к одному из атомов калия (рис. 3, а). Второй атом калия координирован  $\pi$ -системой диизопропилфенильного кольца другой молекулы комплекса, тем самым объединяя комплексы в 1D-полимерную цепочку (рис. 3, б). Подобная

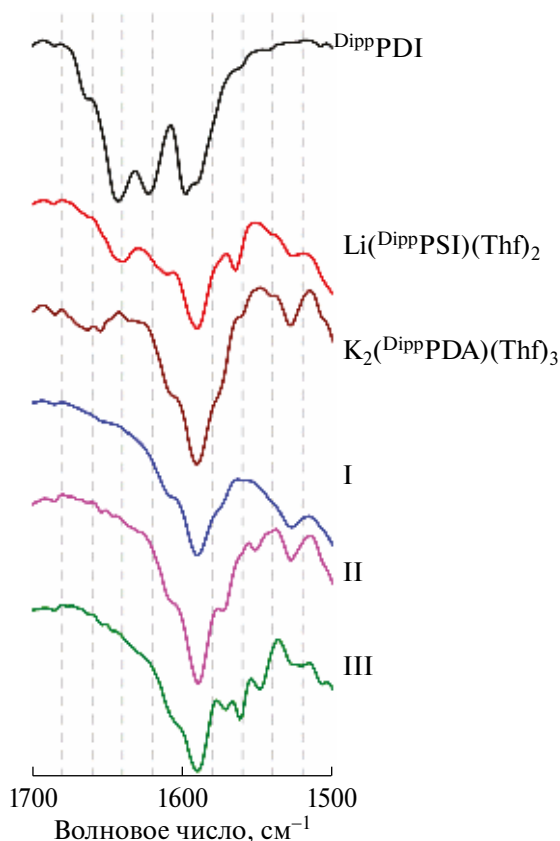


Рис. 2. Характерные колебания в ИК-спектрах соединений  $\text{DippPDI}$ ,  $[\text{Li}(\text{DippPSI})(\text{Thf})_2]$ ,  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$ , I, II и III.

$\pi$ -координация была также обнаружена в структурах солей щелочных металлов с диазобутадиеновым (DAD) лигандом и приводила к тетраэдрическим комплексам [37].

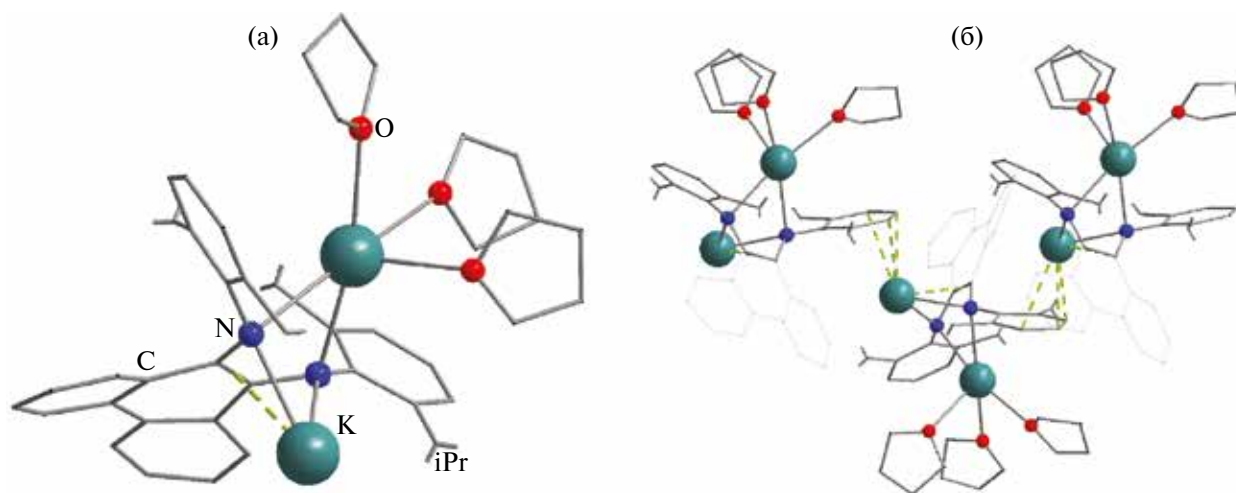
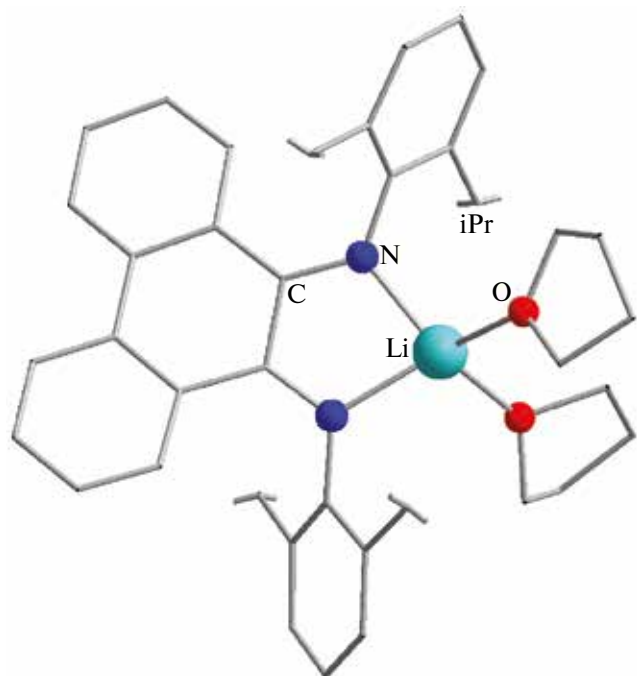


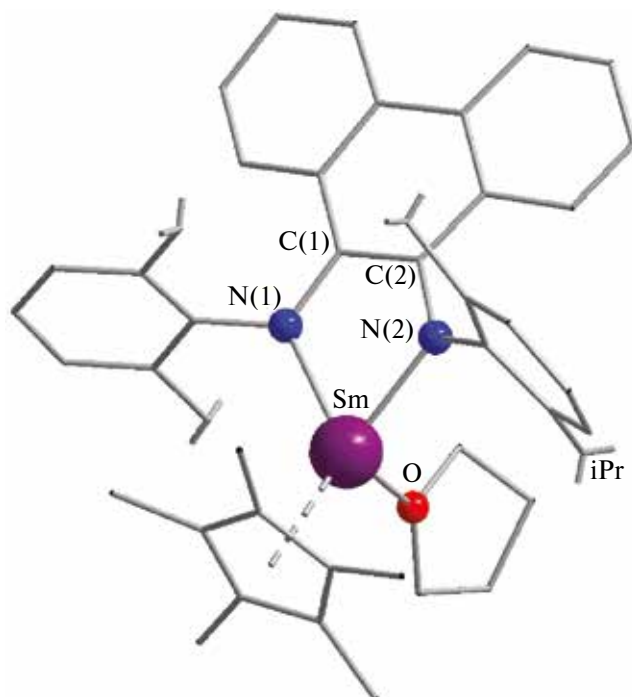
Рис. 3. Строение независимой части в структуре  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$  по данным РСА (а); взаимное расположение трех молекул комплекса в кристаллической упаковке (б). Атомы водорода и метильные группы заместителей Dipp не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощенном виде;  $\pi$ -координация показана пунктирными линиями.

По сравнению с калиевой литиевая соль с анион-радикальной формой лиганда  $[\text{Li}(\text{DippPSI})(\text{Thf})_2]$  представляет собой мооядерный комплекс (рис. 4). Координационный полиэдр соединения можно описать как искаженный тетраэдр. Длины связей C—N и C—C в металлоцикле принимают промежуточные значения между длинами, характерными для нейтральной и дианионной форм (см. табл. 1), что подтверждает моноанионную форму лиганда.

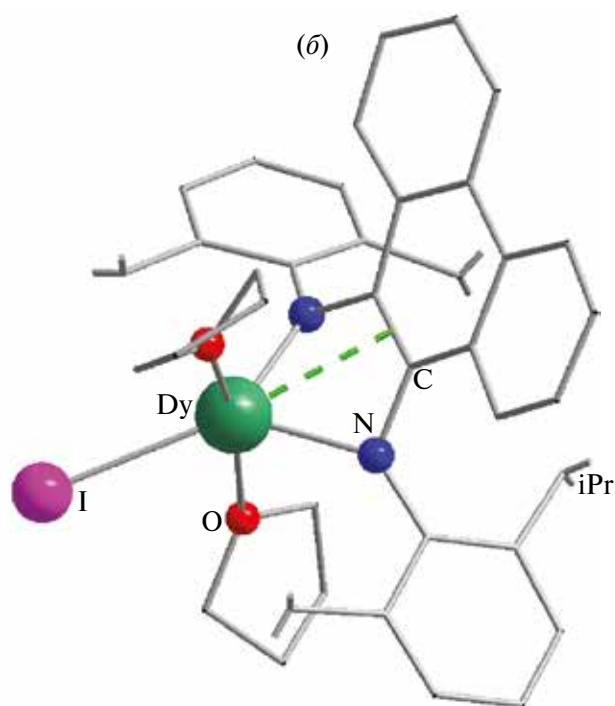
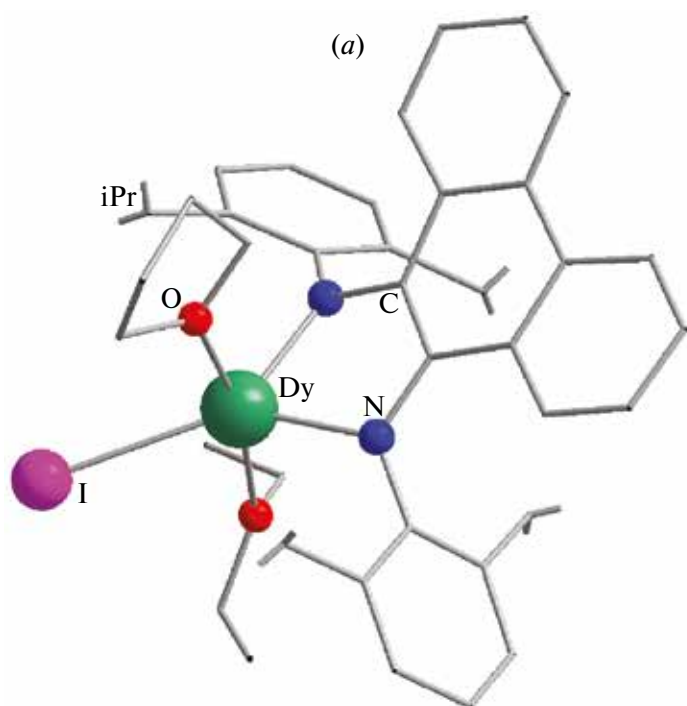
В комплексе самария I центральный атом координирован одним  $\eta^5$ -циклопентадиенильным и одним фенантрендииминным лигандом (рис. 5), координационная сфера дополняется молекулой ТГФ до координационного числа (КЧ) равного 6. Длины связей фрагмента NCCN металлоцикла близки к таковым в структуре калиевой соли  $[\text{K}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})_3]$  и соответствуют дианионной форме лиганда,  $\text{DippPDA}^{2-}$  (см. табл. 1). Учитывая, что лиганд  $\text{Cr}^{*-}$  несет заряд  $-1$ , атом самария находится в степени окисления  $+3$ . Объемный лиганд  $\text{Cr}^{*-}$  находится в позиции, противоположной связям Sm—N; таким образом, вектор Sm—Cr\* (центроид) незначительно отклоняется от плоскости  $\text{SmN}_2$  (на  $34^\circ$ ). Такое расположение определяется взаимодействием с объемными заместителями  $\text{DippPDA}^{2-}$ : метильные группы  $\text{Cr}^{*-}$  расположены практически вплотную к ароматическим циклам обеих групп Dipp, и более близкое расположение  $\text{Cr}^{*-}$  невозможно по стерическим причинам. Как следствие, менее объемный лиганд ТГФ занимает оставшееся место в координационной сфере и связь Sm—O направлена в сторону от хелатного цикла (угол с плоскостью  $\text{SmN}_2$  составляет  $78^\circ$ ).



**Рис. 4.** Строение  $[\text{Li}(\text{DippPSI})(\text{Thf})_2]$  по данным PCA. Атомы водорода и метильные группы заместителей Dipp не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощенном виде.



**Рис. 5.** Строение комплекса  $[\text{SmCp}^*(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  (I). Атомы водорода и метильные группы заместителей Dipp не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощенном виде.



**Рис. 6.** Строение комплексов  $[\text{DyI}(\text{DippPDA})(\text{Thf})(\text{Et}_2\text{O})]$  ( $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$ ) (a),  $[\text{DyI}(\text{DippPDA})(\text{Thf})_2]$  ( $\text{II}^{\text{Thf}}$ ) (б). Атомы водорода и метильные группы заместителей Dipp не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощенном виде;  $\pi$ -координация показана пунктирными линиями.



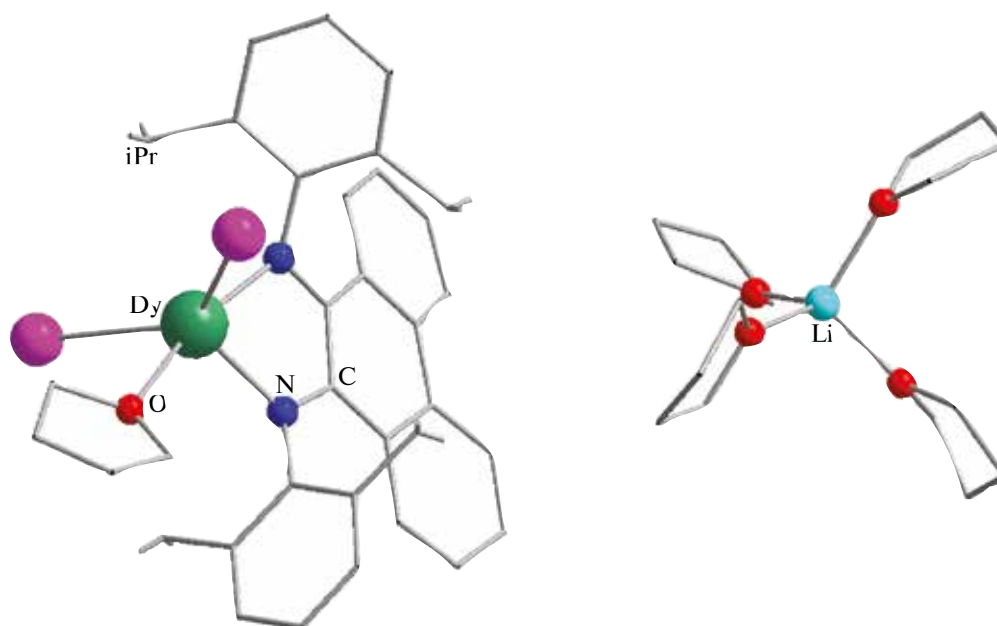


Рис. 7. Строение двойной комплексной соли  $[\text{Li}(\text{Thf})_4][\text{DyI}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  (III'). Атомы водорода и метильные группы заместителей Dipp не показаны, углеводородные фрагменты показаны в упрощенном виде.

В структурах  $\text{II}^{\text{Thf}}$  и  $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$  координационные полиэдры практически одинаковы и представляют собой искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота и иода в экваториальных положениях и двумя атомами кислорода в аксиальных ( $\text{DyIO}_2\text{N}_2$ , КЧ 5; рис. 6). Дииминовый лиганд находится в дианионном состоянии, что следует из состава комплекса и подтверждается характерными значениями длин связей C–N и C–C в хелатном цикле (см. табл. 1). Структура комплекса  $\text{II}^{\text{Thf}}$  содержит две независимые молекулы. Длины подобных связей в координационном узле практически не отличаются для этих двух молекул, а также между комплексами  $\text{II}^{\text{Thf}}$  и  $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$ . Аналогично комплексу I, объемный лиганд ( $\text{I}^-$ ) расположен напротив донорных атомов азота в позиции, максимально удаленной от заместителей Dipp дииминового лиганда. Угол связи Dy–I с плоскостью  $\text{DyN}_2$  составляет  $12^\circ$  и  $13^\circ$  для  $\text{II}^{\text{Thf}}$  и  $0^\circ$  для  $\text{II}^{\text{Et}_2\text{O}}$ . Оставшиеся два доступных координационных места заняты нейтральными донорными молекулами ТГФ или  $\text{Et}_2\text{O}$ ; связи Dy–O практически перпендикулярны плоскости  $\text{DyN}_2$  (углы с этой плоскостью для всех таких связей лежат в интервале  $73^\circ$ – $86^\circ$ ).

Для анионного комплекса



были получены две кристаллические фазы: с катионами  $[\text{Li}(\text{Thf})_4]^+$  (рис. 7) и  $[\text{Li}(\text{Thf})_3(\text{Et}_2\text{O})]^+$ . Струк-

тура с первым катионом включает две кристаллографически независимые пары катион – анион. Геометрия анионных комплексов в обеих структурах одинакова, окружение центрального атома  $\text{DyI}_2\text{ON}_2$  (КЧ 5). По сравнению с комплексом II включение в координационную сферу еще одного большого иодид-аниона приводит к существенным изменениям в относительном расположении лигандов. Два иодид-аниона не могут находиться так же близко к дииминовому лиганду, как молекулы  $\text{Et}_2\text{O}$ , из-за взаимодействия с объемными заместителями Dipp. Поэтому связи Dy–I заметно отклонены от перпендикуляра к плоскости  $\text{DyN}_2$  (на  $62^\circ$  и  $68^\circ$ ). Оба атома иода расположены практически вплотную к одному из двух заместителей Dipp; оставшееся место вблизи второго заместителя занимает одна молекула ТГФ. Поскольку положения по сторонам от плоскости  $\text{DyN}_2$  заняты атомами иода, связь Dy–O находится близко к этой плоскости, образуя с ней угол в  $10^\circ$ .

Интересно проследить различия в положении атома металла относительно хелатного цикла в серии полученных комплексов. Во всех структурах фрагмент NCCN практически плоский вследствие сопряжения. Отклонение этих четырех атомов от их среднеквадратичной плоскости не превышает  $0.03 \text{ \AA}$  для комплексов калия и лантана и максимально в комплексе  $[\text{Li}(\text{DippPSI})(\text{Thf})_2]$  ( $0.05 \text{ \AA}$ ). Небольшой катион лития расположен в плоскости фрагмента NCCN (с расстоянием от нее  $0.05 \text{ \AA}$ ). В комплексе калия, вследствие мостикового по-

ложения дииминового лиганда, оба катиона отстоят от этой плоскости на значительное расстояние (1.65 и 2.39 Å). В комплексах лантаноидов длина связи металл — азот на ~0.2 Å больше, чем в комплексе лития (см. табл. 1); как следствие, металлоцикл LnNCCN изогнут по линии, проходящей через атомы азота. Атом самария в I и атомы диспрозия в III и III' отклоняются от плоскости NCCN на 0.40–0.47 Å. Атомы диспрозия в II<sup>Et<sub>2</sub>O</sup> отклоняются на чуть большую величину (0.74 Å). Это можно объяснить, по-видимому, необходимостью расположения более объемного эфирного лиганда (Et<sub>2</sub>O) в промежутке между объемными изопропильными группами для минимизации взаимного отталкивания от них. В структуре II<sup>Thf</sup> наблюдается наибольшее отклонение катиона лантаноида от плоскости NCCN (1.28 и 1.35 Å) для двух независимых молекул. Столь существенное отклонение приводит к тому, что катион Dy<sup>3+</sup> оказывается вблизи двойной связи C=C металлоцикла (расстояние до центра связи 2.66 и 2.64 Å соответственно), что допускает возможность прямой координации катиона π-системой сопряженного фрагмента. Можно предположить, что возможность π-координации появляется в этом комплексе из-за доступности места в координационной сфере, поскольку молекула ТГФ занимает меньший объем, чем Et<sub>2</sub>O (в сравнении с II<sup>Et<sub>2</sub>O</sup>); однако нельзя исключать, что причиной являются эффекты упаковки соседних молекул в кристалле. В любом случае наблюдаемая деформация координационного цикла демонстрирует значительную его гибкость и возможность подстройки его геометрии под различное сочетание лигандов. Похожая структурная гибкость была отмечена ранее для комплексов самария(II) с N, N-донорными β-дикетиминатными лигандами [39].

Таким образом, в работе были впервые определены структуры комплексов щелочных металлов с 9,10-фенантрендииминовым лигандом в анион-радикальном и дианионном состояниях. Было продемонстрировано, что комплексы лантаноидов с этим лигандом могут быть получены двумя путями: через редокс-процессы с участием нейтральной формы лиганда и через обменные реакции с дианионной формой лиганда. По первому пути был успешно получен комплекс самария(III), но было показано, что восстановительного потенциала Yb<sup>2+</sup> для этого подхода уже недостаточно. По второму пути были получены комплексы диспрозия, и этот способ потенциально может быть распространен на все ионы лантаноидов(III). Было показано, что строение комплекса, получаемого по ионно-обменным реакциям с LnI<sub>3</sub>, зависит от применяемой

соли щелочного металла. Использование литиевой соли приводит к повышенной концентрации иодид-иона и к анионным комплексам, включающим два иодидных лиганда. Все комплексы лантаноидов были получены с дианионной формой дииминового лиганда (DippPDA<sup>2-</sup>). Поскольку эта форма обладает достаточно большим восстановительным потенциалом, полученные комплексы могут проявлять восстановительные свойства за счет окисления ее до анион-радикальной DippPSI<sup>•-</sup>, а комплекс самария I содержит и второй лиганд, потенциально способный к окислению (Cr<sup>\*</sup>). Стабилизация анион-радикальной формы в виде комплекса лития позволяет предполагать и стабилизацию комплексов лантаноидов с этой формой лиганда. Восстановительные свойства новых комплексов будут изучаться в продолжении данной работы.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку работы Центра коллективного пользования ИНХ СО РАН, а также сотрудников Центра за съемку спектров ЯМР <sup>1</sup>H (проекты № 121031700321–3, 121031700313–8).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00983), <https://rscf.ru/project/22-23-00983/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaim W. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 20. P. 9752.
2. Tezgerevska T., Alley K. G., Boskovic C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 268. P. 20.
3. Wada T., Tanaka K., Muckerman J. T., Fujita E. // *Mol. Water Oxid. Catal.* 2014. P. 77.
4. Kobayashi K., Ohtsu H., Wada T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 22. P. 6729.
5. Lippert C. A., Arnstein S. A., Sherrill C. D., Soper J. D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 11. P. 3879.
6. Abakumov G. A., Poddel'sky A. I., Grunova E. V. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 18. P. 2767.
7. Bruni S., Caneschi A., Cariati F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 4. P. 1388.
8. Bubnov M. P., Kozhanov K. A., Skorodumova N. A. et al. // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1180. P. 878.
9. Piskunov A. V., Lado A. V., Fukin G. K. et al. // *Heteroat.*



- Chem. 2006. V. 17. № 6. P. 481.
10. Kabachnik M. I., Bubnov N. N., Solodovnikov S. P., Prokof'ev A. I. // Russ. Chem. Rev. 1984. V. 53. № 3. P. 288.
  11. Hay M. A., Boskovic C. // Chem. A Eur. J. 2021. V. 27. № 11. P. 3608.
  12. Pushkarevsky N. A., Ogienko M. A., Smolentsev A. I. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 3. P. 1269.
  13. Kuzyaev D. M., Vorozhtsov D. L., Druzhkov N. O. et al. // J. Organomet. Chem. 2012. V. 698. P. 35.
  14. Caneschi A., Dei A., Gatteschi D. et al. // Dalton Trans. 2004. № 7. P. 1048.
  15. Klementyeva S. V., Lukoyanov A. N., Afonin M. Y. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 10. P. 3338.
  16. Coughlin E. J., Zeller M., Bart S. C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 40. P. 12142145.
  17. Maleev A. A., Trofimova O. Y., Pushkarev A. P. et al. // Nanotechnologies Russ. 2015. V. 10. № 7–8. P. 613.
  18. Sinitsa D. K., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114967.
  19. Subhedar Y., Ramachandra V. // Asian J. Chem. 1994. V. 6. № 2. P. 277.
  20. Ramachandra V., Patil B. // Curr. Sci. 1976. V. 45. № 19. P. 686.
  21. Su J., He F., Qi X., Wang J. // Huaxue Yu Shengwu Gongcheng. 2011. V. 28. № 4. P. 36.
  22. Schoo C., Bestgen S., Egeberg A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 13. P. 4386.
  23. Reinfandt N., Michenfelder N., Schoo C. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 29. P. 7862.
  24. Trifonov A. A., Shestakov B. G., Lyssenko K. A. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. № 18. P. 4882.
  25. Fedushkin I. L., Yambulatov D. S., Skatova A. A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9825.
  26. Fedushkin I. L., Maslova O. V., Baranov E. V., Shavyrin A. S. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
  27. Fedushkin I. L., Maslova O. V., Morozov A. G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 42. P. 105847.
  28. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. № 2. P. 171.
  29. Evans W. J., Grate J. W., Choi H. W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 18. P. 941.
  30. Mironova O. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 337.
  31. Cherkasov V. K., Druzhkov N. O., Kocherova T. N. et al. // Tetrahedron. 2012. V. 68. № 5. P. 1422.
  32. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
  33. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
  34. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
  35. Veauthier J. M., Schelter E. J., Carlson C. N. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5841.
  36. Abakumov G. A., Druzhkov N. O., Kocherova T. N. et al. // Dokl. Chem. 2016. V. 467. № 2. P. 109.
  37. Duraisamy R., Liebing P., Harmgarth N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 28. P. 3343.
  38. Gao B., Luo X., Gao W. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 9. P. 2755.
  39. Mironova O. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15484.

## Lanthanide (Sm, Dy) Complexes with the 9,10-Phenanthrenediimine Redox-Active Ligand: Synthesis and Structures

D. K. Sinitsa<sup>1, \*</sup>, D. P. Akimkina<sup>1, 2</sup>, T. S. Sukhikh<sup>1</sup>, S. N. Konchenko<sup>1</sup> and N. A. Pushkarevskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

\*e-mail: sinitsa@niic.nsc.ru

The complex formation of the redox-active ligand *bis*(N, N'-2,6-diisopropylphenyl)-9,10-phenanthrenediimine (<sup>Dipp</sup>PDI) with alkaline metal (Li, K) and lanthanide (Sm, Dy) cations is studied. The reduction of <sup>Dipp</sup>PDI with an alkaline metal excess affords the dianionic form of the ligand (<sup>Dipp</sup>PDA<sup>2-</sup>), which crystallizes with the potassium cation as the coordination polymer [K<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)<sub>3</sub>] (Thf is tetrahydrofuran, THF). The reaction of equimolar amounts of the lithium salt with the dianionic form of the ligand and neutral diimine affords the lithium complex with the radical-anion form (<sup>Dipp</sup>PSI<sup>•-</sup>) crystallized as [Li(<sup>Dipp</sup>PSI)(Thf)<sub>2</sub>]. The samarium(III) complex [SmCp\*(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)] (I) is formed by the reduction of <sup>Dipp</sup>PDI with samarocene [Sm(Thf)<sub>2</sub>] (Cp\* is pentamethylcyclopentadienide): both the samarium(II) cation and Cp\*<sup>-</sup> anion are oxidized in the reaction. <sup>Dipp</sup>PDI does not react with similar ytterbocene. The dysprosium(III) complexes are synthesized by the ion exchange reactions between DyI<sub>3</sub>(Thf)<sub>3.5</sub> and potassium or lithium salt with the <sup>Dipp</sup>PDA<sup>2-</sup>-dianion. Similar complexes [Dy(<sup>Dipp</sup>PDA)I(Thf)<sub>2</sub>] (II<sup>Thf</sup>) and [Dy(<sup>Dipp</sup>PDA)I(Thf)(Et<sub>2</sub>O)] (I) are formed in the reactions with the potassium salt depending on the solvent used: a THF-hexane or a diethyl ether-hexane mixture, respectively. The coordination of the dysprosium cation by the π system of the conjugated fragment of the NCCN ligand is observed in II<sup>Thf</sup>, whereas in this coordination is absent. The reaction with Li<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA) affords the binary complex salt [Li(Thf)<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O)][DyI<sub>2</sub>(<sup>Dipp</sup>PDA)(Thf)] (III, crystallization from a THF-Et<sub>2</sub>O mixture). The

crystallization from THF gives the  $[\text{Li}(\text{Thf})_4][\text{DyI}_2(\text{DippPDA})(\text{Thf})]$  salt (III') containing the same anion as III. The structures of all new complexes are studied by X-ray diffraction (XRD, CIF files CCDC nos. 2260307–2260313).

**Keywords:** redox-active ligand, phenanthrenediimine, samarium(III), dysprosium(III), lanthanocene, XRD, steric properties of ligand

## REFERENCES

1. Kaim W. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 20. P. 9752.
2. Tezgerevska T., Alley K. G., Boskovic C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 268. P. 20.
3. Wada T., Tanaka K., Muckerman J. T., Fujita E. // *Mol. Water Oxid. Catal.* 2014. P. 77.
4. Kobayashi K., Ohtsu H., Wada T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 22. P. 6729.
5. Lippert C. A., Arnstein S. A., Sherrill C. D., Soper J. D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 11. P. 3879.
6. Abakumov G. A., Poddel'sky A. I., Grunova E. V. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 18. P. 2767.
7. Bruni S., Caneschi A., Cariati F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 4. P. 1388.
8. Bubnov M. P., Kozhanov K. A., Skorodumova N. A. et al. // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1180. P. 878.
9. Piskunov A. V., Lado A. V., Fukin G. K. et al. // *Heteroat. Chem.* 2006. V. 17. № 6. P. 481.
10. Kabachnik M. I., Bubnov N. N., Solodovnikov S. P., Prokofev A. I. // *Russ. Chem. Rev.* 1984. V. 53. № 3. P. 288.
11. Hay M. A., Boskovic C. // *Chem. A Eur. J.* 2021. V. 27. № 11. P. 3608.
12. Pushkarevsky N. A., Ogienko M. A., Smolentsev A. I. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 3. P. 1269.
13. Kuzyaev D. M., Vorozhtsov D. L., Druzhkov N. O. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2012. V. 698. P. 35.
14. Caneschi A., Dei A., Gatteschi D. et al. // *Dalton Trans.* 2004. № 7. P. 1048.
15. Klementyeva S. V., Lukoyanov A. N., Afonin M. Y. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 10. P. 3338.
16. Coughlin E. J., Zeller M., Bart S. C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 40. P. 12142145.
17. Maleev A. A., Trofimova O. Y., Pushkarev A. P. et al. // *Nanotechnologies Russ.* 2015. V. 10. № 7–8. P. 613.
18. Sinitsa D. K., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. // *Polyhedron.* 2021. V. 195. P. 114967.
19. Subhedar Y., Ramachandra V. // *Asian J. Chem.* 1994. V. 6. № 2. P. 277.
20. Ramachandra V., Patil B. // *Curr. Sci.* 1976. V. 45. № 19. P. 686.
21. Su J., He F., Qi X., Wang J. // *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng.* 2011. V. 28. № 4. P. 36.
22. Schoo C., Bestgen S., Egeberg A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 13. P. 4386.
23. Reinfandt N., Michenfelder N., Schoo C. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 29. P. 7862.
24. Trifonov A. A., Shestakov B. G., Lyssenko K. A. et al. // *Organometallics.* 2011. V. 30. № 18. P. 4882.
25. Fedushkin I. L., Yambulatov D. S., Skatova A. A. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 16. P. 9825.
26. Fedushkin I. L., Maslova O. V., Baranov E. V., Shavyrin A. S. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
27. Fedushkin I. L., Maslova O. V., Morozov A. G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 105847.
28. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward, S. C. // *Acta Crystallogr. B.* 2016. V. 72. № 2. P. 171.
29. Evans W. J., Grate J. W., Choi H. W. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 18. P. 941.
30. Mironova O. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. // *Polyhedron.* 2019. V. 159. P. 337.
31. Cherkasov V. K., Druzhkov N. O., Kocherova T. N. et al. // *Tetrahedron.* 2012. V. 68. № 5. P. 1422.
32. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
33. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
34. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
35. Veauthier J. M., Schelter E. J., Carlson C. N. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 13. P. 5841.
36. Abakumov G. A., Druzhkov N. O., Kocherova T. N. et al. // *Dokl. Chem.* 2016. V. 467. № 2. P. 109.
37. Duraisamy R., Liebing P., Harmgarth N. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 28. P. 3343.
38. Gao B., Luo X., Gao W. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 9. P. 2755.
39. Mironova O. A., Sukhikh T. S., Konchenko S. N., Pushkarevsky N. A. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 39. P. 15484.

УДК 541.49, 546.719, 543.429.23

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ *трис*(ПИРАЗОЛИЛ)БОРАТ ТИОЛАТНОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ(V) С ДИСУЛЬФИДНЫМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

©2024 г. И. В. Скабицкий<sup>1</sup>, \*, С. С. Шаповалов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: skabitskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Реакцией  $\text{TrReOCl}(\text{S}^t\text{Bu})$  ( $\text{Tr} = \text{трис(пиразолил)боратный анион}$ ) с дисульфидом натрия в диметоксиэтаноле получен новый биядерный комплекс рения  $[\text{TrReO}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-S}_2)]$  (I). Комплекс I также может быть синтезирован реакцией  $\text{TrReO}(\text{S}^t\text{Bu})_2$  с суспензией бромата марганца (II) в толуоле, сопровождающейся деалкилированием одного из лигандов; при этом еще образуется новый комплекс  $[\text{TrReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  (II), содержащий мостиковые сульфидный и дисульфидный лиганды. Методом РСА исследовано строение двух кристалло-сольватов комплекса I с хлористым метиленом, содержащих молекулы с различными конформациями фрагмента  $\text{Re}_2\text{S}_2$  (Ia и Ib), а также комплекса II (CCDC № 2262677, 2262678, 2267423 для Ia, Ib и II соответственно).

**Ключевые слова:** комплексы рения, тиолатные комплексы, дисульфидный лиганд, *трис*(пиразолил)борат  
**DOI:** 10.31857/S0132344X24020087 **EDN:** ORENPO

*Трис*(пиразолил)боратные анионы, являющиеся тридентатными лигандами и образующие стабильные комплексы с переходными металлами, нашли широкое применение в координационной химии [1]. Комплексы рения с *трис*(пиразолил)боратным и тиолатными лигандами подробно изучались в качестве модели для каталитических процессов десульфирования [2], однако из комплексов с сульфидными лигандами был получен только  $\text{Tr}^*\text{ReSCl}_2$ , не охарактеризованный структурно [3]. *Трис*(пиразолил)боратные комплексы рения с дисульфидным лигандом не были описаны, а количество таких комплексов с другими металлами не велико.

*Трис*(пиразолил)боратные серосодержащие комплексы молибдена  $\text{Tr}^{\text{IPr}}\text{MoO}(\text{OAr})\text{S}$  были получены присоединением триэтилфосфина к одному из атомов кислорода в диоксокомплексе  $\text{Tr}^{\text{IPr}}\text{MoO}_2(\text{OAr})$  с последующим замещением  $\text{OPrEt}_3$  на атом серы при действии метилтиурана [4]. По данным рентгеновской спектроскопии поглощения XAS, такие комплексы являются мономерными в растворе, но в зависимости от арилоксидного заместителя могут существовать в кристаллической фазе как в мономерной форме ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}^s\text{Bu-2}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}^t\text{Bu-2}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph-4}$ ), так

и в виде димера с дисульфидным мостиковым лигандом ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}^t\text{Bu-3}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-}^t\text{Bu-3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph-3}$ ,  $\text{Ph}$ ). Гидролиз комплексов такого типа приводит к замещению двух алкоксидных групп на мостиковый оксолиганд, с сохранением дисульфидного фрагмента.

В реакции  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{S}$  с  $\text{TrMoCl}_2(\text{NO})$  был выделен нитрозильный комплекс  $[\text{TrMoCl}(\text{NO})]_2(\mu\text{-S}_2)$  с низким выходом [5].

Нейтральный димерный комплекс вольфрама  $[\text{Tr}^*\text{WS}_2]_2(\mu\text{-S}_2)$  был синтезирован при окислении  $\text{Tr}^*\text{WS}_3$  аниона тиоцианатом серебра [6] и использован в качестве исходного соединения для получения ряда гетерометаллических сульфидно-галогенидных кластеров с медью и серебром, обладающих нелинейно-оптическими свойствами.

Взаимодействие  $[\text{Tr}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{NO})_2(\text{MeCN})]$  с элементарной серой приводит к образованию тетраядерного комплекса рутения

$[(\text{Tr}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{NO}))_2(\mu\text{-S}_2)][\text{BF}_4]_2$ , в котором мостиковый дисульфидный лиганд соединяет два димерных фрагмента наряду с трехмостиковым димером  $\text{Tr}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-S}_2)$  [7].

Цель работы — синтез дисульфидного комплекса  $[\text{TpReO}(\mu\text{-S'Bu})_2(\mu\text{-S}_2)]$  (I), единственного растворимого продукта в реакции  $\text{TpReO}(\text{S'Bu})_2$  с  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ . Для получения ряда гетерометаллических сульфидных кластеров на его основе представлялось важным найти другие способы его получения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции в ходе синтеза и выделения продуктов проводили в абсолютных растворителях в атмосфере чистого аргона. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО Bruker ATR Diamond. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker AV 300; химические сдвиги  $^1\text{H}$  приведены относительно тетраметилсилана. Синтез  $\text{TpReO}(\text{S'Bu})_2$  и  $\text{TpReOCl}(\text{S'Bu})$  [8] проводили согласно литературной методике.

**Синтез  $[\text{TpReO}(\mu\text{-S'Bu})_2(\mu\text{-S}_2)]$  (I). Метод 1.** К 21 мг (0.91 ммоль) порошка натрия (приготовленного встряхиванием расплавленного натрия в ксилоле) в 5 мл диметоксиэтана добавляли 29 мг (0.91 ммоль) серы и 20 мг (0.16 ммоль) нафталина. Полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, затем к ней добавляли 100 мг (0.18 ммоль, 5-кратный недостаток)  $\text{TpReOClS'Bu}$  и реакционную смесь перемешивали при  $40^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Растворитель удаляли в вакууме, красно-коричневый остаток экстрагировали 10 мл толуола. Экстракт наносили на колонку с силикагелем ( $5 \times 1$  см) в толуоле. Элюировали непрореагировавший зеленый  $\text{TpReOClS'Bu}$  и желто-коричневый  $\text{TpReO}(\text{S'Bu})_2$  40 мл толуола, затем 20 мл смеси толуол — этилацетат 10 : 1 элюировали красный I. Элюат упаривали в вакууме, остаток растворяли в 1 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и добавляли 5 мл гексана. Выпадавшие при выдерживании при  $-25^\circ\text{C}$  красно-коричневые кристаллы отделяли декантацией, промывали 5 мл пентана и высушивали в вакууме. Выход — 16 мг (16%).

**Метод 2.** К 100 мг порошка магранца в 10 мл ацетонитрила добавляли 50  $\mu\text{л}$  (недостаток) брома. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при  $60^\circ\text{C}$ , светло-коричневый раствор отфильтровывали горячим и упаривали досуха в вакууме, остаток высушивали в вакууме при  $150^\circ\text{C}$ . К полученному бежевому порошку добавляли 107 мг (0.18 ммоль, недостаток)  $\text{TpReO}(\text{S'Bu})_2$  и 5 мл толуола и образовавшуюся суспензию

перемешивали в течение 48 ч при  $80^\circ\text{C}$ . Далее темно-красный раствор отфильтровывали от темно-коричневого осадка. Комплекс I отделяли хроматографией от непрореагировавшего исходного и кристаллизовали аналогично методу 1. Выход — 24 мг (25%).

ИК ( $\eta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3145 о.сл, 3123 ш, о.сл 2955 ш, о.сл 2912 о.сл, 2889 о.сл, 2854 о.сл, 2499 ш, о.сл 1501 сл, 1405 ср, 1391 о.сл, 1360 о.сл, 1309 с, 1216 ср, 1187 о.сл, 1158 о.сл, 1119 с, 1074 сл, 1047 о.с, 985 ср, 934 о.с, 917 о.сл, 889 о.сл, 856 о.сл, 818 о.сл, 793 сл, 765 с, 756 о.сл, 712 о.с, 661 сл, 615 ср, 576 о.сл, 551 о.сл, 532 о.сл, 485 о.сл, 462 о.сл, 436 о.сл, 418 о.сл.

ЯМР  $^1\text{H}$  (толуол- $d^8$ ; 298 К;  $d$ , м.д.): 1.80 (с., 9H,  $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.53 (т.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$  Гц, 1H), 5.81 (т.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$  Гц, 1H), 5.99 (т.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$  Гц, 1H), 6.93 (д.д.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.7$  Гц, 1H), 7.23 (д.д.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.8$  Гц, 1H), 7.31 (д.д.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.8$  Гц, 1H), 7.57 (д.,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$  Гц, 1H), 8.50 (д.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$  Гц, 1H), 8.54 (д.,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} \sim 0.5$  Гц, 1H).

Найдено, %: C 28.68; H 3.47; N 15.02.  
Для  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_4\text{Re}_2$  ( $M = 1073$ )  
вычислено, %: C 29.10; H 3.57; N 15.67.

**Синтез  $[\text{TpReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  (II).** При проведении синтеза I по методу 2 в течение 72 ч при перекристаллизации элюата, содержащего комплекс I, практически сразу выпадает порошок комплекса II. Выход — менее 1 мг.

ИК ( $\eta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3116 ш, сл 3035 о.сл, 2514 ш, сл 1499 с, 1404 о.с, 1387 сл, 1308 о.с, 1262 сл, 1206 о.с, 1186 о.сл, 1117 с, 1073 сл, 1044 о.с, 984 ср, 931 ш, о.с 857 о.сл, 815 сл, 788 сл, 775 сл, 757 ср, 726 сл, 709 ш, о.с 667 о.сл, 651 сл, 616 ср, 570 о.сл, 531 о.сл, 511 о.сл, 493 о.сл, 470 о.сл, 437 о.сл.

Пригодные для РСА кристаллы I и II получали диффузией паров пентана в раствор I в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

РСА комплексов I и II выполнен на дифрактометре Bruker Venture D8. Поглощение учтено методом множественного измерения эквивалентных отражений по программе SADABS [9] для Ia и TWINABS [10] для Ib и II. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов относительно  $F^2$  в анизотропном приближении неводородных атомов с использованием пакетов программ

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I, II

| Параметр                                                                 | Ia                                       | I6                                         | II                                       |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| Брутто-формула                                                           | $C_{26}H_{38}B_2N_{12}O_2S_4Re_2$        | $C_{13.62}H_{20.24}BN_6OS_2Cl_{0.52}Re$    | $C_{19}H_{22}B_2N_{12}O_2S_3Cl_2Re_2$    |
| <i>M</i>                                                                 | 1072.94                                  | 563.73                                     | 1011.58                                  |
| Излучение ( $\lambda$ , Å)                                               |                                          | MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ )    |                                          |
| Температура съемки, К                                                    | 100                                      | 100                                        | 100                                      |
| Сингония                                                                 | Моноклинная                              | Триклинная                                 | Моноклинная                              |
| Пространственная группа                                                  | <i>C2/c</i>                              | <i>P</i> $\bar{1}$                         | <i>P2</i> $_1/c$                         |
| <i>a</i> , Å                                                             | 20.4820(16)                              | 15.0275(6)                                 | 16.3187(6)                               |
| <i>b</i> , Å                                                             | 11.0909(8)                               | 18.8478(7)                                 | 12.9928(5)                               |
| <i>c</i> , Å                                                             | 21.0234(15)                              | 23.1384(9)                                 | 15.8950(6)                               |
| $\alpha$ , град                                                          | 90                                       | 103.2280(10)                               | 90                                       |
| $\beta$ , град                                                           | 116.509(2)                               | 93.7360(10)                                | 116.2740(10)                             |
| $\gamma$ , град                                                          | 90                                       | 109.9580(10)                               | 90                                       |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                                | 4273.7(6)                                | 5922.6(4)                                  | 3022.0(2)                                |
| <i>Z</i>                                                                 | 4                                        | 6                                          | 4                                        |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>                                         | 1.668                                    | 1.897                                      | 2.223                                    |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                                 | 5.893                                    | 6.452                                      | 8.431                                    |
| <i>F</i> (000)                                                           | 2072.0                                   | 3274.0                                     | 1912.0                                   |
| Интервал сканирования, град                                              | 4.292–65.49                              | 3.622–61.114                               | 4.242–55.812                             |
| Тип сканирования                                                         |                                          | $\omega$                                   |                                          |
| Независимых отражений ( <i>N</i> <sub>1</sub> )                          | 7871 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0544) | 36882 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.05323) | 7187 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0574) |
| Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> ) | 7354                                     | 33022                                      | 6719                                     |
| Число уточняемых параметров                                              | 220                                      | 1393                                       | 408                                      |
| GOOF                                                                     | 1.076                                    | 1.088                                      | 1.067                                    |
| <i>R</i> <sub>1</sub> для <i>N</i> <sub>2</sub>                          | 0.0200                                   | 0.0341                                     | 0.0279                                   |
| <i>wR</i> <sub>2</sub> для <i>N</i> <sub>1</sub>                         | 0.0442                                   | 0.0751                                     | 0.0664                                   |
| $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>                | 1.42 / –1.41                             | 1.78 / –1.38                               | 1.23 / –1.76                             |

SHELX-2014 [11] и OLEX2 [12]. Положения атомов H рассчитаны геометрически. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы в I приведены в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2262677, 2262678, 2267423 для Ia, I6 и II соответственно; [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Квантово-химические расчеты** проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программного комплекса ORCA 5.03 [13]. Оптимизацию геометрии комплексов проводили с использованием функционала PBE [14, 15] с дважды расщепленным полноэлектронным базисом def2-SVP [16] и использованием эмпирической поправки к дисперсионным взаимодействиям

D3BJ [17, 18]. Энергию активации рассчитывали с использованием гибридного функционала PBE0 [19] с трижды расщепленным базисом def2-TZVP [16]. Расчет электронной плотности проводили с учетом скалярных релятивистских поправок методом ZORA [20, 21] в полноэлектронном трижды расщепленном базисе, адаптированном для данного метода [22, 23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция  $TrReO(S^tBu)_2$  с избытком суспензии бромид марганца в толуоле при 80°C приводит к образованию нового комплекса  $[TrReO(\mu-S^tBu)]_2(\mu-S_2)$  (I), который может быть отделен хроматографически от непрореагировавшего исходного. Попытки увеличить время реакции или избыток  $MnBr_2$  приводят к образованию ряда неидентифицированных побочных продуктов, затрудняющих выделение комплекса, среди

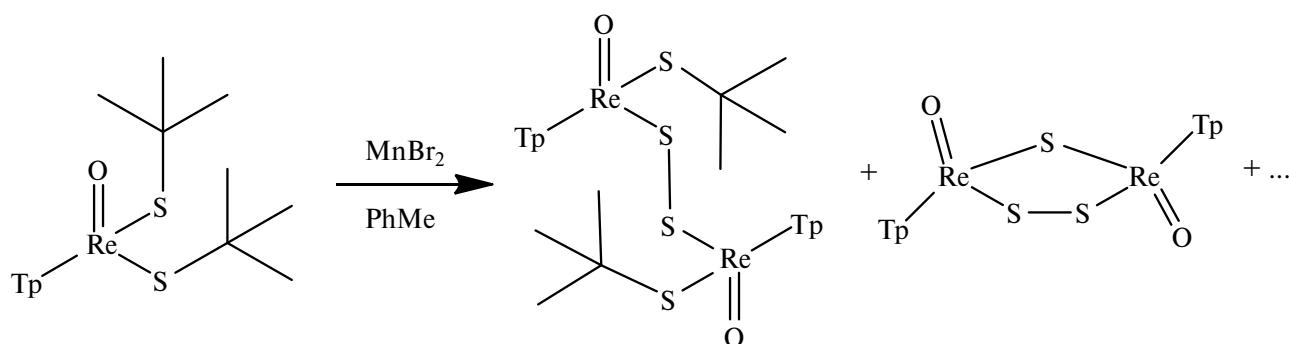


Схема 1.

которых один из продуктов дальнейшего деалкилирования и десульфирования был охарактеризован по данным РСА как  $[\text{TpReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  (II), содержащий сульфидный и дисульфидный мостиковые лиганды. Аналогичная реакция с безводным  $\text{MnCl}_2$  приводит к образованию только незначительных количеств  $\text{TpReOCl}(\text{S}^t\text{Bu})$  [8], идентифицированного с помощью ТСХ в сравнении с эталоном (схема 1).

Комплекс I также может быть получен замещением хлоридного лиганда в  $\text{TpReOCl}(\text{S}^t\text{Bu})$  при действии дисульфид-аниона. Наилучший выход составил только 16% при проведении реакции с избытком  $\text{Na}_2\text{S}_2$  в диметоксиэтаноле. При этом образуется также смесь неидентифицированных не растворимых в толуоле или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  продуктов, кристаллизация которых из диметилформамида с диэтиловым эфиром с добавкой хлорида тетрафенилфосфония позволяет выделить небольшое количество красно-оранжевых кристаллов с параметрами ячейки, близкими к  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{ReS}_4]$  [24]. Проведение реакции с более растворимым  $\text{Li}_2\text{S}_2$  в тетрагидрофуране приводит к быстрому исчезновению исходного комплекса, но I образуется только в следовых количествах по данным ТСХ (схема 2).

ИК-спектр I мало отличается от спектра исходного комплекса  $\text{TpReO}(\text{S}^t\text{Bu})_2$ : появляется слабый пик поглощения на  $917\text{ см}^{-1}$ , а также уменьшается относительная интенсивность ряда полос деформационных колебаний СН (наиболее заметно для частот 1473, 1406, 1159, 1047, 936, 766,  $756\text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, в связи с изменением соотношения количества групп пиразолат: третбутил.

ЯМР спектр на ядрах  $^1\text{H}$  комплекса I содержит девять сигналов пиразольных протонов, что соответствует *трис*(пиразолил)боратному лиганду, координированному к атому рения совместно с тремя различными заместителями, а также синглетный сигнал *трет*-бутильной группы. В отличие от исходного соединения, при комнатной температуре в протонном спектре I отсутствуют признаки динамических процессов.

При кристаллизации I диффузией паров пентана в его раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуются кристаллы двух типов **Ia** и **Ib**, строение которых было определено РСА (рис. 1). Оба кристалла содержат рацемическую смесь хиральных молекул I (два атома рения в димерной молекуле имеют одинаковую хиральность). Кристалл моноклинной

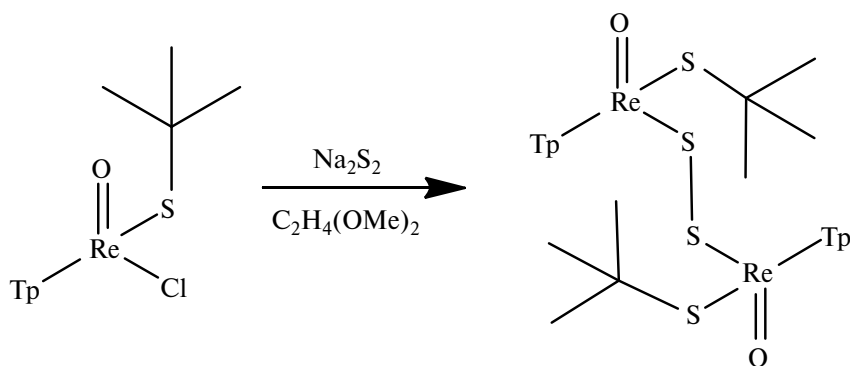
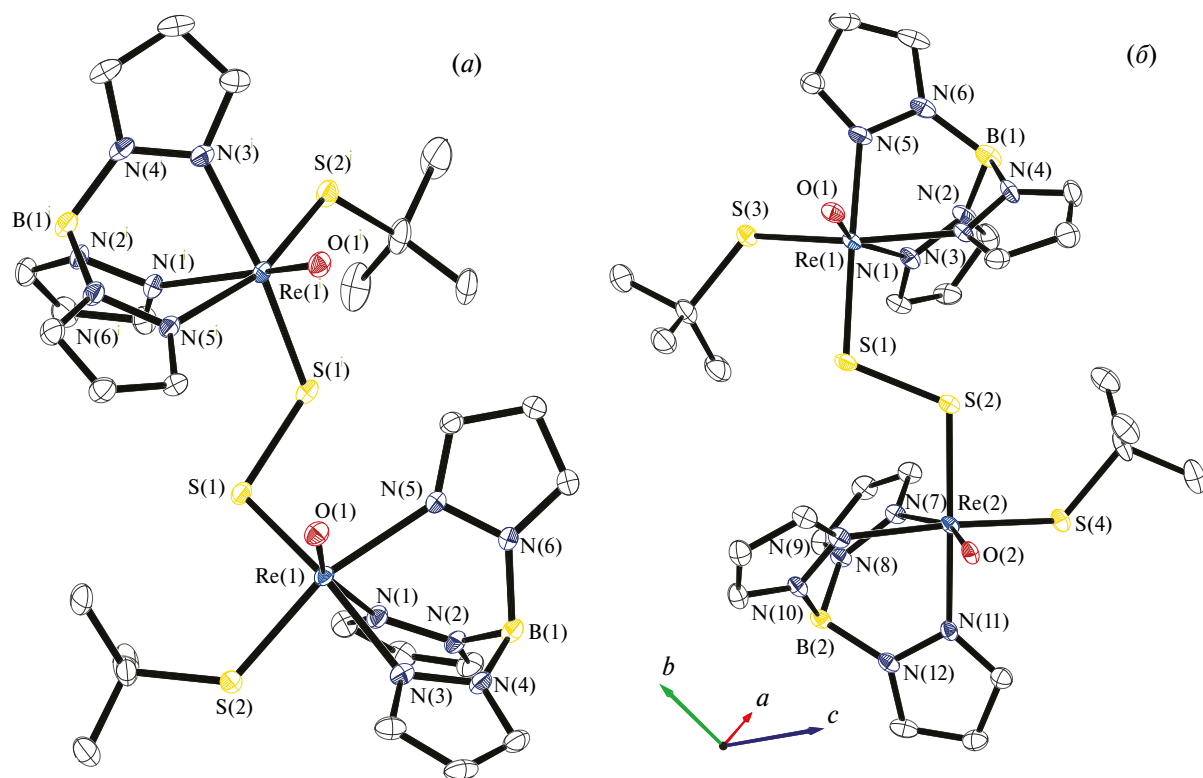
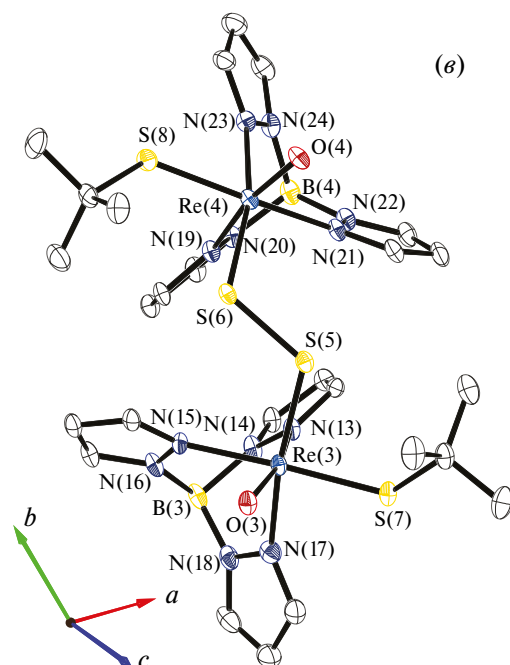


Схема 2.



**Рис. 1.** Молекулярная структура 1a (a), 1b молекула 1 (b) и 1b молекула 2 (c) (независимые молекулы для 1b показаны в отдельных проекциях).





сингонии Ia содержит как молекулу комплекса, лежащую на винтовой оси второго порядка, так и разупорядоченную молекулу  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Кристалл триклинной сингонии содержит три независимых молекулы I, молекулу  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и полость, содержимое которой наилучшим образом уточняется как смесь  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и пентана в соотношении ~2 : 1.

Различные конформации комплекса I, найденные в кристаллах Ia и Ib, показаны на рис. 1 (две из трех молекул в упаковке Ib имеют практически идентичную геометрию), основные геометрические параметры приведены в табл. 2. Интересно, что во всех независимых молекулах структур Ia и Ib наблюдается одна и та же конформация фрагмента  $\text{ReS}_2$ , в которой оба заместителя при атомах серы практически не выходят из плоскости  $\text{ReS}_2$ . Единственным значимым отличием в геометриях наблюдаемых конформеров является изменение диэдрального угла  $\text{ReSSRe}$ . В Ib присутствуют две молекулы с практически плоским фрагментом  $\text{ReSSRe}$  и одна молекула с диэдральным углом  $\text{ReSSRe}$  128.07(6)°. Еще большее отклонение от плоского строения наблюдается в Ia ( $\text{ReSSRe}$  112.98(3)°).

Изменение диэдрального угла  $\text{ReSSRe}$  только в незначительной степени влияет на остальные геометрические параметры, и дальше рас-

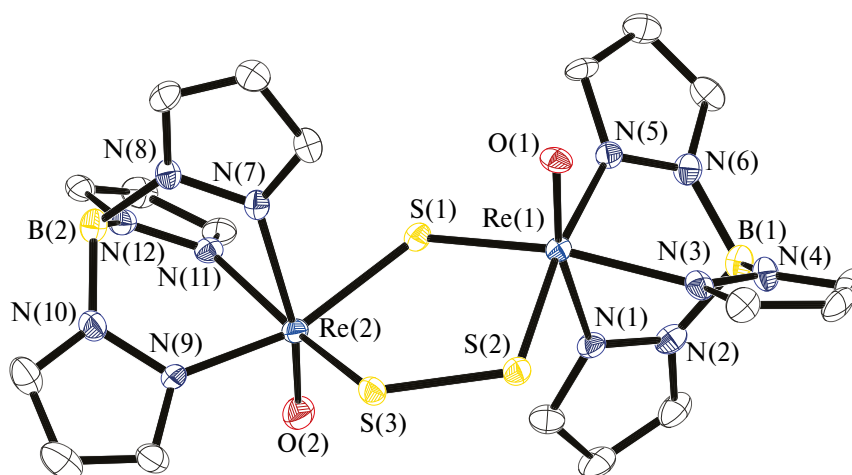
смотрение строения на примере Ia может быть отнесено и к другим конформерам.

Расстояния  $\text{ReN}$  в I заметно неэквивалентны (2.239(2), 2.211(2), 2.157(2) Å для связей в транс-положении к O, *S-трет*-Bu и  $\mu\text{-S}_2$  соответственно), по-видимому, в силу различия транс-влияния трех разных заместителей. Короткое расстояние  $\text{Re-O}$  1.700(2) Å, незначительно удлинено по сравнению с 1.682(4) Å в дитиолатном комплексе  $\text{TrReO}(\text{S}^t\text{Bu})_2$ . Длины связей  $\text{Re-S}$  как с тиолатным (2.2978(5) Å), так и с дисульфидным (2.2788(5) Å) заметно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР) Re и S (2.56 Å) [25], причем для дисульфидного лиганда укорочение даже чуть более заметно. Интересно, что значительное увеличение угла  $\text{CSRe}$  (124.00(8)°) по сравнению с идеальным тетраэдрическим не наблюдается для дисульфидного лиганда  $\text{ReSS}$  (109.89(3)°).

Расчетный поиск конформеров полуэмпирическим методом XTB-GFN2 с последующей оптимизацией геометрии и расчетом энергии методом DFT для комплекса I дает наименьшую энергию для конформера, наблюдаемого в PCA в кристалле Ia. Аналогичный поиск конформеров и расчет энергии для мезоформы (два атома рения имеют различную хиральность) показывают, что ее образование термодинамически менее выгодно на 3.5 ккал/моль.

Таблица 2. Длины связей и углы структуры комплексов и Ia и Ib

| Связь             | Ia              | Ib молекула 1          | Ib молекула 2          | Ib молекула 3          |
|-------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                   | <i>d</i> , Å    |                        |                        |                        |
| Re–O              | 1.700(2)        | 1.694(3)<br>1.704(3)   | 1.693(4)<br>1.700(3)   | 1.688(4)<br>1.692(3)   |
| Re–S <sub>s</sub> | 2.2788(5)       | 2.297(1)<br>2.285(1)   | 2.297(1)<br>2.297(1)   | 2.295(1)<br>2.288(1)   |
| Re–S <sub>R</sub> | 2.2978(5)       | 2.307(1)<br>2.322(1)   | 2.325(1)<br>2.303(1)   | 2.329(1)<br>2.316(1)   |
| Re–N (транс к O)  | 2.239(2)        | 2.253(4)<br>2.238(4)   | 2.255(4)<br>2.253(4)   | 1.692(3)<br>2.264(4)   |
| Re–N (транс к SR) | 2.211(2)        | 2.191(4)<br>2.173(4)   | 2.169(4)<br>2.169(4)   | 2.160(4)<br>2.191(4)   |
| Re–N (транс к SS) | 2.157(2)        | 2.142(4)<br>2.155(4)   | 2.156(4)<br>2.153(4)   | 2.136(4)<br>2.150(4)   |
| S–S               | 2.1023(1)       | 2.109(2)               | 2.112(2)               | 2.101(2)               |
| Угол              | <i>ω</i> , град |                        |                        |                        |
| ReSC              | 124.00(8)       | 123.6(2)<br>120.64(2)  | 125.7(2)<br>121.4(2)   | 120.3(2)<br>119.0(2)   |
| ReSS              | 109.89(3)       | 109.03(6)<br>112.36(6) | 114.47(6)<br>116.19(6) | 110.78(6)<br>111.34(6) |
| ReSSRe            | 112.98(3)       | 172.43(4)              | 128.07(6)              | 172.47(5)              |



**Рис. 2.** Молекулярная структура II (сольватная молекула хлористого метилена не показана). Избранные длины связей: Re(1)—O(1) 1.702(4), Re(2)—O(2) 1.687(4), Re(1)—S(1) 2.320(1), Re(2)—S(1) 2.335(1), Re(1)—S(2) 2.237(2), Re(2)—S(3) 2.251(2), Re(1)—N(1) 2.251(5), Re(1)—N(3) 2.138(5), Re(1)—N(5) 2.165(5), Re(2)—N(7) 2.270(5), Re(2)—N(9) 2.106(5), Re(2)—N(11) 2.176(5), S(2)—S(3) 2.122(2) Å и валентные углы: Re(1) S(1) Re(2) 119.84(6)°, S(3) S(2) Re(1) 113.75(7)°, S(2) S(3) Re(2) 113.74(8)°.

Строение комплекса II было также определено РСА (рис. 2). Два фрагмента  $\text{TrReO}$  соединены в нем сульфидным и дисульфидным мостиковыми лигандами, при этом цикл  $\text{Re}_2\text{S}_3$  оказывается практически плоским (отклонение атомов серы дисульфидного моста от плоскости 0.18 Å). Связи Re—S с дисульфидным лигандом (2.237(2), 2.251(2) Å) укорочены даже сильнее чем в тиолат дисульфидном комплексе, тогда как связи с сульфидным мостом укорочены меньше (2.320(1), 2.335(1) Å), по-видимому, в связи с тем, что только одна неподеленная пара серы участвует в дополнительном  $\pi$ -связывании с атомами рения. Аналогичное распределение расстояний металл — сера наблюдалось в циклах  $\text{Re}_2\text{S}_3$  цепочечного четырехядерного комплекса  $\text{Re(V)}[\text{NEt}_4]_2[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2\text{S}_2)_2\text{Re}_4(\text{S})_4(\mu\text{-S})_4(\mu\text{-S}_2)_2]$  [26]. Для аналогичного II по строению комплекса молибдена(V)  $[\text{Tr}^{\text{IPr}}\text{MoO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  [27] больший электронный дефицит приводит к заметному увеличению угла  $\text{MoSMo}$  (136.5°), а связи с сульфидным мостом (2.28 Å) оказываются короче, чем с дисульфидным (2.33 Å).

Таким образом, была показана возможность получения дисульфидного *трис*(пиразолил)боратного комплекса рения(V) с тиолатными лигандами как при деалкилировании третбултиолатной группы, так и в реакции замещения хлоридного лиганда на дисульфид анион.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-73-10206).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 943.
2. Lail M., Pittard K. A., Gunnoe T. B. // Adv. Organomet. Chem. 2008. V. 56. P. 95.
3. Tisato F., Bolzati C., Duatti A. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 10. P. 2042.
4. Doonan C. J., Nielsen D. J., Smith P. D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 305.
5. McWhinnie S. L. W., Jones C. J., McCleverty J. A. et al. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 3743.
6. Wei L.-P., Ren Z.-G., Zhu L.-W. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4493.
7. Y. Arikawa, Y. Otsubo, T. Nakayama et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 45.
8. Скабицкий И. В., Сахаров С. Г., Пасынский А. А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 451.
9. SADABS (version 2008/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
10. Sheldrick G. M. TWINABS (version 2012/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
11. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
12. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. //

- J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
13. Neese F. The ORCA Program System. Wiley Interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V. 2. P. 73.
14. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
15. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396 (Errata).
16. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
17. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
19. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
20. van Lenthe E., Baerend E. J., Snijders J. B. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4597.
21. van Wüllen C. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 392.
22. Rolfes J. D., Neese F., Pantazis D. A. // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. P. 1842.
23. Pantazis D. A., Chen X. Y., Landis C. R. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
24. Diemann E., Muller A. // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. P. 1287.
25. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
26. Goodman J. T., Rauchfuss T. B. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5040.
27. Gourlay C., Taylor M. K., Smith P. D. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 1126.

## Rhenium(V) Tris(pyrazolyl)borate Thiolate Complex with the Disulfide Bridging Ligand: Synthesis and Structure

I. V. Skabitskii<sup>1</sup>, \* and S. S. Shapovalov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: skabitskiy@gmail.com

The reaction of  $\text{TpReOCl}(\text{S}^t\text{Bu})$  ( $\text{Tp}$  = tris(pyrazolyl)borate anion) with sodium disulfide in dimethoxyethane affords the new binuclear rhenium complex  $[\text{TpReO}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})]_2(\mu\text{-S}_2)$  (I). Complex I can also be synthesized by the reaction of  $\text{TpReO}(\text{S}^t\text{Bu})_2$  with a suspension of manganese(II) bromide in toluene accompanied by the dealkylation of one of the ligands to form one more new complex  $[\text{TpReO}]_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S})$  (II) containing the bridging sulfide and disulfide ligands. The structures of two crystalline solvates of complex I with dichloromethane containing the molecules with different conformations of the  $\text{Re}_2\text{S}_2$  fragment (Ia and Ib) and complex II are studied by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2262677, 2262678, and 2267423 for Ia, Ib, and II, respectively).

**Keywords:** rhenium complexes, thiolate complexes, disulfide ligand, tris(pyrazolyl)borate

## REFERENCES

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 943.
2. Lail M., Pittard K. A., Gunnoe T. B. // Adv. Organomet. Chem. 2008. V. 56. P. 95.
3. Tisato F., Bolzati C., Duatti A. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 10. P. 2042.
4. Doonan C. J., Nielsen D. J., Smith P. D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 305.
5. McWhinnie S. L. W., Jones C. J., McCleverty J. A. et al. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 3743.
6. Wei L.-P., Ren Z.-G., Zhu L.-W. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4493.
7. Y. Arikawa, Y. Otsubo, T. Nakayama et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 45.
8. Skabitskii I. V., Sakharov S. G., Pasyanskii A. A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 539.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080086>
9. SADABS (version 2008/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
10. Sheldrick G. M. TWINABS (version 2012/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
11. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
12. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
13. Neese F. The ORCA Program System. Wiley Interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V. 2. P. 73.
14. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
15. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396 (Errata).
16. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
17. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
19. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110.

- P. 6158.
20. *van Lenthe E., Baerend E.J., Snijders J. B.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4597.
21. *van Wüllen C.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 392.
22. *Rolfes J. D., Neese F., Pantazis D. A.* // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. P. 1842.
23. *Pantazis D. A., Chen X. Y., Landis C. R. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
24. *Diemann E., Muller A.* // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. P. 1287.
25. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
26. *Goodman J. T., Rauchfuss T. B.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5040.
27. *Gourlay C., Taylor M. K., Smith P. D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 1126.