



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 3, 2024

3D-координационные полимеры с N-гетероциклическими Ga(I)-фрагментами <i>Т. С. Копцева, Е. В. Баранов, И. Л. Федюшкин</i>	149
Синтез и строение алкоксидных комплексов калия, иттербия(II) и самария(III), содержащих трис-((2-диметиламинометил)-фенил)метоксидный лиганд <i>А. Н. Селихов, Г. Р. Тараненко, Ю. В. Нелюбина, А. А. Трифонов</i>	163
Реакции диоксида углерода, связанного дииминовым гидридом алюминия с боран-диметилсульфидом и аммиаком <i>М. В. Москалев, А. А. Скатова, А. А. Базанов, Е. В. Баранов, И. Л. Федюшкин</i>	174
Лантанидные комплексы родственных клик-триподальных 1,2,3-триазолсодержащих лигандов на $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ -платформе. N_2 - и N_3 -координация триазольных фрагментов <i>А. Г. Матвеева, М. П. Пасечник, Р. Р. Айсин, О. В. Быховская, С. В. Матвеев, Т. В. Баулина, И. Ю. Кудрявцев, А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. К. Брель</i>	187
Синтез нового комплекса кобальта с дигидроксикумарином и исследование кинетики его редокс-активируемой диссоциации <i>К. А. Спиридонов, И. А. Никовский, Е. П. Антошкина, Е. А. Хакина, Ю. В. Нелюбина</i>	200
Моноядерные координационные соединения никеля(II) и меди(II) с лигандами на основе S-метилизотиосемикарбазонов ацетил(бензоил)ацетона и 8-хинолинальдегида. Синтез и кристаллическая структура <i>М. А. Коку, П. Н. Боурош, В. Х. Кравцов, О. С. Данилеску, И. И. Булхак</i>	209

3D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ GA(I)-ФРАГМЕНТАМИ

© 2024 г. Т. С. Копцева¹, Е. В. Баранов¹, И. Л. Федюшкин^{1,*}

¹Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 04.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.23 г.

Реакции биметаллического аценафтен-1,2-дииминового комплекса $[(Dpp-bian)GaCr(CO)_5]_2[Na(Thf)_2]_2$ (I) ($Dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен$) с 4,4'-бипиридином (4,4'-*Bipy*) и 1,3-*bis*(4-пиридил)пропаном (*Bpp*) в ТГФ протекают с образованием 3D-координационных полимеров $[(Dpp-bian)GaCr(CO)_5]\{Na(4,4'-Bipy)_3\}_n$ (II) и $[(Dpp-bian)GaCr(CO)_5]_2Na(Et_2O)(Bpp)_{1,5}]_n$ (III) соответственно. Соединения II и III охарактеризованы элементным анализом, ЯМР и ИК-спектроскопией. Молекулярная структура II установлена методом РСА (CCDC № 2278024).

Ключевые слова: галлий, хром, координационные полимеры, редокс-активные лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X24030013 EDN: NSUOVP

Низковалентные производные *p*-элементов являются одним из актуальных направлений современной металлоорганической химии. Их реакционная способность подобна производным поздних переходных металлов, что делает их подходящими катализаторами для различных процессов [1–3]. Обычно стабилизация низковалентного состояния элемента достигается использованием объемных лигандов. В частности, для атома галлия это могут быть β-дикетиминатные [4], гуанидинатные [5–7] и диазидиновые [8–11] лиганды. К настоящему моменту химия производных, содержащих свободный центр Ga(I), изучена довольно широко [3] и демонстрирует разнообразную реакционную способность, включающую реакции окислительного присоединения [12–14], разрыва кратных связей [15], последовательного окисления и разрыва связей C–H [16] и многие другие. Галлаимидазолы [LGa:] также являются универсальными лигандами в координационной химии переходных металлов, чаще всего выступая в качестве оснований Льюиса [17–19]. Однако химия соединений, сочетающих переходный и непереходный центры, изучена менее обширно [20]. Нами были получены комплексы некоторых переходных металлов, содержащие как нейтральный, так и анионный аценафтендииминового галлаимидазольный лиганд $[(Dpp-bian)Ga:]$ [21–23].

Изучение реакционной способности некоторых из них показывает, что реакции протекают предпочтительно по галлиленовому фрагменту, в некоторых случаях с одновременным участием как металла, так и аценафтендииминового лиганда [24], что подобно широко изученному нами дигаллиевому производному $[(Dpp-bian)Ga-Ga(Dpp-bian)]$ [25]. Ранее биметаллические производные $[(Dpp-bian)M-M(Dpp-bian)]$ ($M = Al, Ga$), обладая богатой реакционной способностью [25–29], вдохновили нас на создание координационных полимеров, обладающих аналогичными нетривиальными свойствами. Так, нами были получены 1D-цепи $[(Dpp-bian)Ga-Ga(Dpp-bian)(\mu_2-Bpp)]_n$ [30] и $[(Dpp-bian)Ga-Zn(Dpp-bian)(\mu_2-Bpp)]_n$ [31]. Однако заполненная координационная сфера металла в них препятствует возможности протекания реакций циклоприсоединения, оставляя лишь один реакционный центр, а именно, связь металл–металл. Продолжая наши исследования по получению МОКП, содержащих высокорекционноспособный низковалентный центр Ga(I), нами был использован комплекс $[(Dpp-bian)GaCr(CO)_5]_2[Na(Thf)_2]_2$ (I). Мы провели реакции соединения I с 4,4'-бипиридином (4,4'-*Bipy*) и 1,3-*bis*(4-пиридил)пропаном (*Bpp*). Продукты этих реакций обсуждаются в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I—III чувствительны к кислороду и влаге, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка или в атмосфере азота (Glovebox M. Braun). Толуол, тетрагидрофуран (ТГФ) и диэтиловый эфир (Aldrich) сушили и хранили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. Дейтерированный тетрагидрофуран (Aldrich) сушили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме в ампулы (для регистрации спектров ЯМР), содержащие образцы исследуемых соединений. Соединение [(Dpp-bian)GaCr(CO)₅]₂[Na(Thf)₂]₂ [22] получали по известной методике.

ИК-спектры получали на спектрометре ФСМ-1201 в области 3998—449 см⁻¹ (образцы в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре BrukerAvance III (400 МГц). Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Vario EL Cube, термогравиметрический анализ — на METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ при 40—500 °С в токе азота, скорость потока — 50 мл/мин, скорость нагрева — 5 К/мин.

Синтез [(Dpp-bian)GaCr(CO)₅]₂[Na(4,4'-Bipy)]₂ (II). К раствору соединения I (0.25 г, 0.13 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавляли 4,4'-бипиридин (0.12 г, 0.8 ммоль). Смесь нагревали 20 мин при 80 °С. После охлаждения до комнатной температуры из реакционной смеси удаляли почти весь ТГФ и добавляли толуол, получив смесь растворителей в соотношении 1 : 5. Запаянную ампулу выдерживали 12 ч при 25 °С. Выпавшие зеленые кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали холодным толуолом и высушивали в вакууме. Выход II — 0.21 г (62%).

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц; C₄D₈O; 298 К; δ, м.д.; J, Гц): 8.69 (д., 12H, J = 6.3, Bipy), 7.67 (д., 12H, J = 6.0, Bipy), 7.23—7.18 (м., 2H, толуол), 7.17—7.11 (м., 6H, Ar), 7.11—7.06 (м., 3H, толуол), 6.84 (д., 2H, J = 7.0, Ar), 6.70 (д., 1H, J = 7.0, Ar), 6.68 (д., 1H, J = 7.0, Ar), 5.46 (д., 2H, J = 6.8, Ar), 3.84 (септ., 4H, J = 6.8, CH-*i*-Pr), 3.64 (м., 2H, ТГФ), 2.32 (с., 3H, толуол), 1.79 (м., 2H, ТГФ), 1.32 (д., 12H, J = 7.0, CH₃-*i*-Pr), 1.07 (д., 12H, J = 7.0, CH₃-*i*-Pr).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2020 с, 1933 с, 1893 с, 1614 сл, 1597 с, 1522 сл, 1513 ср, 1487 сл, 1434 ср,

1407 ср, 1354 с, 1318 сл, 1256 ср, 1216 с, 1179 ср, 1139 сл, 1109 сл, 1067 ср, 1043 сл, 995 с, 962 сл, 928 с, 900 с, 849 ср, 808 с, 762 с, 730 ср, 680 с, 666 с, 646 сл, 623 сл, 612 с, 571 ср, 504 ср, 491 сл.

Найдено, %: C 68.48; H 5.35; N 8.30.
Для C_{76.50}H₇₂N₈O_{5.50}NaCrGa
вычислено, %: C 68.50; H 5.38; N 8.30.

Кристаллы соединения II, пригодные для РСА, получили из смеси растворителей ТГФ — толуол (1 : 5).

Синтез [(Dpp-bian)GaCr(CO)₄Na(Et₂O)(Vpp)_{1.5}]_n (III). К раствору соединения I (0.25 г, 0.13 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавляли 1,3-бис(4-пиридил)пропан (0.07 г, 0.4 ммоль). Смесь нагревали 20 мин при 80 °С. После охлаждения до комнатной температуры из реакционной смеси удаляли почти весь ТГФ и добавляли диэтиловый эфир, получив смесь растворителей в соотношении 1 : 5. Запаянную ампулу нагревали в течение 2 ч при 80 °С. Выпавшие зеленые кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали холодным эфиром и высушивали в вакууме. Выход III — 0.17 г (61%).

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц; C₄D₈O; 298 К; δ, м.д.; J, Гц): 8.44 (д., 12H, J = 6.0, Vpp), 7.17—7.06 (м., 24H, Vpp + Ar), 6.83 (д., 4H, J = 7.0, Ar), 6.69 (д., 2H, J = 6.8, Ar), 6.67 (д., 2H, J = 7.0, Ar), 5.75 (д., 4H, J = 6.8, Ar), 3.83 (септ., 8H, J = 6.8, CH-*i*-Pr), 3.40 (кв., 8H, J = 7.0, Et₂O), 2.66 (т., 8H, J = 7.5, Vpp), 1.99 (п., 6H, J = 7.7, Vpp), 1.31 (д., 24H, J = 7.0, CH₃-*i*-Pr), 1.13 (т., 13H, J = 6.8, Et₂O), 1.07 (д., 24H, J = 7.0, CH₃-*i*-Pr).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2022 с, 1897 с, 1607 ср, 1559 сл, 1507 сл, 1434 сл, 1351 ср, 1322 сл, 1255 сл, 1220 сл, 1177 сл, 1096 ср, 1071 сл, 1058 сл, 1001 ср, 927 ср, 897 ср, 837 сл, 806 с, 763 с, 681 с, 668 с, 620 сл, 607 сл, 605 сл, 568 сл, 509 ср, 494 сл.

Найдено, %: C 67.49; H 6.34; N 6.19.
Для C₁₂₇H₁₄₃N₁₀O₁₀Na₂Cr₂Ga₂
вычислено, %: C 67.52; H 6.38; N 6.20.

РСА II проведен на автоматическом монокристалльном дифрактометре Agilent Xcalibur E (ω-сканирование, MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, T = 100(2) К). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки, а также интегрирование отражений произведены с помощью программы CrysAlisPro [32]. Структура

решена прямыми методами по алгоритму “dual-space” в программе SHELXT [33] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2_{hkl} с использованием программного пакета SHELXTL [34, 35] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными тепловыми параметрами ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для остальных групп). Для эмпирического учета поглощения использовался

алгоритм SCALE3 ABSPACK [36]. В кристалле II найдены в общих положениях сольватные молекулы толуола и разупорядоченные по двум позициям сольватные молекулы ТГФ в соотношении 0.5 : 0.5 : 1 к комплексу $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_3\}\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})_3\}$. Топологический анализ структур координационных полимеров проведен с помощью сайта topcryst.com [37]. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{76.50}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_{5.50}\text{NaCrGa}$
M	1336.13
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	Pc
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	0.71073
a , Å	23.8896(19)
b , Å	12.2089(7)
c , Å	23.806(2)
α , град	90
β , град	90.800(9)
γ , град	90
V , Å ³	6942.7(9)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1.278
m , мм ⁻¹	0.608
$F(000)$	2788
Размер кристалла, мм	$0.56 \times 0.36 \times 0.11$
Область измерений по θ , град	1.873–25.027
Индексы областей	$-28 \leq h \leq 26$, $-14 \leq k \leq 13$, $-28 \leq l \leq 28$
Измеренных отражений	53304
Независимых отражений (R_{int})	22708 (0.1211)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	14246
Поправка на поглощение (макс/мин)	0.940 / 0.779
Данные/ограничения/параметры	22708 / 1339 / 1614
GOOF	1.050
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.1176, 0.2461
R_1, wR_2 (по всем отражениям)	0.1750, 0.2878
Абсолютный структурный параметр	0.358(17)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e} \text{ \AA}^{-3}$	2.947 / -1.026

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и углы (град) в соединении II

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Ga(1)—N(1)	1.84(2)	Ga(2)—N(3)	1.88(2)
Ga(1)—N(2)	1.90(2)	Ga(2)—N(4)	1.91(2)
Ga(1)—Cr(1)	2.393(5)	Ga(2)—Cr(2)	2.412(5)
N(1)—C(1)	1.38(4)	N(3)—C(42)	1.38(3)
N(2)—C(2)	1.36(3)	N(4)—C(43)	1.34(3)
C(1)—C(2)	1.43(4)	C(42)—C(43)	1.35(4)
Cr(1)—C ^{C=O}	1.77(3)—1.91(3)	Cr(2)—C(C=O)	1.80(3)—1.95(4)
Na(1)—N(5)	2.39(3)	Na(2)—N(6)	2.48(3)
Na(1)—N(7)	2.41(2)	Na(2)—N(11)	2.44(2)
Na(1)—N(8A)	2.446(17)	Na(2)—N(13)	2.61(2)
Na(1)—N(9)	2.57(2)	Na(2)—N(14A)	2.56(3)
Na(1)—N(10A)	2.58(2)	Na(2)—N(15)	2.42(2)
Na(1)—N(12A)	2.51(3)	Na(2)—N(16A)	2.50(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(1)Ga(1)N(2)	88.1(10)	N(3)Ga(2)N(4)	86.1(13)
C(37)Cr(1)Ga(1)	174.5(8)	C(78)Cr(2)Ga(2)	177.4(10)
C(38)Cr(1)C(40)	175.1(13)	C(79)Cr(2)C(81)	175.7(12)
C(39)Cr(1)C(41)	165.6(13)	C(80)Cr(2)C(82)	168.7(15)
C(37)Cr(1)C(38)	97.7(12)	C(78)Cr(2)C(79)	93.1(12)
C(37)Cr(1)C(39)	97.9(13)	C(78)Cr(2)C(80)	94.0(14)
C(37)Cr(1)C(40)	84.6(11)	C(78)Cr(2)C(81)	91.2(12)
C(37)Cr(1)C(41)	95.6(12)	C(78)Cr(2)C(82)	96.3(15)
Ga(1)Cr(1)C(38)	87.7(9)	Ga(2)Cr(2)C(79)	89.1(9)
Ga(1)Cr(1)C(39)	81.3(10)	Ga(2)Cr(2)C(80)	84.7(10)
Ga(1)Cr(1)C(40)	90.0(8)	Ga(2)Cr(2)C(81)	86.6(8)
Ga(1)Cr(1)C(41)	85.7(8)	Ga(2)Cr(2)C(82)	85.2(12)
C(38)Cr(1)C(39)	87.1(14)	C(79)Cr(2)C(80)	87.7(15)
C(39)Cr(1)C(40)	96.9(13)	C(80)Cr(2)C(81)	92.4(14)
C(40)Cr(1)C(41)	89.4(13)	C(81)Cr(2)C(82)	91.9(16)
C(41)Cr(1)C(38)	86.1(13)	C(82)Cr(2)C(79)	87.2(16)
N(5)a(1)N(12A)	177.0(7)	N(6)Na(2)N(11)	178.0(9)
N(7)Na(1)N(8A)	178.4(14)	N(13)Na(2)N(14A)	175.7(11)
N(9)Na(1)N(10A)	176.0(7)	N(15)Na(2)N(16A)	177.7(10)
N(5)Na(1)N(7)	88.9(12)	N(6)Na(2)N(13)	93.0(9)
N(5)Na(1)N(8A)	89.5(9)	N(6)Na(2)N(14A)	91.0(9)
N(5)Na(1)N(9)	87.8(10)	N(6)Na(2)N(15)	88.8(9)
N(5)Na(1)N(10A)	93.1(10)	N(6)Na(2)N(16A)	89.4(9)
N(12A)Na(1)N(7)	88.1(12)	N(11)Na(2)N(13)	85.2(8)
N(12A)Na(1)N(8A)	93.5(9)	N(11)Na(2)N(14A)	90.8(9)

Таблица 2. Окончание

Угол	ω , град	Угол	ω , град
N(12A)Na(1)N(9)	92.5(10)	N(11)Na(2)N(15)	92.2(9)
N(12A)Na(1)N(10A)	86.8(9)	N(11)Na(2)N(16A)	89.5(8)
N(7)Na(1)N(9)	91.5(10)	N(13)Na(2)N(16A)	89.9(8)
N(8A)Na(1)N(9)	88.4(9)	N(16A)Na(2)N(14A)	88.6(9)
N(7)Na(1)N(10A)	92.4(10)	N(14A)Na(2)N(15)	89.9(10)
N(8A)Na(1)N(10A)	87.8(9)	N(15)Na(2)N(13)	91.7(9)

Структура II зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2278024; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция комплекса $[(Dpp-bian)GaCr(CO)_5]_2[Na(Thf)_2]_2$ (I) с шестью мольными эквивалентами 4,4'-бипиридина в тетрагидрофу-

ране приводит к образованию трехмерного координационного полимера $[\{(Dpp-bian)GaCr(CO)_5\}\{Na(4,4'-Bipy)_3\}]_n$ (II) (схема 1). Продукт реакции выделен в виде зеленых кристаллов из смеси растворителей ТГФ — толуол с выходом 62%. Образование 3D-цепи II происходит посредством координации нейтральных молекул Bipy катионами натрия, при этом свободные анионы $\{(Dpp-bian)GaCr(CO)_5\}$ расположены внутри ячеек МОКП.

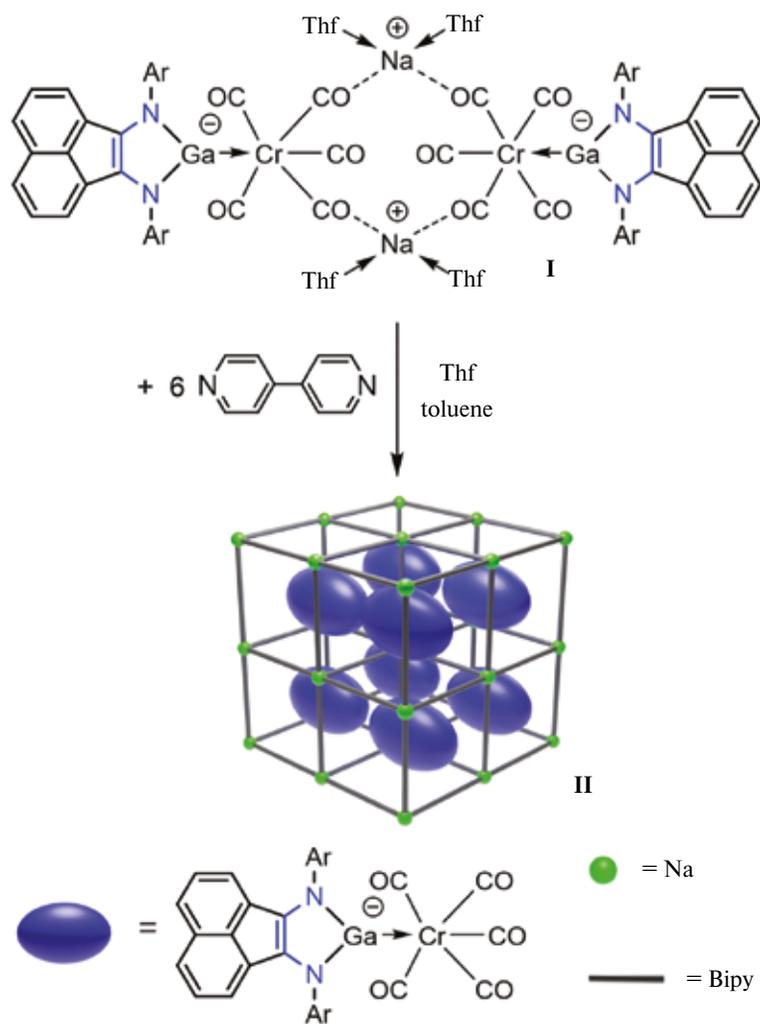


Схема 1.

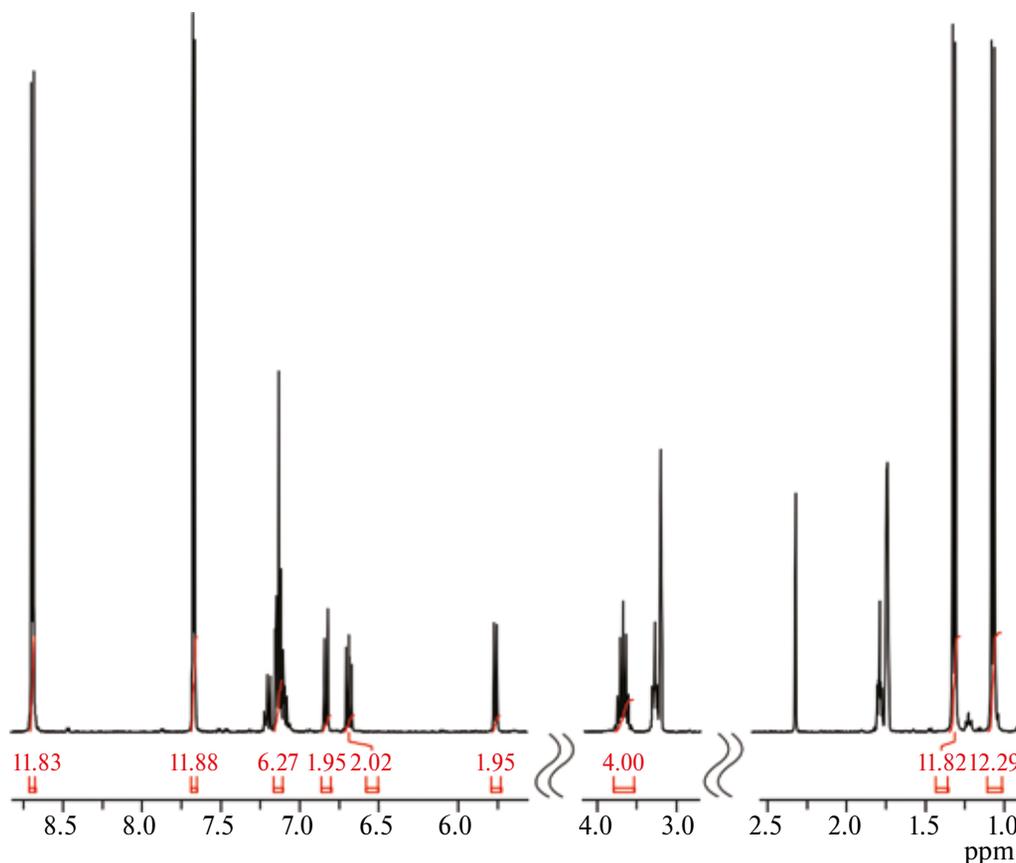


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H соединения II (400 МГц, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 298 К).

В ИК-спектре соединения II наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1893, 1933 и 2020 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связи С—О в карбонилах металлов. В растворе продукт II, по-видимому, диссоциирует на “мономерные” частицы, что позволяет регистрировать спектр ЯМР ^1H (рис. 1). Соотношение Dpp-bian и Виру, наблюдаемое в спектре ЯМР ^1H , составляет 1 : 3. Набор сигналов Dpp-bian соответствует симметричному лиганду: сигналы метиновых и метильных протонов изопропильных групп 2.6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ заместителей (CH : септет, d 3.84 (4H) м.д.; CH_3 : дублеты d 1.32 (12H) и 1.07 (12H) м.д.). Ароматические протоны проявляются в диапазоне d 7.17—5.70 (12H) м.д. Дублеты при d 8.69 (12H) и 7.67 (12H) м.д. относятся к нейтральным 4,4'-Виру-лигандам. Присутствие молекул толуола и ТГФ в кристаллической решетке II также подтверждается данными спектроскопии ЯМР.

Для комплекса II был выполнен термогравиметрический анализ (рис. 2). Согласно данным ТГА наблюдается три стадии тепловых процессов до полного разложения соединения. Первый

этап (194—208°C, V_{max} при 198°C) демонстрирует высвобождение тетрагидрофурана, содержащегося в кристаллической ячейке. Вторая стадия (208—306°C, V_{max} при 282°C) показывает выделение толуола, СО и 4,4'-Виру. Дальнейшее нагревание (306—413°C, V_{max} при 352°C) приводит к разложению оставшегося комплекса и образованию аморфных продуктов. Количественно оце-

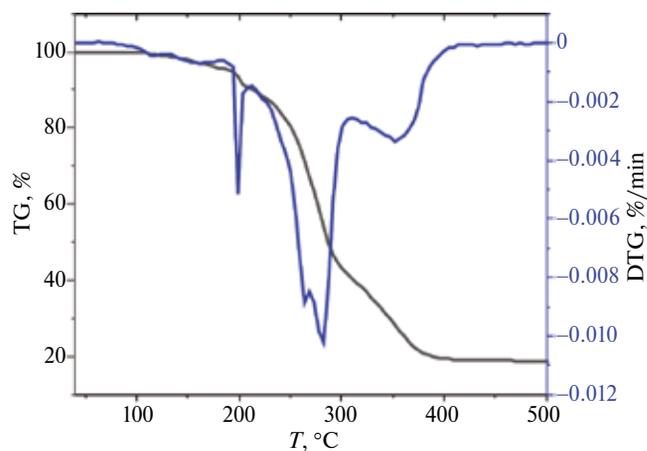


Рис. 2. Термогравиметрический анализ II.

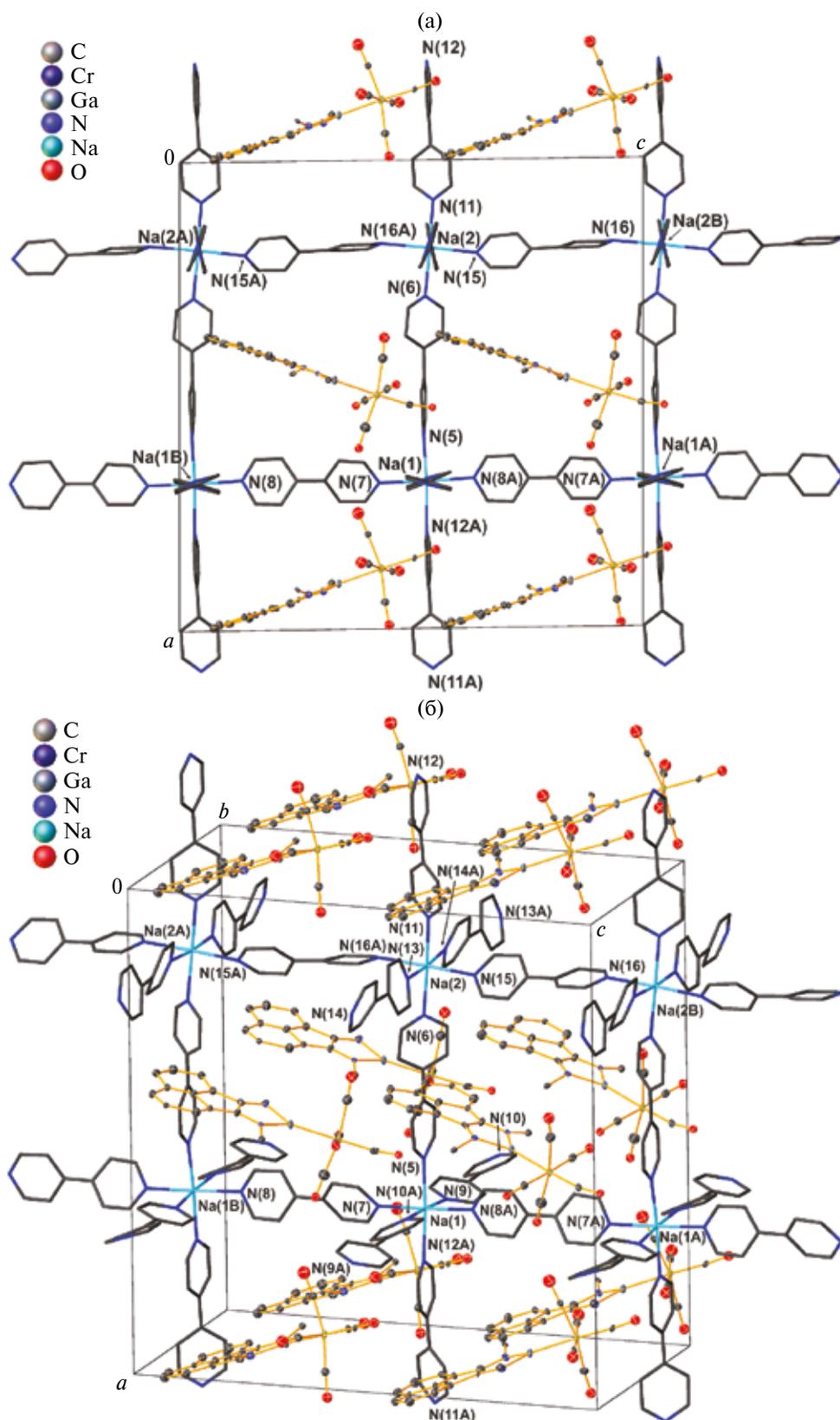


Рис. 3. Фрагменты кристаллической упаковки II: вдоль кристаллографической оси *b* (а); общий вид (б). Тепловые эллипсоиды атомов анионных комплексов Ga—Cr приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, Ag-заместители и сольватные молекулы толуола с ТГФ не показаны. Индексом А обозначены симметрично-эквивалентные атомы.

нить потери массы на каждой из стадий трудно, поскольку они накладываются друг на друга.

По данным РСА, в кристаллическом состоянии соединение II представляет собой координационный полимер, состоящий из катионного натрий-бипиридинового 3D-каркаса $\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})\}_n^+$, в полостях которого расположены молекулы гетеробиметаллического аниона $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5\}^-$, а также молекулы растворителей — толуола и тетрагидрофурана (рис. 3). Асимметричная часть ячейки II содержит дикатионный фрагмент $\text{Na}_2(4,4'\text{-Bipy})_6^{2+}$ с атомами $\text{Na}(1,2)\text{N}(5-16)$, две анионные молекулы $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5\}^-$ и по одной молекуле толуола с ТГФ (см. рис. 3, б). Полимерный каркас $\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})\}_n^+$ имеет топологию примитивной кубической решетки **pcu**.

Структуры двух симметрично-независимых анионов $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5\}^-$ идентичны (рис. 4). Анализ длин связей в металлоцикле комплекса II указывает на дианионное состояние лиганда *Dpp-bian* в нем: $\text{N}(1)-\text{C}(1)$, $\text{N}(3)-\text{C}(42)$ (1.38(4), 1.38(3) Å) и $\text{N}(2)-\text{C}(2)$, $\text{N}(4)-\text{C}(43)$ (1.36(3), 1.34(3) Å). Связи Ga—Cr в комплексе II (2.393(5), 2.412(5) Å) близки к таковой в исходном соединении I (2.4219(3) Å) [22].

Рассчитанный с помощью программы Platon [38] доступный для растворителя объем равен 783 Å³, что составляет 11.3% объема элементарной ячейки, в которой содержится 1 молекула ТГФ и 1 молекула толуола (рис. 5).

Использование лиганда *Vpp* в реакции с комплексом I приводит к образованию трехмерного координационного полимера $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{Vpp})_{1.5}]_n$ (III) иного строения (схема 2). Сборка 3D-каркаса соединения III, как и в случае производного II, происходит за счет катионов натрия. При этом анион $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\}^-$ остается связанным с атомом натрия через одну группу CO, образуя контактную ионную пару. Продукт реакции выделен в виде зеленых кристаллов из смеси растворителей ТГФ — диэтиловый эфир (1 : 5) с выходом 61%.

В ИК-спектре соединения III наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связи C—O при 1897 и 2022 см⁻¹. Спектр ЯМР ¹H соединения III (рис. 6) содержит сигналы протонов метильных групп 2,6-*iPr*₂-C₆H₃-заместителей (дублеты δ 1.08 (24H) и 1.31 (24H) м.д.), а также септет ме-

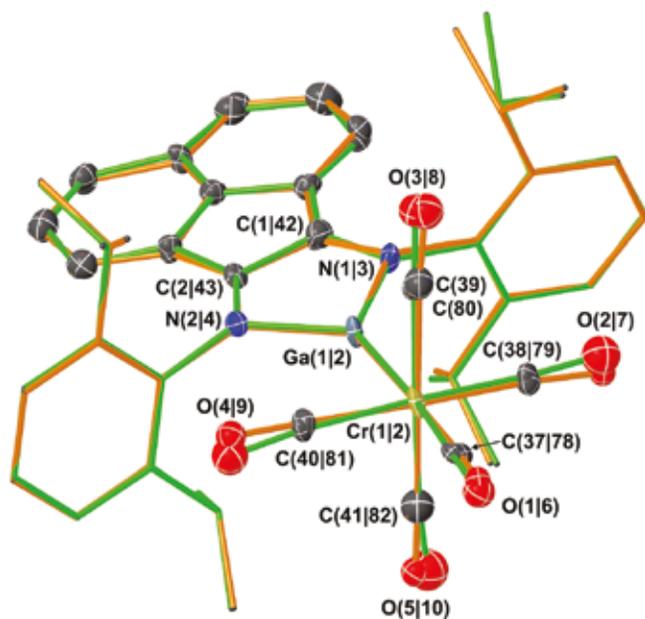


Рис. 4. Суперпозиция двух независимых молекул ионного комплекса $(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5$ в II. Представлены тепловые эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Через символ “|” приведена нумерация для первой и второй молекул $(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5$ (с зелеными и коричневыми связями) соответственно.

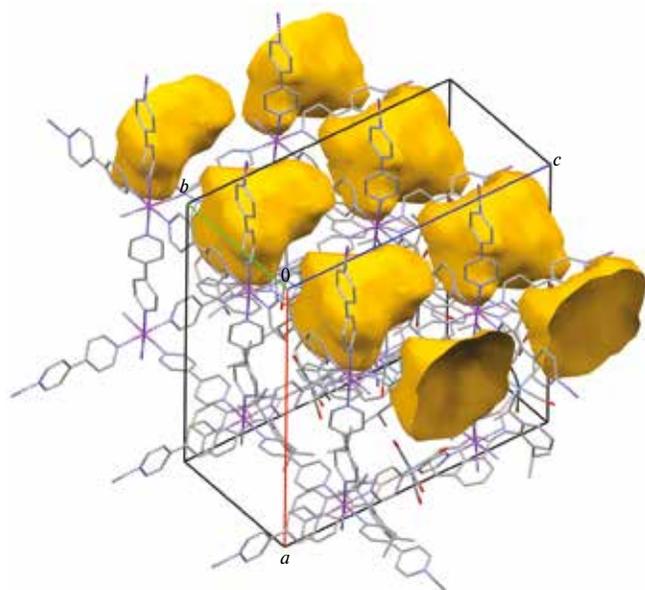


Рис. 5. Визуализация пустот в кристалле II с использованием программы Mercury [39].

тиновых протонов (δ 3.83 (8H) м.д.) этих заместителей. Ароматические протоны проявляются в виде четырех дублетов в диапазоне δ 5.72—6.85 (12H) м.д. и мультиплета δ 7.06—7.17 (24H) м.д., включающего протоны (12H) 1,3-*bis*(4-пи-

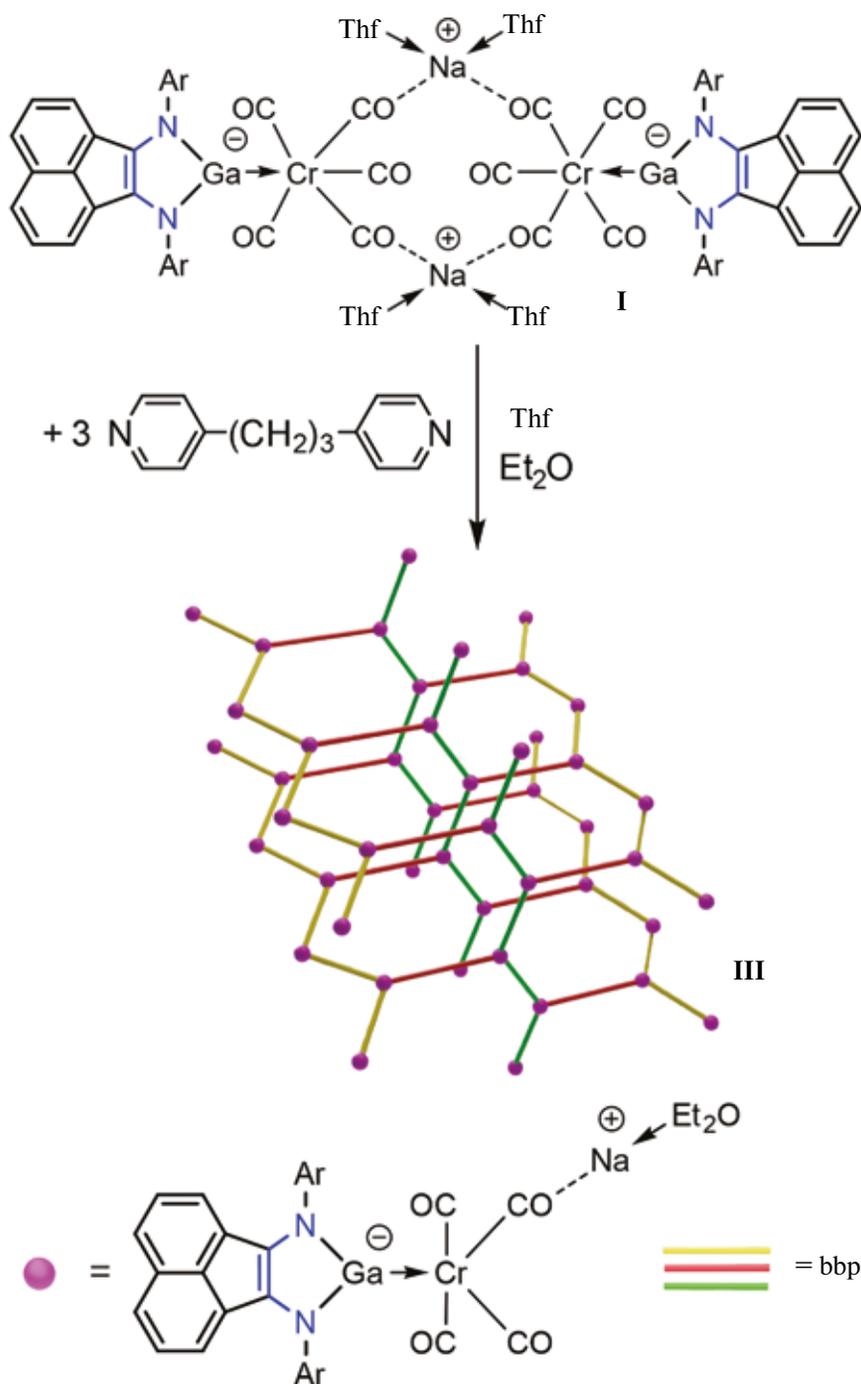


Схема 2.

ридил)пропана. Остальные сигналы лиганда Врр представлены дублетом при δ 8,44 (12H) (NC_5H_4), триплетом при δ 3,66 (12H) м.д. и пентетом при δ 1,99 (6H) м.д. ($\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$). Сигналы диэтилового эфира проявляются при δ 3,40 (8H) и 1,33 (12H) м.д. Соотношение Dpp-bian и Врр, наблюдаемое в спектре ЯМР ^1H , составляет 2 : 3.

ТГА-исследование продукта III (рис. 7) выявило две стадии потери массы. Первая стадия (96–166°C, V_{max} при 119°C) связана с высвобождением молекул диэтилового эфира. Потеря массы на этой стадии составляет 6,5%. Дальнейший нагрев до (166–348°C, V_{max} при 254°C) приводит к разложению каркаса $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Врр})_{1,5}\}_n$.

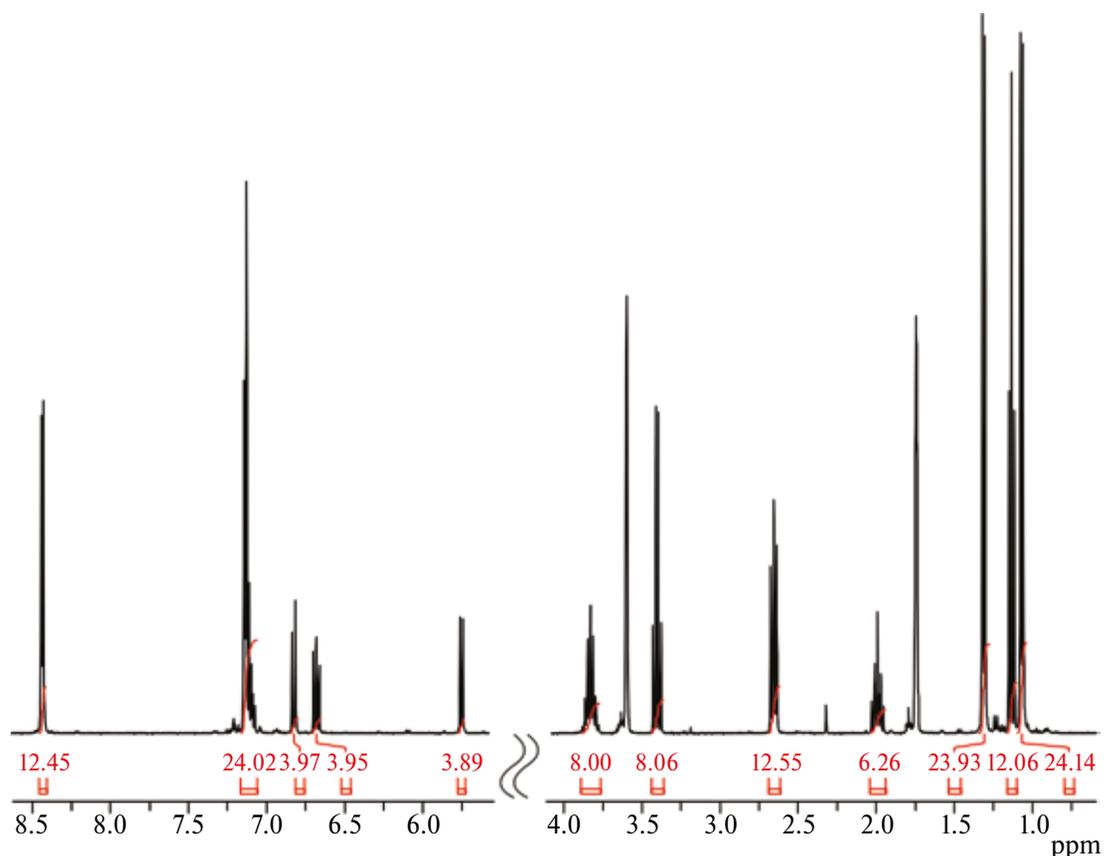


Рис. 6. Спектр ЯМР ¹H соединения III (400 МГц, C₄D₈O, 298 К).

К сожалению, с помощью рентгеноструктурного анализа удалось установить только взаимное расположение атомов в кристаллах комплекса III. По данным РСА, соединение III представляет собой 3D-координационный полимер (рис. 8), в котором атомы натрия связываются между собой лигандами мостиковыми Vpp и дополнительно координируют молекулы ани-

она $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\}^-$ и диэтилового эфира. Мономерное звено в III представлено фрагментом $\{[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{Vpp})](\mu\text{-Vpp})\{(\text{Et}_2\text{O})(\text{Vpp})\text{Na}(\text{CO})_4\text{CrGa}(\text{Dpp-bian})\}\}$ (см. рис. 3, а). Тригонально-бипирамидальное окружение атома натрия формируют три атома азота от трех разных лигандов Vpp и два атома кислорода: один от карбонильного лиганда CO и один от диэтилового эфира. Структура 3D-координационного полимера III относится к топологическому типу **ths**. Рассчитанный с помощью программы Platon [38] доступный для растворителя объем равен 542.1 Å³, что составляет 4.4% объема элементарной ячейки (рис. 9).

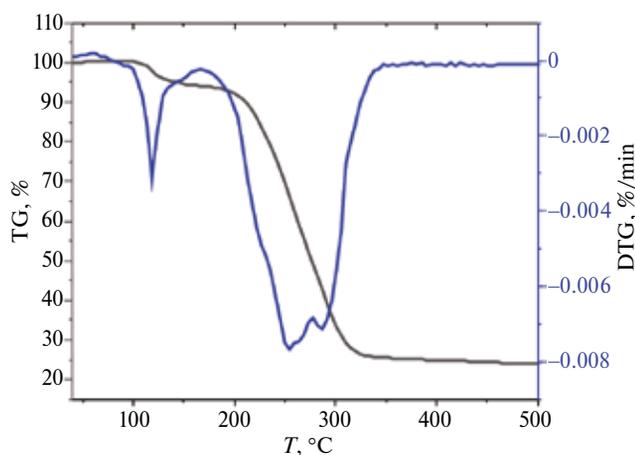


Рис. 7. Термогравиметрический анализ III.

Таким образом, в данной работе нами было получено два 3D-координационных полимера различных топологий. Оба рассмотренных в статье соединения содержат галлаимидазольные фрагменты $[(\text{Dpp-bian})\text{Ga}]$, в которых атомы металла находятся в низких степенях окисления. Несмотря на огромное количество МОКП, синтезированных к настоящему моменту, 2D- и 3D-координационные полимеры, содержащие в своей решетке низковалентные узлы, не много-

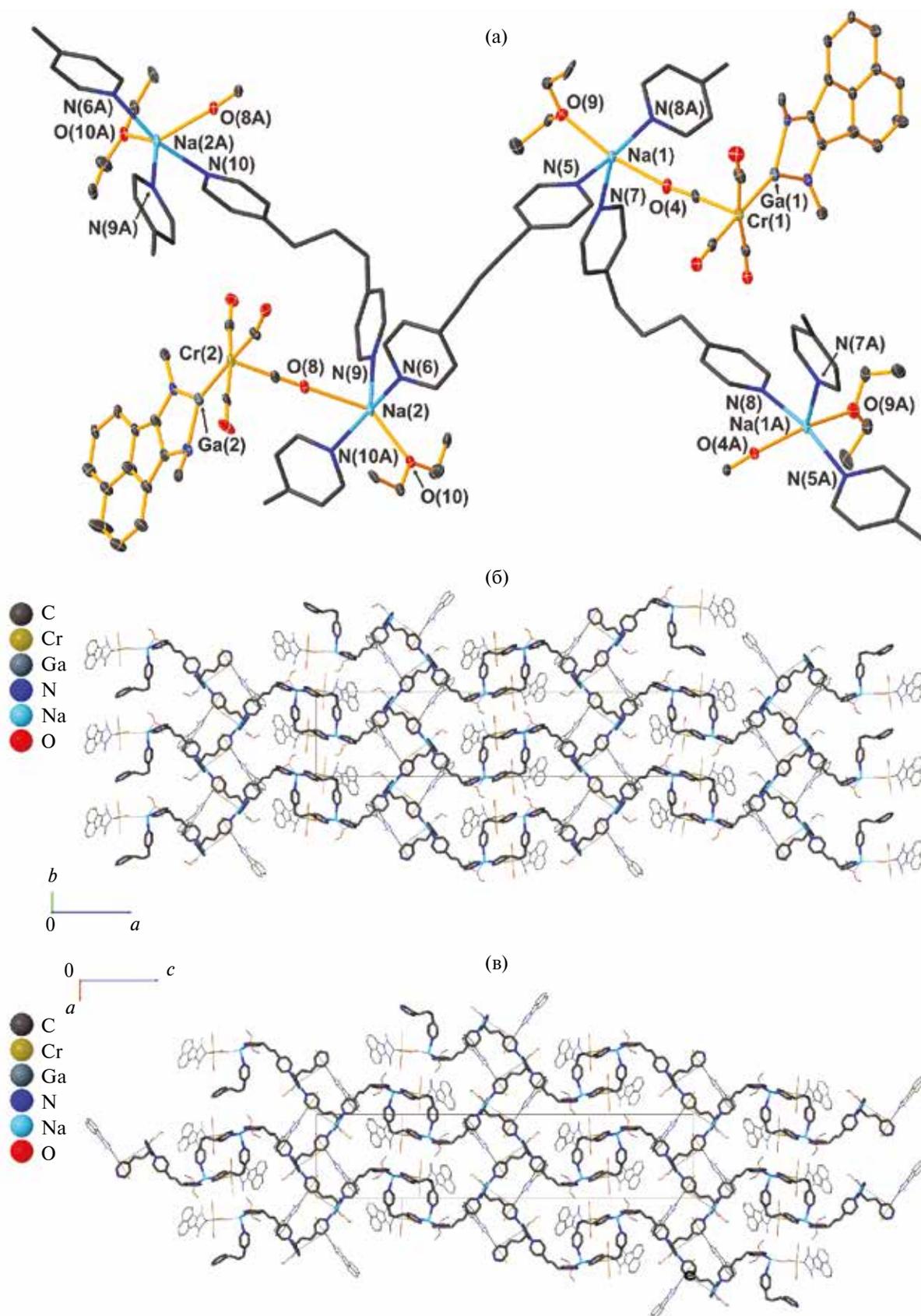


Рис. 8. Ассиметричная часть 3D-структуры III (а) и фрагменты кристаллической упаковки III в проекции на плоскость $b0c$ (б) и $a0c$ (в). Индексом А обозначены симметрично-эквивалентные атомы.

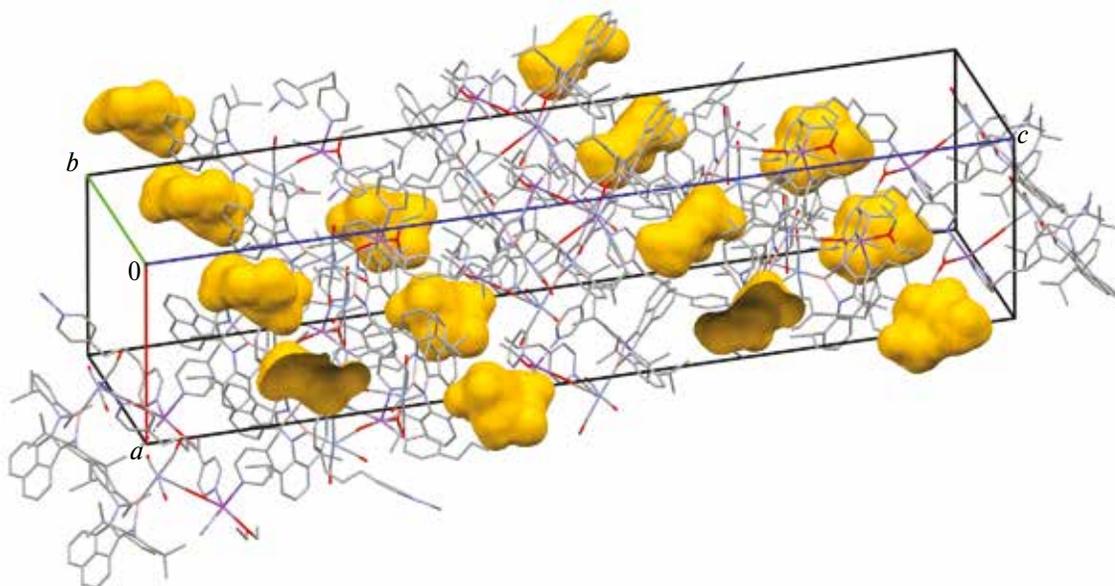


Рис. 9. Визуализация пустот в кристалле III с использованием программы Mercury [39].

численны и представлены лишь производными переходных металлов [40]. Это позволяет нам заключить, что производные II и III являются уникальными примерами 3D-МОКП, содержащих металл главной группы в низкой степени окисления.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00336-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hadlington T.J., Driess M., Jones C. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 4176.
- Chu T., Nikonov G.I. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 3608.
- Zhong M., Sinhababu S., Roesky H.W. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 1351.
- Hardman N.J., Eichler B.E., Power Ph.P. // *Chem. Commun.* 2000. № 20. P. 1991.
- Jin G., Jones C., Junk P.C., Stasch A. et al. // *New J. Chem.* 2008. V. 32. P. 835.
- Overgaard J., Jones C., Dange D., Platts J.A. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8418.
- Jones C., Junk P.C., Platts J.A., Stasch A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 7. P. 2206.
- Schmidt E.S., Jockisch A., Schmidbaur H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 41. P. 9758.
- Schmidt E.S., Schier A., Schmidbaur H. // *Dalton Trans.* 2001. № 5. P. 505.
- Baker R.J., Farley R.D., Jones C. et al. // *Dalton Trans.* 2002. № 20. P. 3844.
- Dange D., Choong S.L., Schenk Ch. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 9304.
- Morris L.J., Rajeshkumar T., Maron L., Okuda J. // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 56. P. e202201480.
- Seifert A., Scheid D., Linti G., Zessin T. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. № 44. P. 12114.
- Jones C., Mills D.P., Rose R.P. // *J. Organomet. Chem.* V. 691. № 13. P. 3060.
- Kassymbek A., Britten J.F., Spasyuk D. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 13. P. 8665.
- Kassymbek A., Vyboishchikov S.F., Gabidullin B.M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 18102.
- Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // *Dalton Trans.* 2003. № 19. P. 3673.
- Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 35. P. 10534.
- Aldridge S., Baker R.J., Coombs N.D. et al. // *Dalton Trans.* 2006. № 27. P. 3313.
- Jones C., Mills D.P., Rose R.P. et al. // *J. Organomet.*

- Chem. V. 695. № 22. P. 2410.
21. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10108.
 22. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Makarov V.M. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 65. № 6. P. 1495.
 23. Sokolov V.G., Skatova A.A., Piskunov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 69. № 8. P. 1537.
 24. Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 38. P. 14962.
 25. Zhang R., Wang Y., Zhao Y. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 39. P. 13634.
 26. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 18. P. 5745.
 27. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Romyantsev R.V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 1. P. 66.
 28. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 167.
 29. Koptseva T.S., Moskalev M.V., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 965.
 30. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 7. P. 675.
 31. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Romyantsev R.V., Fedushkin I.L. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 780.
 32. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
 33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
 34. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
 35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
 36. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction, CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
 37. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
 38. Spek A.L. // Acta Cryst. 2009. V. 65. P. 148.
 39. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.
 40. Sikma R.E., Balto K.P., Figueroa J.S., Cohen S.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. Art e202206353.

3D Coordination Polymers with N-Heterocyclic Ga(I) Moieties

T. S. Koptseva¹, E. V. Baranov¹, and I. L. Fedushkin^{1, *}

¹Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

The reactions of bimetallic acenaphthene-1,2-diimine complex [(Dpp-bian-GaCr(CO)₅]₂-[Na(Thf)₂]₂ (I) (Dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) with 4,4'-bipyridine (4,4'-Bipy) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (Bpp) in THF gave 3D coordination polymers [{"(Dppbian) GaCr(CO)₅"}{Na(4,4'-Bipy)₃}]_n (II) and [{"(Dpp-bian) GaCr(CO)₄Na(Et₂O)(Bpp)_{1.5}"}]_n (III), respectively. Compounds II and III were characterized by elemental analysis and NMR and IR spectroscopy. The molecular structure of II was established by X-ray diffraction (CCDC no. 2278024).

Keywords: gallium, chromium, coordination polymers, redox-active ligands

REFERENCES

1. Hadlington T.J., Driess M., Jones C. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 4176.
2. Chu T., Nikonov G.I. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 3608.
3. Zhong M., Sinhababu S., Roesky H.W. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 1351.
4. Hardman N.J., Eichler B.E., Power Ph.P. // Chem. Commun. 2000. № 20. P. 1991.
5. Jin G., Jones C., Junk P.C., Stasch A. et al. // New J. Chem. 2008. V. 32. P. 835.
6. Overgaard J., Jones C., Dange D., Platts J.A. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 8418.
7. Jones C., Junk P.C., Platts J.A., Stasch A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 7. P. 2206.
8. Schmidt E.S., Jockisch A., Schmidbaur H. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 41. P. 9758.
9. Schmidt E.S., Schier A., Schmidbaur H. // Dalton Trans. 2001. № 5. P. 505.
10. Baker R.J., Farley R.D., Jones C. et al. // Dalton Trans. 2002. № 20. P. 3844.
11. Dange D., Choong S.L., Schenk Ch. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9304.
12. Morris L.J., Rajeshkumar T., Maron L., Okuda J. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. № 56. P. e202201480.
13. Seifert A., Scheid D., Linti G., Zessin T. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 44. P. 12114.
14. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. // J. Organomet. Chem. V. 691. № 13. P. 3060.
15. Kassymbek A., Britten J. F., Spasyuk D. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 13. P. 8665.
16. Kassymbek A., Vyboishchikov S.F., Gabidullin B.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 18102.
17. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // Dalton Trans. 2003. № 19. P. 3673.
18. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // J. Am. Chem. Soc.

2003. V. 125. № 35. P. 10534.
19. Aldridge S., Baker R.J., Coombs N.D. et al. // Dalton Trans. 2006. № 27. P. 3313.
20. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. et al. // J. Organomet. Chem. V. 695. № 22. P. 2410.
21. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10108.
22. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Makarov V.M. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 65. № 6. P. 1495.
23. Sokolov V.G., Skatova A.A., Piskunov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 69. № 8. P. 1537.
24. Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 38. P. 14962.
25. Zhang R., Wang Y., Zhao Y. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 39. P. 13634.
26. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 18. P. 5745.
27. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Rumyantsev R.V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 1. P. 66.
28. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 167.
29. Koptseva T.S., Moskalev M.V., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 965.
30. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 7. P. 675.
31. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 780.
32. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
34. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
36. SCALE3ABSPACK: Empirical Absorption Correction, CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
37. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
38. Spek A.L. // Acta Cryst. 2009. V. 65. P. 148.
39. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.
40. Sikma R.E., Balto K.P., Figueroa J.S., Cohen S.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. Art e202206353.

УДК 542.9+547.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЛКОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАЛИЯ, ИТТЕРБИЯ(II) И САМАРИЯ(III), СОДЕРЖАЩИХ *трис*-((2-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)-ФЕНИЛ)МЕТОКСИДНЫЙ ЛИГАНД

© 2024 г. А. Н. Селихов^{1,2}, Г. Р. Тараненко², Ю. В. Нелюбина¹, А. А. Трифионов^{1,*}

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

²Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

По реакции *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанола ((2- $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$)₃COH) с гидридом калия КН в ТГФ при -35°C с выходом 90% получен алкоксид $\{[(2-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{K}(\text{THF})_2\}_2$ (I), имеющий димерное строение. Реакция I с $\text{YbI}_2(\text{THF})_2$ (1 : 1, 25°C) приводит к образованию алкокси-иодидного комплекса $\text{Yb(II)} \{[(2-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2\}_2$ (II) с выходом 57%. В кристаллическом состоянии II имеет димерную структуру за счет двух мостиковых иодидных лигандов. В отличие от Yb(II) обменная реакция I с $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ (1 : 1, 25°C) в среде ТГФ с последующим добавлением ДМЭ протекает с окислением металла и образованием комплекса трехвалентного самария $[(2-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{SmI}$ (III), который был выделен с выходом 60%. Молекулярное строение комплексов установлено с помощью PCA (CCDC № 2259700 (I), 2259701 (II), 2259702 (III)).

Ключевые слова: иттербий, самарий, калий, алкоксид-анион, *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метоксид, синтез

DOI: 10.31857/S0132344X24030026 EDN: NSTMPD

В последние три десятилетия наблюдался непрерывный прогресс в изучении ряда классов соединений лантаноидов (алкильных, гидридных, амидных и др.), отличающихся высокой реакционной способностью и предназначенных для использования в гомогенном катализе [1–9]. Комплексы лантаноидов, способных давать устойчивые производные в степени окисления +2 (Sm, Eu, Yb), представляют особенный интерес в силу их уникальной реакционной способности, обусловленной наличием двух активных центров: связи $\text{Ln}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{H}, \text{NR}_2$) и низковалентного металла [6, 8–16]. В то же время вследствие высокой электроположительности лантаноидов [17, 18] и преимущественно ионного характера взаимодействия металл–лиганд в их органических производных для обеспечения стабилизации координационной сферы металла предпочтительно использование лигандов, образующих стабильные органические анионы. Именно этим объясняется тот факт, что до недавнего времени среди органических производных лантаноидов преобладали циклопентадиенильные комплек-

сы [18–22]. Трудно переоценить роль C_5Me_5 -лиганда в химии лантаноидов, использование которого дало мощный импульс в развитии этой области [22–24]. Однако ряд недостатков, присутствующих производным циклопентадиенильного ряда, связанных с легкостью переноса η^5 -связанных Sr-лигандов между двумя металлоцентрами [25–27] и тенденцией смешанолигандных комплексов лантаноидов к перераспределению лигандов и образованию гомолигандных производных [28, 29], ставит задачу дизайна новых типов лигандного окружения, способных обеспечить кинетическую стабилизацию металлокомплекса. Третичный алкоксидный анион R_3CO^- в силу своих электронодонорных свойств, а также жесткого связывания с оксофильным металлоцентром может выступать в роли удобной, легко поддающейся модификации альтернативы стандартной Sr-платформе. Однако к настоящему времени известно лишь несколько примеров смешанолигандных комплексов, содержащих алкоксидные лиганды [30–33], при этом их реакционная способность и каталитическая актив-

ность остается неисследованной. В 2022 г. нашим коллективом был впервые разработан и внедрен в химию Sc(III) новый *трис*(арил)карбинолятный лиганд, содержащий дополнительные донорные NR₂-группы (R = Me, (CH₂)₅) [34].

В настоящей работе описывается исследование координации тетраподального лиганда (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO с ионами Yb²⁺ и Sm²⁺, а также синтез и строение алкоксидных комплексов калия {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]K(THF)}₂ (I), иттербия {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]Yb(μ-I)(THF)₂}₂ (II) и самария [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]₂SmI (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и выделение всех соединений осуществляли в вакуумной аппаратуре с использованием стандартной методики Шленка. Проведя сушку над твердым NaOH, ТГФ и ДМЭ очищали от следов воды и кислорода путем дистилляции с бензофенонкетилем натрия. Гексан очищали путем перегонки над сплавом Na/K. Дейтеробензол (C₆D₆) сушили металлическим натрием, дегазировали и конденсировали в вакууме. Синтез *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанола проводили по опубликованной методике [34]. LnI₂(THF)_n (Ln = Yb, n = 2; Sm, n = 3) синтезировали по описанной методике [35]. В работе использовался коммерчески доступный КН (Aldrich). ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker-Vertex 70. Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона (главбокс MBraun) в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, HSQC ¹H—¹³C регистрировали на приборах Bruker Avance III и Bruker DPX-300 (25°С, C₆D₆). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к остаточным протонам дейтерированных растворителей. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba Model 1106. Содержание иттербия и самария определяли методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленового оранжевого в качестве индикатора [36].

Синтез *трис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанолата тетрагидрофураната калия (I). К охлажденному до -35°С раствору (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃COH (1.000 г, 2.32 ммоль) в 10 мл ТГФ присыпали при интенсивном перемешивании КН (0.110 г, 2.78 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при -35°С 2 ч, периодически удаляя выделяющийся водород. Затем температуру смеси доводили до 25°С и оставляли перемешиваться еще на 24 ч. После этого раствор

отфильтровывали от избытка КН и концентрировали до 5 мл. Бесцветные кристаллы комплекса I получали путем медленной диффузии гексана (15 мл) в раствор комплекса в ТГФ (5 мл). Маточный раствор декантировали с осадка, кристаллы комплекса сушили в вакууме 2 ч при комнатной температуре. Выход I — 1.300 г (90%).

Найдено, %: C 70.70; H 8.32; N 7.70.

Для C₃₂H₄₄N₃O₂K (M = 541.82)

вычислено, %: C 70.94; H 8.19; N 7.76.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц; 25°С; C₆D₆; δ, м.д.): 1.48—1.66 (м., 4H, β-CH₂, ТГФ); 2.03 (с., 18 H, NMe₂); 3.26 (д., 3H, CH₂, ²J_{H,H} = 13.9 Гц); 3.61 (т., 4H, α-CH₂, THF); 3.96 (д., 3H, NMe₂, ²J_{H,H} = 14.8 Гц); 6.87 (уш. с., 3H, CH-Ar); 7.02—7.10 (м., 3H, CH-Ar); 7.31—7.40 (м., 3H, CH-Ar); 7.89 (д., 3H, CH-Ar, ³J_{H,H} = 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц; 25°С; C₆D₆; δ, м.д.): 25.57 (β-CH₂, THF); 45.44 (NMe₂); 62.91 (CH₂); 67.59 (α-CH₂, THF); 85.77 (CO); 126.02 (CH-Ar); 127.40 (CH-Ar); 128.78 (CH-Ar); 131.00 (CH-Ar); 139.70; 146.54.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1592 с, 1323 ср, 1298 ср, 1260 ср, 1244 ср, 1167 с, 1147 с, 1096 с, 1030 с, 986 ср, 957 ср, 911 с, 883 ср, 850 с, 760 с, 642 с, 620 ср, 519 ср.

Синтез *бис*-((2-диметиламинометил)-фенил)метанолата дитетрагидрофураната иодида иттербия (II). К суспензии YbI₂(THF)₂ (1.000 г, 1.75 ммоль) в 20 мл ТГФ при комнатной температуре приливали при интенсивном перемешивании раствор I (0.900 г, 1.75 ммоль) в ТГФ (10 мл). Цвет раствора быстро менялся на оранжевый, осадок YbI₂(THF)₂ растворялся и выпадал мелкокристаллический осадок KI. Раствор перемешивали еще 24 ч, центрифугировали, отделяли от осадка и концентрировали до 5 мл. Ярко-оранжевые кристаллы комплекса II получали путем медленной диффузии гексана (15 мл) в раствор в ТГФ (5 мл). Маточный раствор сливали, кристаллы комплекса сушили в вакууме 2 ч при комнатной температуре. Выход — 0.828 г (57%).

Найдено, %: C 49.65; H 6.07; N 4.72; Yb 19.56.

Для C₃₆H₅₂N₃O₂IYb (M = 874.79)

вычислено, %: C 49.43; H 5.99; N 4.80; Yb 19.78.

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц; 25°С; C₆D₆; δ, м.д.): 1.41 (уш. с., 4H, β-CH₂, THF); 2.24 (с., 18 H, NMe₂); 2.98 (д., 3H, CH₂, ²J_{H,H} = 12.9 Гц); 3.58 (уш. с., 4H, α-CH₂, THF); 4.37 (д., 3H, NMe₂, ²J_{H,H} = 12.3 Гц); 6.67—6.95 (компл. м., 6H, CH-

Ar); 7.08—7.11 (м., 3H, CH-Ar); 7.44 (д., 3H, CH-Ar, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц; 25°С, C_6D_6 ; δ , м.д.): 25.36 ($\beta\text{-CH}_2$, THF); 45.99 (NMe₂); 64.39 (CH₂); 67.78 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF); 89.05 (CO); 125.65 (CH-Ar); 126.16 (CH-Ar); 128.53 (CH-Ar); 133.91 (CH-Ar); 137.10; 153.54.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1595 с, 1320 ср, 1304 ср, 1269 с, 1204 ср, 1171 с, 1155 с, 1103 с, 1074 с, 1032 с, 988 ср, 951 ср, 911 с, 879 с, 839 ср, 700 с, 642 с.

Синтез бис-(трис-((2-диметиламиноэтил)-фенил)метанолата самария (III) иодида (III)). К суспензии SmI₂(THF)₂ (1.000 г, 1.82 ммоль) в 10 мл ТГФ при комнатной температуре приливали при интенсивном перемешивании раствор комплекса I (0.988 г, 1.82 ммоль) в ТГФ (10 мл). Цвет раствора быстро менялся с синего на темно-коричневый, осадок SmI₂(THF)₂ растворял-

ся, и выпадал мелкокристаллический осадок KI. Раствор перемешивали еще 24 ч, после чего центрифугировали, отделяли от осадка и концентрировали до 3 мл. К темно-коричневому раствору в ТГФ добавляли ДМЭ (1 мл) и раствор оставляли на 72 ч при комнатной температуре. Спустя 72 ч цвет раствора становился более светлым и выпадало небольшое количество желтых кристаллов комплекса III. Основную массу кристаллов комплекса III получали путем медленной диффузии гексана (15 мл) в маточный раствор комплекса в смеси ТГФ—ДМЭ (3 : 1 мл). Маточный раствор сливали, кристаллы комплекса сушили в вакууме 2 ч при комнатной температуре. Выход в расчете на взятый в реакцию комплекс I — 0.622 г (60%). В маточном растворе методом GC/MS был обнаружен метилвиниловый эфир CH₃OCH=CH₂.

Найдено, %: C 59.30; H 6.22; N 7.46; Sm 13.60.
Для C₅₆H₇₂N₆O₂ISm (M = 1138.50)
вычислено, %: C 59.08; H 6.37; N 7.38; Sm 13.21.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплексов I—III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	C ₆₄ H ₈₈ N ₆ O ₄ K ₂	C ₇₂ H ₁₀₄ N ₆ O ₆ I ₂ Yb ₂	C ₅₆ H ₇₂ N ₆ O ₂ ISm
M	1083.60	1749.49	1138.44
T, K	120	120	100
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Z	1	1	4
Z'	0.5	0.5	1
a, Å	11.118(5)	9.2277(11)	12.4521(4)
b, Å	12.402(6)	10.6156(13)	21.1603(7)
c, Å	12.661(6)	18.521(2)	22.7915(7)
α , град	108.663(10)	90.729(3)	90
β , град	106.243(10)	97.228(2)	103.150(2)
γ , град	100.082(11)	90.671(3)	90
V, Å ³	1519.3(13)	1799.6(4)	5847.9(3)
ρ (выч.), г/см ⁻³	1.184	1.614	1.293
μ , см ⁻¹	2.07	34.93	15.73
F(000)	584	872	2324
2 θ_{max} , град	54	56	52
Число измеренных отражений	16240	25784	59397
Число независимых отражений	6631	8664	11489
Число отражений с I > 3 σ (I)	2683	5746	9430
Количество уточняемых параметров	360	407	619
R ₁	0.0633	0.0428	0.0406
wR ₂	0.1442	0.0869	0.1033
GOOF	0.892	0.963	1.041
Остаточная электронная плотность (d _{max} /d _{min}), e Å ⁻³	0.300 / -0.458	0.918 / -0.789	2.015 / -1.198

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1572 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} , 984 cm^{-1} , 949 cm^{-1} , 918 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 818 cm^{-1} , 762 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 640 cm^{-1} , 615 cm^{-1} .

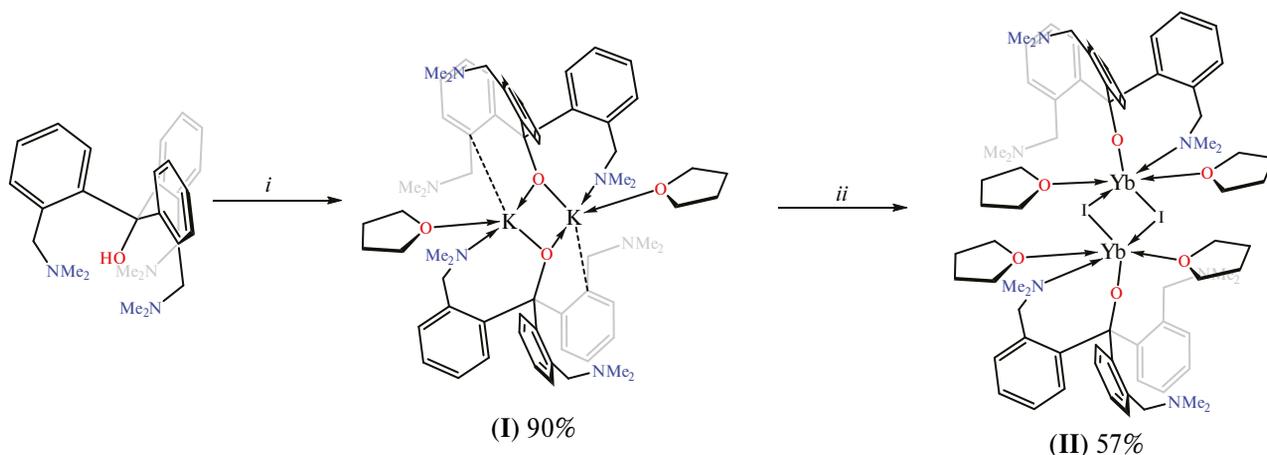
РСА комплексов I и II проведен при 120 К на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD, а комплекса III — при 100 К на дифрактометре Bruker D8 Quest CMOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [37] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [38] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника [38]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$ [34] с КН в среде ТГФ проводилась 2 ч при -35°C , затем еще 24 ч при комнатной температуре (схема 1). Реакция протекает с выделением газообразного H_2 и растворением КН. Крупные бесцветные кристаллы комплекса $\{[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{K}(\text{THF})\}_2$ (I), пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены с выходом 90% путем медленной диффузии гексана в раствор комплекса в ТГФ.

Комплекс I не чувствителен к кислороду, однако во влажной атмосфере быстро происходит гидролиз с образованием исходного карбинола и гидроксида калия. Комплекс хорошо раство-

рим в ТГФ, имеет ограниченную растворимость в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и нерастворим в гексане. Молекулярная структура комплекса I представлена на рис. 1, основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Согласно данным РСА комплекс I кристаллизуется в триклинной пространственной группе симметрии $P\bar{1}$. Молекула соединения I представляет собой димер, в котором ионы калия связаны между собой мостиковыми алкоксидными анионами (см. рис. 1). Каждый катион калия в комплексе I координирован алкоксидным лигандом по типу $\mu^2\text{-O}$, $k^1\text{-N}$, в то время как оставшиеся NMe_2 -группы не координированы с металлом. Центральный фрагмент $\text{K}(\mu^2\text{-O})_2\text{K}$ абсолютно плоский с углами $\text{K}(1)\text{O}(1)\text{K}(1)$ $95.55(7)^\circ$ и $\text{O}(1)\text{K}(1)\text{O}(1)$ $84.46(9)^\circ$. Длины связей $\text{K}-\text{O}$ (2.621(3) и 2.531(3) Å) сопоставимы со значениями, характерными для известных алкоксидов калия (КЧ 4) [39]. В отличие от ранее опубликованных алкоксидных комплексов калия $[\text{tBuOK}]_4$ [40], $[\text{tAmylOK}]_4$ [41], $[\text{Ph}_2\text{CMeOK}]_4$ [39] и $[\text{Thienyl}_3\text{COK}]_4$ [42], имеющих тетрамерную гетерокубановую структуру, димерная структура комплекса I реализуется вследствие полидентатной природы и исключительного объема аниона $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}^-$. Координационная сфера K^+ содержит также молекулу ТГФ. Отметим наличие невалентного взаимодействия катиона K^+ с одним из трех ароматических фрагментов *трис*(арил)карбинолятного лиганда, которое выражается в виде короткого контакта атома калия с *ipso*-атомом углерода ($\text{K}-\text{C}_{\text{ipso}}$ 3.390(4) Å) (см. рис. 1). Этот факт несколько необычен, поскольку при этом донорная аминогруппа NMe_2 , связанная с этим же ароматическим фрагментом, не координируется с металлом.



Реагенты: *i*, КН, ТГФ, -35 – 25°C ; *ii*, $\text{YbI}_2(\text{THF})_2$, ТГФ, 25°C

Схема 1.

Таблица 2. Избранные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в комплексах I—III*

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
I			
K(1)—O(1)	2.531(3)	O(1)K(1)O(1)#	84.46(9)
K(1)—O(1)#	2.621(3)	K(1)O(1)K(1)#	95.55(7)
K(1)—N(1)	2.884(4)	—	—
K(1)—O(1S)	2.759(7)	—	—
K(1)—C(12)	3.390(4)	—	—
II			
Yb(1)—I(1)	3.2282(6)	I(1)Yb(1)I(1)#	83.189(14)
Yb(1)—I(1)#	3.2490(5)	Yb(1)I(1)Yb(1)#	96.810(13)
Yb(1)—O(1)	2.147(4)	—	—
Yb(1)—O(1S)	2.482(4)	—	—
Yb(1)—O(2S)	2.443(4)	—	—
Yb(1)—N(1)	2.581(5)	—	—
III			
Sm(1)—I(1)	3.1737(4)	O(1)Sm(1)O(2)	100.39(11)
Sm(1)—O(1)	2.128(3)	O(1)Sm(1)I(1)	105.00(7)
Sm(1)—O(2)	2.149(3)	O(2)Sm(1)I(1)	154.60(8)
Sm(1)—N(1)	2.608(4)	—	—
Sm(1)—N(2)	2.670(3)	—	—
Sm(1)—N(4)	2.759(4)	—	—

*Код симметрии: #1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*.

Координаты атомов и полные кристаллографические параметры для I, II и III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2259700 (I), 2259701 (II), 2259702 (III); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Протонный спектр ЯМР комплекса I (C₆D₆, 25 °С) содержит ожидаемый набор сигналов, соответствующих протонам алкоксидных лигандов и координированным молекулам ТГФ. В отличие от протонного спектра ЯМР исходного карбинола [34] все сигналы в спектре I достаточно узкие, что говорит об отсутствии динамических процессов. Диастереотопные протоны метиленовой группы CH₂NMe₂ дают два характерных хорошо разрешенных дублета с химическими сдвигами 3.26 и 3.96 м.д. (константы спин-спинового взаимодействия составляют ²J_{н,н} = 13.9 и 14.8 Гц соответственно). Несмотря на то что в кристаллическом состоянии только одна из трех NMe₂-групп координирована с ионом калия, в протонном и углеродном спектрах ЯМР все три NMe₂-группы каждого лиганда эквивалентны и проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 2.03 м.д. Вероятно, при 25 °С в растворе протекает очень быстрый динамический процесс координации—декоординации NMe₂-групп на металл. Сигналы, соответствующие протонам α-CH₂ и β-CH₂ координированной молекулы

ТГФ, проявляются в виде триплета (3.61 м.д.) и мультиплета (1.48—1.66 м.д.).

По реакции эквимольных количеств YbI₂(THF)₂ и I в ТГФ при 25 °С (см. схему 1) был синтезирован алкокси-иодидный комплекс {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]Yb(μ-I)(THF)₂ }₂ (II), который был выделен в виде оранжевых кристаллов при перекристаллизации из смеси ТГФ—гексан с выходом 57%. Комплекс II хорошо растворяется в ТГФ и нерастворим в гексане. При растворении II в ароматических растворителях происходит выпадение мелкокристаллического желто-оранжевого осадка, непригодного для проведения РСА. Однако данные микроанализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о потере одной молекулы координированного ТГФ и образовании комплекса предполагаемого состава {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]Yb(μ-I)(THF)₂ }. При этом перераспределения лигандов и образования симметричных продуктов не наблюдалось.

Комплекс II был охарактеризован методами элементного анализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии и РСА. Согласно данным РСА комплекс II кристаллизуется в триклинной пространственной группе симметрии P $\bar{1}$, молекулярная структура комплекса показана на рис. 2. Комплекс имеет димерное строение, атомы иттербия свя-

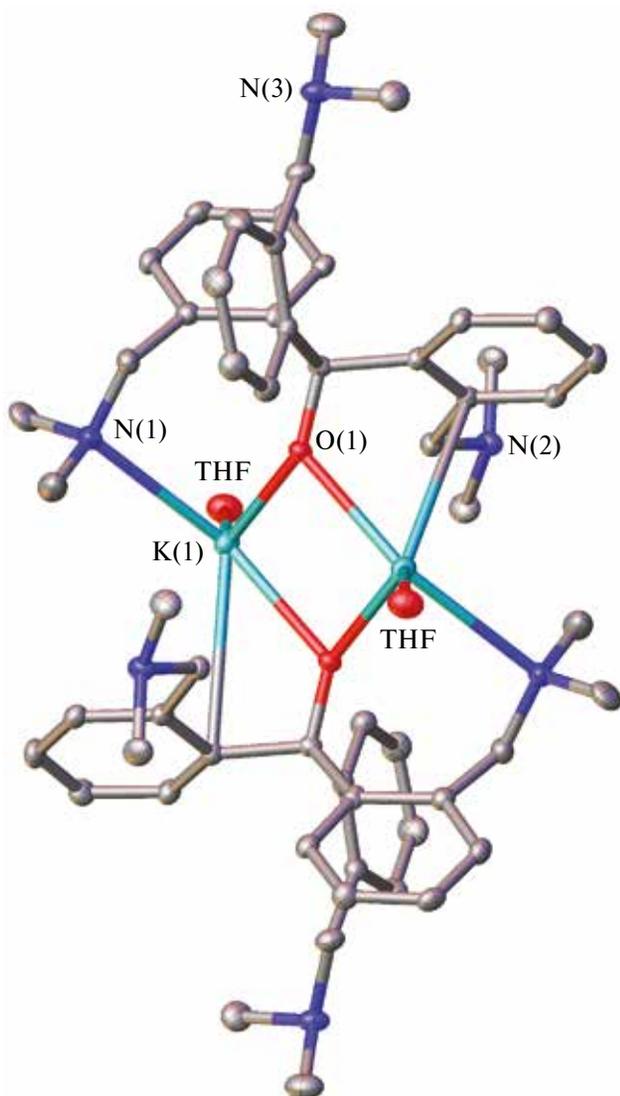


Рис. 1. Общий вид комплекса I. Здесь и далее атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$), атомы водорода и CH_2 -группы молекул ТГФ не показаны для ясности, а нумерация приведена только для симметрически-независимых гетероатомов. Атомы кислорода O(1S) молекул ТГФ отмечены как ТНФ. Молекула комплекса в кристалле занимает частное положение — центр инверсии, расположенный в геометрическом центре цикла K_2O_2 .

заны между собой двумя μ^2 -мостиковыми иодидными лигандами. Геометрия координационного окружения каждого из атомов иттербия представляет собой искаженный октаэдр. Два атома кислорода координированных молекул ТГФ, иодидный лиганд и NMe_2 -группа располагаются в экваториальной плоскости, в то время как алкоксидный кислород и второй мостиковый иодидный лиганд I^- занимают аксиальные позиции. Координационное число атома иттербия равно 6. Длины ковалентных связей $\text{Yb}-\text{O}$ оди-

наковы и составляют 2.145(4) Å. Эти значения близки к длинам связей в ранее опубликованных алкоксидных комплексах иттербия с $^i\text{Bu}_3\text{CO}^-$ (2.092(14) Å) [43] и 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ (2.178(5) Å) лигандами [44]. При этом длины связей $\text{Yb}-\text{O}$ в II предсказуемо заметно короче, чем в комплексах иттербия с мостиковыми алкоксидными лигандами: $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CYb}(\text{Et}_2\text{O})\text{OEt}]_2$ (2.276(10) Å) [45], $[\text{Ph}_3\text{COYb}(\text{DME})\text{I}]_2$ (2.302(10)) [46]. Следует отметить, что в отличие от II в родственном смешанолигандном комплексе иттербия $[(\text{Ph}_3\text{CO})\text{Yb}(\text{DME})\text{I}]_2$ димерная структура реализуется за счет мостиковых анионов Ph_3CO^- [46]. Четырехчленный металацикл $\text{Yb}(\mu^2\text{-I})\text{Yb}$ плоский; валентный угол $\text{I}(1)\text{Yb}(1)\text{I}(1)$ ($83.186(14)^\circ$) заметно меньше, чем в полусэндвичевых циклопентадиенил-иодидных $[\text{Cp}^{\text{Bn}5}\text{Yb}(\text{DME})(\mu\text{-I})_2$ ($85.707(8)^\circ$) [47], $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb}(\text{THF})_2(\mu\text{-I})_2$ ($88.28(5)^\circ$) [48], $[\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})(\mu\text{-I})_2$ ($88.78(1)^\circ$) [49] и формамидинат-иодидных $[(\text{DippForm})\text{Yb}(\text{THF})_2(\mu\text{-I})_2$ ($90.486(14)^\circ$) [50] комплексах $\text{Yb}(\text{II})$. Длины связей $\text{Yb}-\text{I}$ в комплексе II (3.2282(6) и 3.2490(6) Å) несколько длиннее по сравнению с опубликованными ранее комплексами с мостиковыми иодидными лигандами [49, 51]. Тем не менее они сопоставимы с длинами связей $\text{Yb}-\text{I}$ в полусэндвичевом циклопентадиенильном комплексе иттербия, где ионы металла дополнительно координированы NMe_2 -донорными группами (1,2- Do_2Cp) $\text{YbI}(\text{THF})_2$ (3.2529(8) Å) [52]. Подобно I в комплексе II только одна NMe_2 -группа координируется с металлом, длина связи $\text{Yb}(1)-\text{N}(1)$ составляет 2.581(5) Å. В координационной сфере иттербия находятся также две молекулы ТГФ, значения длин связей $\text{Yb}-\text{O}$ (2.482(4) и 2.443(4) Å) попадают в интервал величин, типичный для подобного рода комплексов [53].

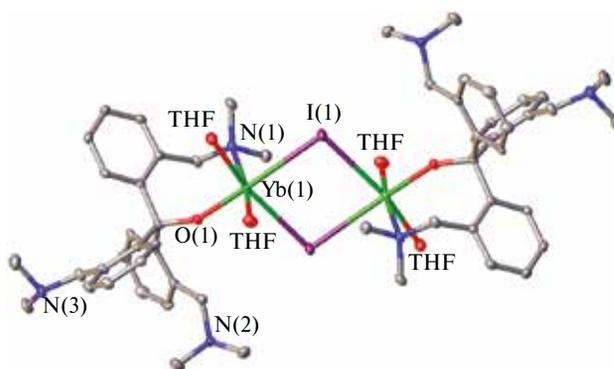


Рис. 2. Общий вид комплекса II. Атомы кислорода O(1S) и O(2S) молекул ТГФ отмечены как ТНФ. Молекула комплекса в кристалле занимает частное положение — центр инверсии, расположенный в геометрическом центре цикла Yb_2I_2 .

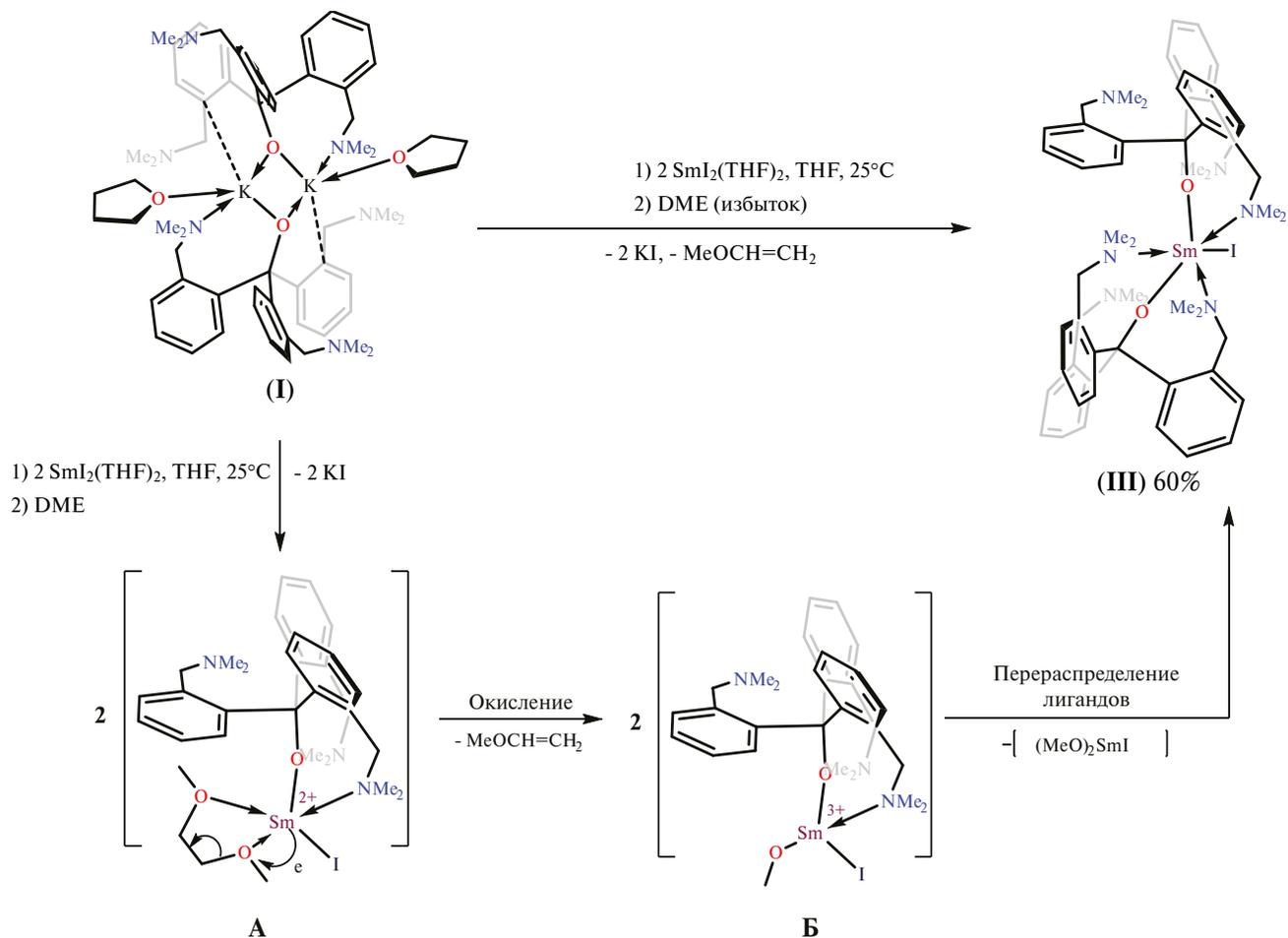


Схема 2.

Комплекс II стабилен в смеси C₆D₆—THF-d₈ (90 : 10%), никаких признаков перераспределения лигандов и симметризации не было обнаружено даже при выдерживании раствора комплекса при повышенной температуре (70°C) в течение 24 ч. В отсутствие THF-d₈ раствор комплекса в C₆D₆ довольно быстро мутнеет и происходит выпадение нерастворимого оранжевого осадка (см. выше), при этом протонный спектр ЯМР содержит сигналы только несвязанного ТГФ. В протонном спектре ЯМР все сигналы, принадлежащие трем ароматическим заместителям карбинолятного лиганда, эквивалентны, что, по-видимому, связано с отсутствием жесткой k¹-O-, k²-N-координации лиганда с металлом в растворе. Спектр II отличается от спектра ранее опубликованного алкоксид-диалкильного комплекса скандия [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO] Sc(CH₂SiMe₃)₂, где все сигналы, принадлежащие карбинолятному лиганду, неэквивалентны вследствие жесткой k¹-O-, k²-N-координации. Сигналы, принадлежащие диастереотопным

протонам метиленовой группы CH₂NMe₂, проявляются в виде хорошо разрешенных дублетов с химическими сдвигами 2.89 и 4.37 м.д. (константы спин-спинового взаимодействия составляют ²J_{H,H} = 12.9 и 12.3 Гц соответственно). Тем не менее сигналы, принадлежащие протонам координированных молекул ТГФ, довольно сильно уширены (1.41 и 3.58 м.д.), что может говорить о протекании динамических процессов, вероятнее всего, связанных с координацией-декоординацией молекул ТГФ. По-видимому, именно этим объясняется потеря координированного растворителя при попытке растворения комплекса в ароматических растворителях.

В случае реакции I с SmI₂(THF)₂ (ТГФ—ДМЭ, 25°C) был получен бис(алкоксид)-иодидный комплекс трехвалентного самария [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]₂SmI (III). Соединение выделено в виде желтых кристаллов с выходом 60% в расчете на исходный алкоксид калия I (схема 2).

Реакция проводилась в среде ТГФ и сопровождалась изменением цвета раствора с темно-синего на почти черный и выпадением осадка KI. Попытки кристаллизации продукта из ТГФ оказались безуспешными. Добавление к реакционной смеси ДМЭ привело к постепенному изменению ее цвета на желтый, что связано с окислением Sm(II) до Sm(III) (см. схему 2). По-видимому, реакция обмена приводит к целевому смешанолигандному алкоксид-иодидному комплексу Sm(II) (схема 2, А), который претерпевает внутримолекулярное одноэлектронное окисление, приводящее к разрыву связи С—О диметоксиэтана, образованию метилвинилового эфира и метоксида Sm(III) (схема 2, Б). В свою очередь, Б претерпевает симметризацию, продуктами которой являются III и [(MeO)₂SmI]. Обнаружение в реакционной среде MeOCH=CH₂ методом GC/MS однозначно свидетельствует о протекании окислительно-восстановительного процесса с участием молекулы ДМЭ. Окисление Ln(II) до Ln(III) (Ln = Sm, Yb) под воздействием DME с образованием метоксидных комплексов — известный процесс [54—56], который наблюдался как для соединений самария, так и обладающего более низким восстановительным потенциалом иттербия. К сожалению, выделить из реакционной смеси [(MeO)₂SmI] в индивидуальном виде не удалось.

Пригодные для РСА светло-желтые кристаллы комплекса III были получены путем медленной диффузии гексана в концентрированный раствор комплекса в смеси ДМЭ—ТГФ (1 : 3 мл). Комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе симметрии $P2_1/c$ и в отличие от комплексов I и II имеет мономерную структуру. Катион Sm³⁺ имеет октаэдрическое окружение, алкоксидные лиганды располагаются почти перпендикулярно друг другу с углом O(1)Sm(1)O(2) 100.39(11)° (рис. 3). Длины связей Sm—O составляют 2.128(3) и 2.149(3) Å. Отметим, что несмотря на высокую оксофильность иона Sm³⁺, координационная сфера металла не содержит координированных молекул ДМЭ. Однако в данном случае предпочтительно реализуется внутримолекулярная координация NMe₂-фрагментов, при этом расстояния Sm—N существенно различаются между собой и составляют 2.608(4), 2.670(3) и 2.759(4) Å. Иодидный лиганд является терминальным с длиной связи Sm(1)—I(1) 3.1737(4) Å, что хорошо коррелирует со значениями в описанных ранее иодидных комплексах Sm(III) (КЧ 6) [57—59].

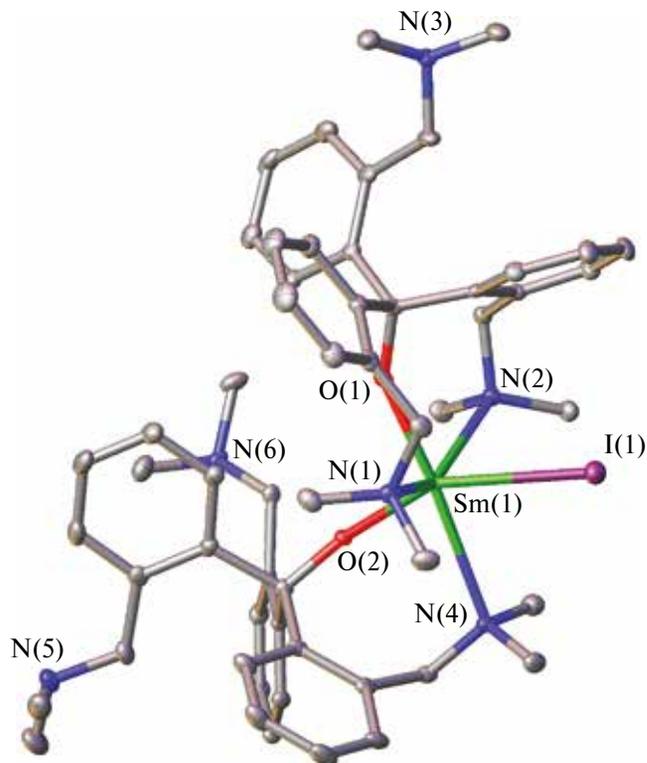


Рис. 3. Общий вид комплекса III.

Таким образом, в настоящей работе исследованы особенности координация нового тетраподального алкоксидного лиганда (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO⁻ с ионами Yb²⁺ и Sm³⁺. Установлено, что комплексы иттербия и калия имеют димерное строение, при этом в комплексе I димерная структура реализуется за счет мостиковых алкоксидных анионов, в то время как в комплексе II мостиковыми являются иодидные лиганды I⁻. Было установлено, что при попытке получения смешанолигандного алкоксид-иодидного комплекса Sm(II) происходит окисление металла молекулой ДМЭ с одновременным перераспределением лигандов и образованием бис(алкоксид)-иодидного комплекса Sm(III).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 392. P. 83.
2. *Lu E., Chu J., Chen Y.* // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 557.
3. *Wang J., Sun C.-Y., Zheng Q. et al.* // *Chem Asian J.* 2023. V. 18. P. e202201297.
4. *Fegler W., Venugopal A., Kramer M., Okuda J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 1724.
5. *Chen W., Li J., Cui C.* // *Synlett.* 2021. V. 32. P. 962.
6. *Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 19172.
7. *Trifonov A.A., Lyubov D.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 10.
8. *Lyubov D.M., Trifonov A.A.* // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. P. 2965.
9. *Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 529.
10. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2016. V. 35. P. 2401.
11. *Selikhov A.N., Shavyrin A.S., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2019. V. 38. P. 4615.
12. *Basalov I.V., Roşca S.C., Lyubov D.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 1654.
13. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 1436.
14. *Basalov I.V., Lyubov D.M. et al.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1507.
15. *Richardson G.M., Douair I., Cameron S.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 13144.
16. *Wen Q., Rajeshkumar T., Maron L. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. P. e202200540.
17. *Morss L.R.* // *Chem. Rev.* 1976. V. 76. P. 827.
18. *Mikheev N.B.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. V. 94. P. 241.
19. *Schumann H., Meese-Marktscheffel J.A., Esser L.* // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 865.
20. *Evans W.J.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 3435.
21. *Arndt S., Okuda J.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 1953.
22. *Wedal J.C., Evans W.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 18354.
23. *Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al.* // *Organometallics.* 2017. V. 36. P. 4558.
24. *Nishiura M., Guo F., Hou Z.* // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 2209.
25. *Akhnouk T., Müller J., Qiao K. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 408. P. 47.
26. *Stern D., Sabat M., Marks T.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 9558.
27. *Desurmont G., Li Y., Yasuda H. et al.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 1811.
28. *Heckmann G., Niemeyer M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4227.
29. *Селихов А.Н., Любов Д.М., Махроva Т.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 6. С. 1085 (*Selikhov A.N., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2020. V. 69. P. 1085).
30. *Zhang Z., Cui D., Trifonov A.A.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 2861.
31. *Arnold P.L., Turner Z.R., Bellabarba R., Tooze R.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 11744.
32. *Arnold P.L., Marr I.A., Zlatogorsky S. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 34.
33. *Elvidge B.R., Arndt S., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Dalton Trans.* 2006. P. 890.
34. *Taranenko G.R., Selikhov A.N., Nelyubina Yu.V., Trifonov A.A.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 777.
35. *Girard P., Namy J.-L., Kagan H.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2693.
36. *Lyle S.J., Rahman M.M.* // *Talanta.* 1963. V. 10. P. 1177.
37. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
39. *Boyle T.J., Andrews N.L., Rodriguez M.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 5357.
40. *Chilsholm M.H., Drake S.R., Naiini A.A., Streib W.E.* // *Polyhedron.* 1991. V. 10. № 3. P. 337.
41. *Kaiser M., Klett J.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12582.
42. *Veith M., Belot C., Huch V. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2262.
43. *Van Den Hende J.R., Hitchcock P.B., Holmes S.A. et al.* // *Dalton Trans.* 1995. P. 3933.
44. *Morissette M., Haufe S., McDonald R. et al.* // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 263.
45. *Hitchcock P.B., Holmes S.A., Lappert M.F., Tian S.* // *Chem. Commun.* 1994. P. 2691.
46. *Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
47. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 1991.
48. *Constantine S.P., De Lima G.M., Hitchcock P.B. et al.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 2421.
49. *Schultz M.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. P. m232.
50. *Werner D., Deacon G.B., Junk P.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 2241.
51. *Trifonov A.T., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 926.
52. *Fedushkin I.L.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 4066.
53. *Bochkarev M.N., Zakharov L.N., Kalinina C.S.* *Organoderivatives of Rare Earth Elements.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
54. *Arnold P.L., Liddle S.T.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 1485.

55. Li J., Zhao C., Liu J. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 9105.
56. Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A. // Chem. Commun. 1996. P. 269.
57. Trifonov A.A., Weghe P. Van, Collin J. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 527. P. 225.
58. Mironova O.A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 337.
59. Cole M.L., Deacon G.B., Junk P.C., Wang J. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 1370.

Potassium, Ytterbium(II), and Samarium(III) Alkoxide Complexes Containing the *tris*((2-dimethylaminomethyl)phenyl)methoxide Ligand: Synthesis and Structures

A. N. Selikhov^{1, 2}, G. R. Taranenko², Yu. V. Nelyubina¹, and A. A. Trifonov^{1, *}

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

²Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

The reaction of *tris*((2-dimethylaminomethyl)phenyl)methanol ((2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃COH) with potassium hydride in THF at -35°C affords dimeric alkoxide {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]K(THF)}₂ (I) in a yield of 90%. The reaction of compound I with YbI₂(THF)₂ (1 : 1, 25°C) gives the Yb(II) alkoxyiodide complex {[(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]Yb(μ-I)(THF)}₂ (II) in a yield of 57%. Complex II in the crystalline state is dimeric due to two bridging iodide ligands. Unlike the Yb(II) compound, the exchange reaction of complex I with SmI₂(THF)₂ (1 : 1, 25°C) in THF followed by the addition of dimethoxyethane (DME) involves the oxidation of the metal to form the trivalent samarium complex [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₃CO]SmI (III), which is isolated in a yield of 60%. The molecular structures of the complexes are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2259700 (I), 2259701 (II), and 2259702 (III)).

Keywords: ytterbium, samarium, potassium, alkoxide anion, *tris*((2-dimethylaminomethyl)phenyl)methoxide, synthesis

REFERENCES

- Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 392. P. 83.
- Lu E., Chu J., Chen Y. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 557.
- Wang J., Sun C.-Y., Zheng Q. et al. // Chem Asian J. 2023. V. 18. P. e202201297.
- Fegler W., Venugopal A., Kramer M., Okuda J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 1724.
- Chen W., Li J., Cui C. // Synlett. 2021. V. 32. P. 962.
- Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19172.
- Trifonov A.A., Lyubov D.M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 10.
- Lyubov D.M., Trifonov A.A. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 2965.
- Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 529.
- Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. P. 2401.
- Selikhov A.N., Shavyrin A.S., Cherkasov A.V. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 4615.
- Basalov I.V., Roşca S.C., Lyubov D.M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 1654.
- Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1436.
- Basalov I.V., Lyubov D.M. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 1507.
- Richardson G.M., Douair I., Cameron S.A. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 13144.
- Wen Q., Rajeshkumar T., Maron L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. P. e202200540.
- Morss L.R. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.
- Mikheev N.B. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 94. P. 241.
- Schumann H., Meese-Marktscheffel J.A., Esser L. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 865.
- Evans W.J. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 3435.
- Arndt S., Okuda J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 1953.
- Wedal J.C., Evans W.J. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 18354.
- Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al. // Organometallics. 2017. V. 36. P. 4558.
- Nishiura M., Guo F., Hou Z. // Acc. Chem. Res. 2015. V. 48. P. 2209.
- Akhnouk T., Müller J., Qiao K. et al. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 408. P. 47.
- Stern D., Sabat M., Marks T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 9558.
- Desurmont G., Li Y., Yasuda H. et al. // Organometallics. 2000. V. 19. P. 1811.
- Heckmann G., Niemeyer M. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4227.
- Selikhov A.N., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2020. V. 69. P. 1085.
- Zhang Z., Cui D., Trifonov A.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 32. P. 1507.

2010. P. 2861.
31. *Arnold P.L., Turner Z.R., Bellabarba R., Tooze R.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 11744.
32. *Arnold P.L., Marr I.A., Zlatogorsky S. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 34.
33. *Elvidge B.R., Arndt S., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Dalton Trans.* 2006. P. 890.
34. *Taranenko G.R., Selikhov A.N., Nelyubina Yu.V., Trifonov A.A.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 777.
35. *Girard P., Namy J.-L., Kagan H.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2693.
36. *Lyle S.J., Rahman M.M.* // *Talanta.* 1963. V. 10. P. 1177.
37. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
39. *Boyle T.J., Andrews N.L., Rodriguez M.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 5357.
40. *Chilsholm M.H., Drake S.R., Naiini A.A., Streib W.E.* // *Polyhedron.* 1991. V. 10. № 3. P. 337.
41. *Kaiser M., Klett J.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12582.
42. *Veith M., Belot C., Huch V. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2262.
43. *Van Den Hende J.R., Hitchcock P.B., Holmes S.A. et al.* // *Dalton Trans.* 1995. P. 3933.
44. *Morissette M., Haufe S., McDonald R. et al.* // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 263.
45. *Hitchcock P.B., Holmes S.A., Lappert M.F., Tian S.* // *Chem. Commun.* 1994. P. 2691.
46. *Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
47. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 1991.
48. *Constantine S.P., De Lima G.M., Hitchcock P.B. et al.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 2421.
49. *Schultz M.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. P. m232.
50. *Werner D., Deacon G.B., Junk P.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 2241.
51. *Trifonov A.T., Spaniol T.P., Okuda J.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 926.
52. *Fedushkin I.L.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. P. 4066.
53. *Bochkarev M.N., Zakharov L.N., Kalinina C.S.* *Organoderivatives of Rare Earth Elements.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
54. *Arnold P.L., Liddle S.T.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 1485.
55. *Li J., Zhao C., Liu J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 9105.
56. *Duncalf D.J., Hitchcock P.B., Lawless G.A.* // *Chem. Commun.* 1996. P. 269.
57. *Trifonov A.A., Weghe P. Van, Collin J. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1997. V. 527. P. 225.
58. *Mironova O.A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A.* // *Polyhedron.* 2019. V. 159. P. 337.
59. *Cole M.L., Deacon G.B., Junk P.C., Wang J.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1370.

УДК 546.62, 546.271, 546.05

РЕАКЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, СВЯЗАННОГО ДИИМИНОВЫМ ГИДРИДОМ АЛЮМИНИЯ, С БОРАН-ДИМЕТИЛСУЛЬФИДОМ И АММИАКОМ

© 2024 г. М. В. Москалев¹, А. А. Скатова¹*, А. А. Базанов¹, Е. В. Баранов¹, И. Л. Федюшкин¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После правки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Исследовано взаимодействие *bis*-форматного аценафтен-1,2-дииминового комплекса алюминия [(Ar^{BiG}-bian)Al(μ-OC(H)O)₂Li(Thf)₂] (I) (Ar^{BiG}-bian = 1,2-*bis*[(2,6-дибензгидрил-4-метилфенил)имино] аценафтен), полученного в результате связывания диоксида углерода дииминовым гидридом алюминия [(Ar^{BiG}-bian)Al(H)₂]⁺[Li(Thf)₄]⁻, с боран-диметилсульфидом и аммиаком. Реакция I с BH₃·SMe₂ (1 : 1) в толуоле приводит к продукту гидроборирования одной форматной группы [(Ar^{BiG}-bian)Al(μ-OC(H)O)(OB(H)OCH₃)Li(Thf)₂] (II), в то время как взаимодействие I и BH₃·SMe₂ (1 : 2) протекает с восстановлением обеих форматных групп и образованием комплекса [(Ar^{BiG}-bian)Al(OBOCH₃)₂OLi₂(Thf)₂BH₄]₂ (III), метоксибороксина (CH₃OBO)₃ и, предположительно, соединения [(Ar^{BiG}-bian)AlOCH₃]. Реакция I с 1 эквивалентом аммиака в ТГФ дает аддукт [(Ar^{BiG}-bian)Al(NH₃)(μ-OC(H)O)₂Li(Thf)₂] (IV), в котором аммиак координирован к атому алюминия, а ключевые связи в I не подверглись аммонолизу. Соединения II–IV охарактеризованы спектроскопией ИК и ЯМР, а также элементным анализом и PCA (CCDC № 2255017 (II), 2255018 (III), 2255019 (IV)).

Ключевые слова: алюминий, гидриды, аценафтен-1,2-диимины, диоксид углерода, бораны, малые молекулы, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0132344X24030031 EDN: NSSAKH

Интенсификация современных промышленных процессов и увеличение производственных мощностей неизбежно приводят к росту эмиссии диоксида углерода в окружающую среду. Поскольку углекислый газ снижает инфракрасное излучение Земли в космос на различных длинах волн, его накопление в атмосфере усиливает парниковый эффект, приводя к росту температуры поверхности Земли и, как следствие, увеличению рисков возникновения ряда экологических, а также социально-экономических проблем [1]. С другой стороны, молекула CO₂ может рассматриваться в качестве возобновляемого источника углерода и доступного C₁-синтона для нужд химической промышленности. Данное обстоятельство привлекает особое внимание исследователей и обуславливает поиски способов улавливания, связывания и каталитической трансформации диоксида углерода в практически ценные химические соединения, в частности углеводороды, этанол, циклические карбонаты и ряд других [2–7]. Очень часто конверсия CO₂ осуществляется за

счет использования гомогенных каталитических систем, содержащих переходные металлы [2–4, 6]. Однако в последнее время наблюдается значительный интерес к применению комплексов металлов главных подгрупп в качестве катализаторов реакций с участием диоксида углерода как недорогих, доступных и малотоксичных альтернатив производным на основе *d*-элементов. В частности, скорпионатные [8], инденовые [9], гуанидинатные [10] и амидинатные [11] производные алюминия демонстрируют высокую активность в каталитическом присоединении CO₂ к окисям алкенов. Другим примером эффективного использования комплексов металлов главных подгрупп в функционализации диоксида углерода является его гидрирование кремний- и борорганическими соединениями. Так, производные магния [12, 13], алюминия [14] и галлия [15], активированные *tris*(пентафторфенил)бораном B(C₆F₅)₃, способны осуществлять каталитическое гидросилилирование CO₂ до *bis*-силилацетальных, метоксисилильных производных

и метана. С помощью *trpc*[(1-изопропилбензи-мидазол-2-ил)диметилсилил]метильного комплекса магния $\{[Tism^{iPrBenz}]Mg\}[HB(C_6F_5)_3]$ из диоксида углерода и трифенилсилана был получен биссилилацеталь $H_2C(OSiPh_3)_2$, который является источником мономерного формальдегида, а также CH_2 -фрагмента, способного функционализировать различные классы органических соединений [13]. Реакции гидрирования молекулы CO_2 различными боранами в присутствии каталитических количеств комплексов непереходных металлов также известны. В частности, β -дикетиминатные гидридные производные магния, кальция [16], алюминия [17] и галлия [18] успешно катализируют гидроборирование диоксида углерода пинаколбораном (HВpin) до предшественника метанола — метоксиборпинаколята (pinBOCH₃). Кроме того, исследования каталитической активности *bis*-имидазольных [19] и *bis*(фосфоранил)метанидного [20] алюминиевых гидридов в реакциях CO_2 с некоторыми боранами продемонстрировали влияние строения используемых боргидридов (пинаколборан, катехолборан, $VH_3 \cdot SMe_2$) на селективность и выход продуктов восстановления. Как правило, во всех упомянутых выше примерах реакций гидроборирования и гидросилилирования с использованием гидридных комплексов каталитический цикл запускается путем связывания молекулы CO_2 комплексом за счет внедрения по связи металл—водород. В некоторых случаях были выделены и охарактеризованы образующиеся при этом формиатные производные, способные к дальнейшему последовательному гидрированию и образованию ацетальных или метоксильных продуктов, а также генерированию каталитически активного металлгидридного интермедиата, который взаимодействует со следующей молекулой CO_2

[12, 13, 15, 16, 18–20]. Однако как образование формиатного производного, так и его дальнейшее восстановление не являются достаточным условием для реализации каталитического цикла трансформации диоксида углерода. Например, несмотря на способность β -дикетиминатного гидридного комплекса алюминия (NacNac)Al(Et)H (NacNac = $C(MeC^{Dpp}N)_2$, Dpp = 2,6-*iPr*- C_6H_3) образовывать с CO_2 соответствующий формиат (NacNac)Al(Et)OCHO, восстановление последнего различными боргидридами не приводит к регенерации исходного алюмогидрида или другой молекулярной системы, содержащей активную связь Al—H [21]. Вместо этого наблюдается образование алюмобороксильных комплексов, не способных к дальнейшему связыванию молекул диоксида углерода, что исключает применение соединения (NacNac)Al(Et)H в качестве катализатора. Следовательно, детальное изучение стехиометрических реакций диоксида углерода с гидридными комплексами металлов главных подгрупп, а также процессов восстановления образующихся аддуктов является важной задачей.

Ранее мы синтезировали различные дигидридные производные алюминия на основе аценафтен-1,2-дииминовых лигандов Dpp-bian и Ar^{BIG}-bian (Dpp-bian = 1,2-*bis*[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен; Ar^{BIG}-bian = 1,2-*bis*[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен) [22–24] (схема 1).

В реакциях этих дигидридов с диоксидом углерода продемонстрировано влияние пространственной загруженности лиганда на строение образующихся продуктов гидроалюминирования, а также селективность процесса [24, 25]. Кроме того, были изучены реакции гидроборирова-

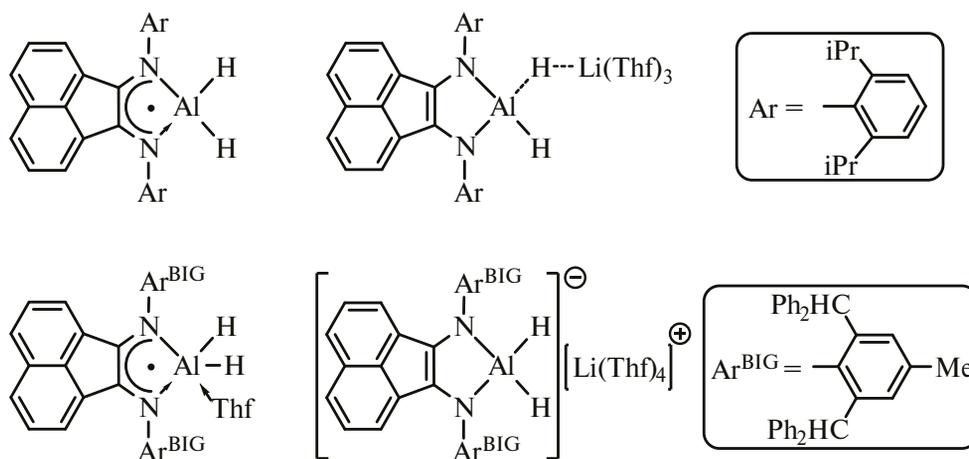


Схема 1.

ния гемдиолятного $\{[(\text{Dpp-bian})\text{AlO}_2\text{CH}_2\}_2]$ [26, 27] и бис-формиатного $\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})_2\text{Li}(\text{Thf})_2]$ [26] (I) производных некоторыми боранами. Для процессов восстановления производного $\{[(\text{Dpp-bian})\text{AlO}_2\text{CH}_2\}_2]$ осуществлены квантово-химические расчеты и установлена взаимосвязь между строением используемого боргидрида и предпочтительным направлением реакций [26, 27]. В продолжение исследований возможности применения гидридных производных алюминия на основе лигандов Ar-bian для трансформации CO_2 в данной работе нами были изучены реакции бис-формиата I с боран-диметилсульфидом ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) в мольных соотношениях 1 : 1 и 1 : 2. Производное I было выбрано ввиду легкости его получения с высоким выходом взаимодействием соответствующего дигидрида со стехиометрическим количеством CO_2 , а гидробиорирующий агент $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ — ввиду его доступности и распространенности применения в качестве восстановителя ненасыщенных соединений, включая карбонильные. Также нами была проведена реакция I с аммиаком для определения возможности использования I в реакциях восстановительного гидроформилирования аминов. Данный процесс пользуется особой популярностью, поскольку позволяет осуществлять метилирование аминов диоксидом углерода в присутствии восстановителей, например силанов, без использования потенциально опасных реагентов, таких как метилйодид и диазометан [28—31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции по синтезу комплексов, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка или в атмосфере аргона (Glovebox M. Braun). Бисформиат I получали по реакции дигидрида $\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{H})_2\}[\text{Li}(\text{Thf})_4]^+$ [25] с избытком CO_2 . Боран-диметилсульфид (Aldrich) использовали без предварительной очистки. Аммиак (99.9999 %, производитель — компания Horst) отбирали в ампулу из баллона без предварительной очистки/осушки с использованием вакуумированной газовой линии. Тетрагидрофуран, дейтеротетрагидрофуран и толуол сушили кипячением над бензофенонкетилем натрия и хранили в инертной атмосфере над молекулярными ситами (3 Å), после чего отбирали в токе азота непосредственно перед использованием. ИК-спектры снимали на спектрометре ФСМ-1201. Спектры ЯМР ^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{13}C , HSQC регистрировали на спектрометрах Bruker Avance NEO 300 (300 МГц) и Bruker Avance III (400 МГц). Элементный анализ вы-

полняли сжиганием образцов в автоматическом анализаторе Elementar Vario EL Cube. Выходы синтезированных комплексов рассчитывали на количества использованного $(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{H})_2[\text{Li}(\text{Thf})_4]^+$.

Синтез $\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3)\text{Li}(\text{Thf})_2]$ (II). Из темно-синего раствора соединения I (0.5 ммоль, 0.86 г), полученного *in situ* в ТГФ (20 мл), при пониженном давлении удалили ТГФ, добавили толуол (15 мл). Затем к полученному раствору конденсацией добавили боран-диметилсульфид ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (0.038 г, 0.5 ммоль)). Кристаллизацией из полученного раствора выделили синие ромбоэдрические кристаллы $\text{II} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Выход — 0.39 г (55%). $T_{\text{пл}} = 220\text{—}225^\circ\text{C}$ (разл.).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3084 сл, 3057 сл, 3025 сл, 1613 о.с (OC(H)O), 1515 ср, 1493 с, 1445 с, 1335 сл, 1318 ср, 1293 сл, 1275 ср, 1179 ср, 1155 сл, 1128 сл, 1077 ср, 1052 сл, 1032 с, 1003 сл, 979 ср, 932 с, 915 ср, 856 ср, 830 ср, 809 сл, 760 с, 742 ср, 701 оч. с, 677 с, 645 сл, 623 ср, 605 с, 578 сл, 562 ср.

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц; ТГФ- d_3 ; 298 К; d, м.д., J, Гц) 7.26—6.90 (м., 72H, аром. и 20H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 6.78—6.65 (м., 16H, аром. и 4H, $\text{C}_6\text{H}(\text{Ph})_2$), 6.62 (д., 4H, нафталиновая часть, J = 8.08), 6.55 (с., 4H, $\text{C}_6\text{H}(\text{Ph})_2$), 6.36 (с., 2H, OC(H)O), 6.11 (д.д., 4H, нафталиновая часть, $J_1 = 7.03$, $J_2 = 8.08$), 4.87 (д., 4H, нафталиновая часть, J = 7.03), 3.99 (уш. с., 2H, BH), 3.59 (с., 16H, ТГФ), 2.78 (с., 6H, OCH_3), 2.32 (с., 12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 2.23 (с., 12H, CH_3), 1.74 (с., 16H, ТГФ).

Найдено, %: C 82.53; H 6.38; N 2.04.

Для $\text{C}_{196}\text{H}_{178}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Li}_2\text{Al}_2$ (M = 2838.87)

вычислено, %: C 82.92; H 6.32; N 1.97.

Синтез $\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Al}(\text{OVOCH}_3)_2\text{OLi}_2(\text{Thf})_2\text{BH}_4]$ (III). Из темно-синего раствора соединения I (0.5 ммоль, 0.86 г), полученного *in situ* в ТГФ (20 мл), при пониженном давлении удалили ТГФ, добавили толуол (15 мл). Затем к полученному раствору конденсацией добавили боран-диметилсульфид ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (0.076 г, 1.0 ммоль)). Цвет раствора не изменился. Кристаллизацией из полученного раствора выделили зеленые пластинчатые кристаллы $\text{III} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Выход — 0.26 г (36%). $T_{\text{пл}} = 192\text{—}195^\circ\text{C}$ (разл.).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3083 сл, 3058 сл, 3026 сл, 2308 (B—H) с, 2244 (B—H) с, 1621 с, 1599 с, 1539 сл, 1530 сл, 1504 оч. с, 1493 оч. с, 1439 оч. с, 1333 с,

1289 сл, 1274 ср, 1217 ср, 1197 сл, 1156 сл, 1145 сл, 1129 ср, 1102 с, 1077 ср, 1031 с, 1002 сл, 978 сл, 954 сл, 931 оч. с, 893 с, 881 с, 852 сл, 807 ср, 800 сл, 788 сл, 760 оч. с, 743 ср, 728 ср, 698 оч. с, 623 с, 607 с.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; ТГФ- d_8 ; 297.1 К; d, м.д., J , Гц): 7.23—7.17 (м., 8H, аром.), 7.17—7.05 (м., 24H, аром. и 20H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 7.05—6.95 (м., 24H, аром.), 6.89 (с., 8H, CH *meta*-Ar^N), 6.85 (с., 8H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 6.65—6.56 (м., 24H, аром.), 6.42 (д., 4H, нафталиновая часть, $J = 8.03$), 5.99 (д.д., 4H, нафталиновая часть, $J_1 = 7.03$, $J_2 = 8.03$), 4.81 (д., 4H, нафталиновая часть, $J = 7.03$), 3.60 (с., 32H, ТГФ), 2.78 (с., 12H, OCH_3), 2.32 (с., 12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 2.20 (с., 12H, CH_3), 1.74 (с., 32H, ТГФ), -0.47 (септ. и кварт., 8H, $^{10,11}\text{BH}_4$, $J_1 = 27.10$, $J_2 = 81.19$). Спектр ЯМР ^7Li (155 МГц, ТГФ- d_8 , 297.1 К): -0.75 (с). Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 МГц, ТГФ- d_8 , 297.1 К): -41.76 (с.).

Найдено, %: C 78.93; H 6.47; N 2.01.
Для $\text{C}_{190}\text{H}_{188}\text{B}_6\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Li}_4\text{Al}_2$ ($M = 2898.01$)
вычислено, %: C 78.74; H 6.54; N 1.93.

Синтез [(Ar^{BIG}-bian)Al(NH₃)(μ-OC(H)O)₂Li(Ehf)₂] (IV). К замороженному темно-синему раствору соединения I, полученного *in situ* действием избытка CO₂ на 0.5 ммоль (0.86 г) раствора дигидрида [(Ar^{BIG}-bian)Al(H)₂]⁻[Li(Thf)₄]⁺, в ТГФ (20 мл) сконденсировали 0.51 ммоль (12.3 мл) NH₃. При медленном нагревании реакционной смеси до комнатной температуры цвет раствора изменился с темно-синего на зеленый. Кристаллизацией из полученного раствора выделили зеленые кристаллы IV · 2 Thf ромбоэдрической формы. Выход — 0.51 мг (70%). $T_{\text{пл}} = 158\text{—}160^\circ\text{C}$ (разл.).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3347 ср (N—H), 3267 сл, 3082 сл, 3057 сл, 3024 сл, 1654 (OC(H)O) оч. с, 1600 с, 1527 оч. с, 1494 с, 1351 с, 1290 сл, 1269 ср, 1214 сл, 1181 с, 1153 сл, 1069 с, 1048 ср, 1032 ср, 1003 ср, 930 с, 917 сл, 893 сл, 832 сл, 807 ср, 797 сл, 755 с, 701 оч. с, 683 сл, 659 ср, 622 ср, 606 с, 566 ср.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298.4 К, d, м.д., J , Гц): 7.25—7.15 (м., 18H, аром. и 2H, нафталиновая часть), 6.97—6.89 (м., 10H, аром.), 6.89—6.88 (м., 16H, аром.), 6.71 (с., 2H, OC(H)O), 6.71 (д.д., 2H, нафталиновая часть, $J_1 = 8.28$, $J_2 = 7.03$), 6.63 (с, 4H, $\text{CH}(\text{Ph})_2$), 6.14 (д., 2H, нафталиновая часть, $J = 7.03$), 1.95 (с., 6H, CH_3), 0.97 (уш. с., 3H, NH_3). Спектр ЯМР ^{15}N (на основании данных ЯМР ^1H — ^{15}N HSQC, 40.55 МГц, C_6D_6 , 298.4 К, d, м.д.) 11.5.

Найдено, %: C 78.62; H 6.94; N 2.49.
Для $\text{C}_{96}\text{H}_{97}\text{N}_3\text{O}_8\text{LiAl}$ ($M = 1454.68$)
вычислено, %: C 79.26; H 6.72; N 2.89.

РСА II · 4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, III · 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и IV · 2 Thf (далее для простоты — II, III, IV) проведен на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 Quest (ω - и ϕ -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100(2) \text{ K}$). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведены с использованием программы APEX3 [32]. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [33, 34]. Структуры решены методом “dual-space” с помощью программы SHELXT [35] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника”. Атомы водорода формируют лиганды OC(H)O и фрагменты OB(H)O в II, а также боргидридных групп BH_4 в III найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. Уточнения структур проведены с использованием программного пакета SHELXTL [36, 37]. Учет поглощения произведен по программе SADABS [38]. В кристаллах II, III и IV найдены разупорядоченные в общем положении сольватные молекулы толуола (II, III) и ТГФ (IV) в соотношении 4 : 1, 2 : 1 и 2 : 1 соответственно к молекуле Al комплекса. В комплексе III координированные молекулы ТГФ разупорядочены по двум положениям. Аналогично в комплексе IV один Ph-заместитель лиганда Ar^{BIG}-bian разупорядочен по двум положениям. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2—4 для соединений II—IV соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К раствору соединения I в толуоле конденсацией в вакууме добавили 1 мольный эквивалент $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Кристаллизацией (~24 ч) из полученной реакционной смеси были выделены синие ромбоэдрические кристаллы продукта гидроборирования [(Ar^{BIG}-bian)Al(μ-OC(H)O)(OB(H)OCH₃)Li(Thf)₂] (II) с выходом 55% (схема 2), охарактеризованного методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементным анализом, а также РСА.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур II · 4 C₆H₅CH₃, III · 2 C₆H₅CH₃ и IV · 2 Thf

Параметр	Значение		
	II · 4 C ₆ H ₅ CH ₃	III · 2 C ₆ H ₅ CH ₃	IV · 2 Thf
Брутто-формула	C ₁₉₆ H ₁₇₈ B ₂ N ₄ O ₁₀ Li ₂ Al ₂	C ₁₉₀ H ₁₈₈ B ₆ N ₄ O ₁₄ Li ₄ Al ₂	C ₉₆ H ₉₇ N ₃ O ₈ LiAl
<i>M</i>	2838.87	2898.01	1454.68
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ /n	<i>Pbca</i>
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	15.3731(8)	14.8500(6)	21.8482(7)
<i>b</i> , Å	15.6121(8)	20.6609(9)	26.3438(9)
<i>c</i> , Å	18.1505(9)	27.0145(11)	28.0759(9)
α , град	65.077(2)	90	90
β , град	82.665(2)	104.5012(13)	90
γ , град	75.969(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	3831.1(3)	8024.4(6)	16159.5(9)
<i>Z</i>	1	2	8
ρ (выч.), г/см ³	1.230	1.199	1.196
μ , мм ⁻¹	0.085	0.083	0.085
<i>F</i> (000)	1504	3072	6192
Размер кристалла, мм	0.27 × 0.17 × 0.09	0.32 × 0.19 × 0.16	0.42 × 0.13 × 0.07
Область измерений по θ , град	2.21–27.21	2.03–26.02	1.71–26.02
Интервалы индексов отражений	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, –32 ≤ <i>k</i> ≤ 31, –32 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Измеренных отражений	166326	101571	159880
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	16758 (0.0628)	15809 (0.0565)	15905 (0.1045)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12743	12837	10733
Поправка на поглощение (макс/мин)	0.959 / 0.837	0.9586 / 0.8004	0.746 / 0.613
Данные/ограничения/параметры	16758 / 1223 / 1069	15809 / 230 / 1036	15905 / 1159 / 1025
GOOF	1.062	1.075	1.040
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0656 / 0.1342	0.0993/0.2214	0.0877 / 0.2365
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.0926 / 0.1464	0.1198 / 0.2316	0.1271 / 0.2624
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.603/–0.469	0.626 / –1.088	1.158 / –0.594

Таблица 2. Основные длины связей и углы в комплексе II · 4 C₆H₅CH₃

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Al(1)–N(1)	1.8319(18)	–	–
Al(1)–N(2)	1.8443(17)	O(1)–C(79)	1.272(3)
Al(1)–O(1)	1.7972(17)	O(2)–C(79)	1.218(3)
Al(1)–O(3)	1.7414(16)	O(3)–B(1)	1.347(3)
Li(1)–O(2)	1.937(5)	O(4)–B(1)	1.353(3)
O(2)–Li(1)'	2.015(5)	N(1)–C(1)	1.411(3)
Li(1)–O(3)	2.013(5)	N(2)–C(2)	1.402(3)
Li(1)–O(4)	2.318(6)	C(1)–C(2)	1.375(3)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
N(1)Al(1)N(2)	93.09(8)	O(2)Li(1)O(3)	96.9(2)
O(1)Al(1)O(3)	103.07(8)	O(2)Li(1)O(4)	100.6(2)
O(3)Li(1)O(4)	62.78(15)	Li(1)O(2)Li(1)'	96.03(19)
O(2)Li(1)O(2)'	83.97(19)	–	–

Таблица 3. Основные длины связей и углы в комплексе III · 2 C₆H₅CH₃

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Al(1)—N(1)	1.842(3)	Li(2)—H(2)	2.13(5)
Al(1)—N(2)	1.842(3)	Li(2)—H(3)'	1.93(5)
Al(1)—O(1)	1.772(3)	O(1)—B(2)	1.315(5)
Al(1)—O(2)	1.756(3)	O(2)—B(3)	1.329(5)
Li(1)—O(3)	1.946(9)	O(4)—B(2)	1.403(5)
Li(1)—O(4)	2.092(8)	O(4)—B(3)	1.398(5)
Li(2)—O(5)	1.952(8)	N(1)—C(1)	1.406(5)
Li(1)—H(1)	1.90(6)	N(2)—C(2)	1.400(4)
Li(1)—H(2)	1.88(5)	C(1)—C(2)	1.373(5)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(1)Li(1)N(2)	92.95(14)	O(3)Li(1)O(4)	68.0(3)
O(1)Al(1)—O(2)	99.94(13)	H(1)Li(1)H(2)	57(3)
Al(1)O(1)B(2)	123.3(3)	O(4)Li(1)H(2)	99.4(16)
Al(1)O(2)B(3)	125.4(3)	O(3)Li(1)H(1)	99(2)
O(1)B(2)O(4)	126.0(4)	O(5)Li(2)H(3)'	95(2)
O(2)B(3)O(4)	123.2(4)	H(3)'Li(2)H(2)	136(2)
B(2)O(4)B(3)	121.7(3)	H(2)Li(2)O(5)	118.3(15)

Таблица 4. Основные длины связей и углы в комплексе IV · 2 Thf

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Al(1)—N(1)	1.897(3)	Li(1)—O(6)	1.942(8)
Al(1)—N(2)	1.918(3)	O(1)—C(79)	1.283(4)
Al(1)—N(3)	2.049(3)	O(2)—C(79)	1.218(4)
Al(1)—O(1)	1.833(3)	O(3)—C(80)	1.260(4)
Al(1)—O(3)	1.836(3)	O(4)—C(80)	1.219(5)
Li(1)—O(2)	1.841(8)	N(1)—C(1)	1.410(4)
Li(1)—O(4)	1.881(8)	N(2)—C(2)	1.379(4)
Li(1)—O(5)	1.963(8)	C(1)—C(2)	1.383(5)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(1)Al(1)N(2)	86.18(12)	Al(1)O(3)C(80)	150.1(3)
N(2)Al(1)N(3)	169.99(13)	O(1)C(79)O(2)	127.7(4)
N(1)Al(1)N(3)	89.43(12)	O(3)C(80)O(4)	127.0(4)
O(1)Al(1)O(3)	111.40(12)	C(79)O(2)Li(1)	145.7(3)
O(1)Al(1)N(1)	110.92(12)	C(80)O(4)Li(1)	140.5(4)
O(3)Al(1)N(1)	137.57(13)	O(2)Li(1)O(4)	115.0(4)
Al(1)O(1)C(79)	141.0(2)	O(5)Li(1)O(6)	113.7(4)

Структурные параметры комплексов депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2255017 (II), 2255018 (III), 2255019 (IV)), ccdc.cam.ac.uk/getstructures.

В результате реакции происходит селективное гидроборирование одной из формиатных групп в I до фрагмента OB(H)OCH₃ с образованием димерного производного II за счет связывания атомов лития карбонильными атомами кислорода. Мы предполагаем, что восстановление формиат-иона протекает через проме-

жуточное образование ацеталя, содержащего звено Al—O—CH₂—O—BH₂. Далее, в результате внутримолекулярной перегруппировки происходит образование фрагмента Al—O—BH₂ и координированной к атому лития молекулы формальдегида. Последняя подвергается гидроборированию по связи C=O, и образуется фрагмент Al—OB(H)OCH₃. Аналогичный механизм был предложен для образования (NacNac)Al(Et)OB(H)OCH₃ при взаимодействии дикетиминатного комплекса алюминия (NacNac)Al(Et)OCHO с BH₃ · SMe₂ [21].

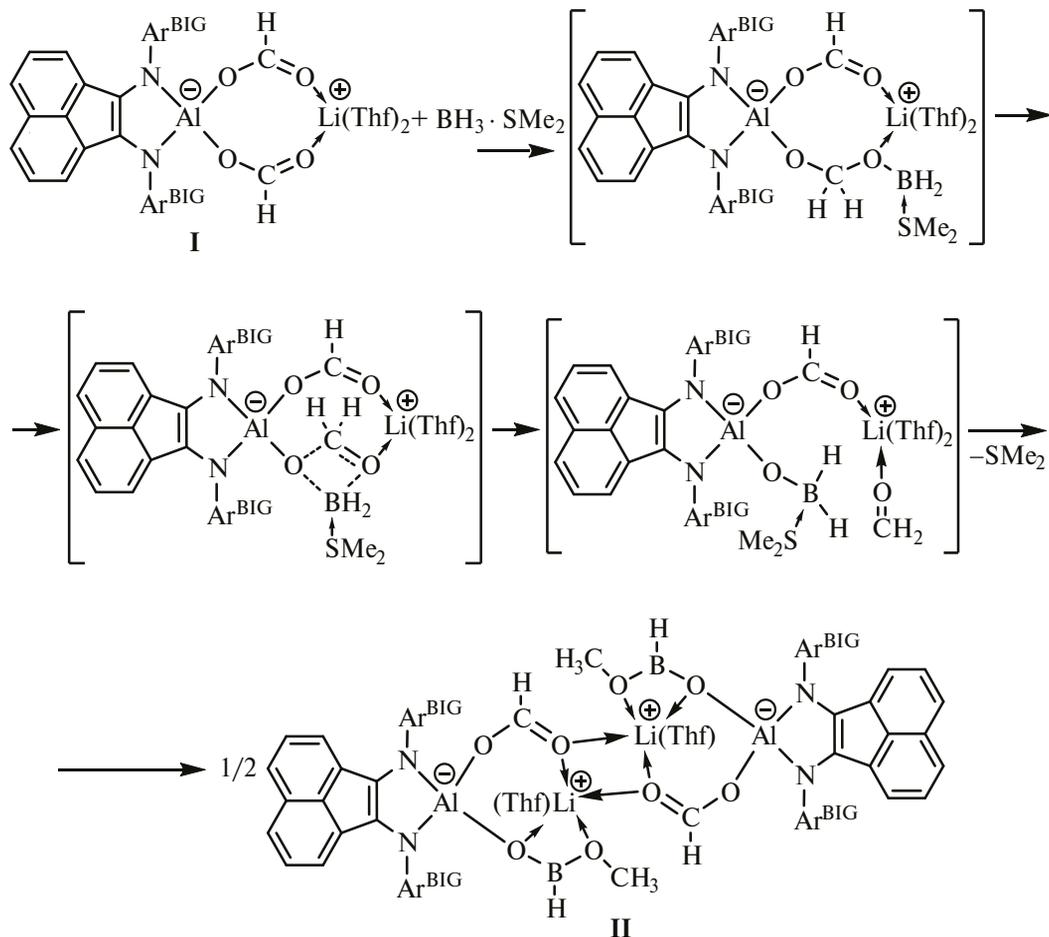


Схема 2.

На основании данных спектроскопии ЯМР (^1H , DEPT, ^1H – ^{13}C HSQC) были определены химические сдвиги протонов и атомов углерода ключевых звеньев в II. Так, для заместителей – OCH_3 и – $\text{OC}(\text{H})\text{O}$ – характерны значения δ_{H} 2.78 (с., 6H) и δ_{C} 51.0 (2C) м.д., а также δ_{H} 6.36 (с., 2H) и δ_{C} 165.8 (2C) м.д. соответственно. Гидрид-ионы, связанные с атомами бора, проявляются в виде уширенного синглета при δ_{H} 3.99 м.д. (2H). К сожалению, зарегистрировать сигнал ЯМР ядер ^{11}B не удалось, по всей видимости, из-за его слабой интенсивности и перекрытия с сигналом от борсиликатного стекла ампулы ЯМР.

С целью гидроборирования обеих формиатных групп нами было исследовано взаимодействие I с двумя мольными эквивалентами $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Как и в случае синтеза II реакцию проводили в толуоле, после чего кристаллизацией из раствора выделили зеленые пластинчатые кристаллы III с выходом 36% (схема 3) и охарактеризовали их физико-химическими методами, включая PCA.

Метоксильные группы в III на спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ представлены только одним сигналом при δ_{H} 2.78 (с., 12H) и δ_{C} 50.4 (4C) м.д. соответственно, что указывает на эквивалентность четырех фрагментов – OCH_3 в растворе. Очевидно, это вызвано быстрыми динамическими процессами относительно шкалы времени регистрации спектров ЯМР. Следует отметить, что химические сдвиги, характеризующие заместители – OCH_3 , близки к таковым для продукта II. В спектре ЯМР ^{11}B не наблюдается сигнала атомов бора, составляющих шестичленный алюмооксоборосильный гетероцикл соединения III по тем же причинам, что и для II. Однако для атомов бора боргидрида аниона наблюдается отчетливый сигнал ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ при δ_{B} –41.76 м.д. Кроме того, гидрид-ионы группы $[\text{BH}_4]^-$ характеризуются одновременно септетом и кватертом при δ_{H} –0.47 м.д., демонстрирующими спин-спиновое взаимодействие ^1H – ^{10}B ($S(^{10}\text{B}) = +3$; $J = 27.10$ Гц) и ^1H – ^{11}B ($S(^{11}\text{B}) = -3/2$; $J = 81.19$ Гц) соответственно.

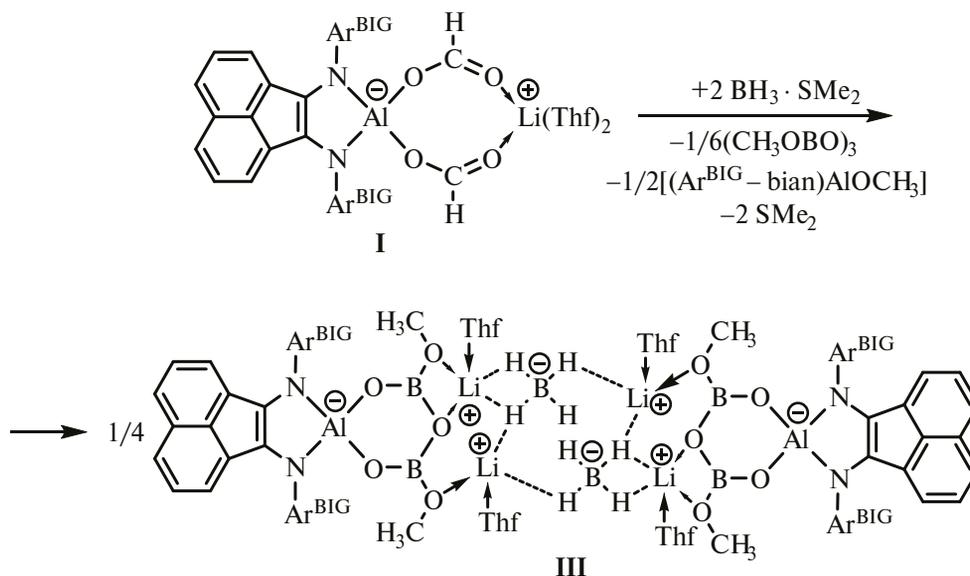


Схема 3.

Как видно из схемы 3, при образовании соединения III обе формиатные группы восстанавливаются до метоксильных. Относительно низкий выход III позволяет предположить образование нескольких продуктов реакции. Наиболее вероятным сценарием, описывающим данный процесс, является первоначальное формирование продукта гидроборирования II, который затем взаимодействует со вторым эквивалентом $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Далее, в результате серий внутри- и межмолекулярных взаимодействий происходят перегруппировки, приводящие к образованию не только III, но и, вероятно, производного алюминия состава $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_3]$, а также триметоксибороксина $(\text{CH}_3\text{OVO})_3$ в мольных соотношениях 1/4 : 1/2 : 1/6 соответственно. Для подтверждения этого предположения мы провели реакцию II с 1 мольным эквивалентом боран-диметилсульфида в ампуле для регистрации спектров ЯМР в ТГФ- d_8 . Через 5 ч после смешения реагентов в спектрах ЯМР ^1H и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ начали появляться сигналы, относящиеся к соединению III, а также к триметоксибороксину, для которого характерны синглеты при δ_{H} 3.47 и δ_{B} 18.41 м.д. [39]. После окончания реакции (~2 сут) соотношение интегральных интенсивностей сигналов, принадлежащих метоксильным группам в $(\text{CH}_3\text{OVO})_3$ и III, составило 1 к 2, что соответствует мольному соотношению этих продуктов согласно схеме 3. К сожалению, нам не удалось идентифицировать с помощью спектроскопии ЯМР предполагаемое соединение $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_3]$ ввиду множества перекрывающихся сигналов в областях, характерных для подобного

типа соединений. Многократные попытки выделить его в индивидуальном кристаллическом состоянии также оказались безуспешными.

Для взаимодействия *бис*-формиата I с аммиаком к замороженному раствору I в ТГФ конденсацией добавили 1 мольный эквивалент NH_3 . После нагревания реакционной смеси до комнатной температуры цвет раствора изменился с темно-синего на зеленый. Кристаллизацией (~40 °C) из данного раствора были выделены зеленые ромбоэдрические кристаллы производного IV с выходом 70% (схема 4) и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, а также РСА.

В результате данной реакции не наблюдается ни аммонолиза амидных связей Al—N, ни взаимодействия аммиака с формиатными группами комплекса. Вместо этого происходит координация одной молекулы аммиака на металлоцентр. Согласно данным ЯМР ^1H в растворенном состоянии в IV оба формиатных протона являются эквивалентными и проявляются в виде синглета при δ_{H} 6.71 м.д. (2H, O=C(H)O). Для атомов углерода O=C(H)O групп характерен сигнал ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ с химическим сдвигом δ_{C} 166.9 м.д. Следует отметить, что координация молекулы NH_3 атомом алюминия приводит к смещению сигнала протонов формиатных фрагментов в слабое поле по сравнению с исходным соединением I на 0.27 м.д. Атомы водорода молекулы аммиака наблюдаются в виде уширенного синглета при δ_{H} 0.97 м.д. (3H). Также, на основании данных ЯМР ^1H — ^{15}N HSQC-эксперимента, был опреде-

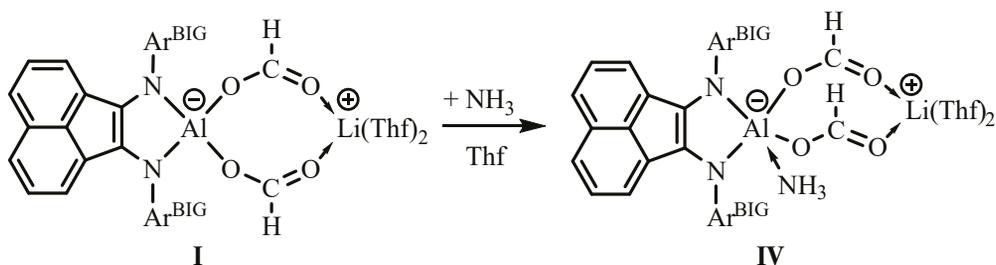


Схема 4.

лен химический сдвиг атома азота координированной молекулы NH_3 , равный δ_N 11.5 м.д.

Строение соединений II, III и IV было установлено методом РСА. Молекулярные структуры комплексов II, III и IV показаны на рис. 1, 2 и 3 соответственно.

Комплекс II представляет собой centrosymmetric димер. Центр инверсии располагается в середине плоского четырехчленного металлоцикла $\text{Li}(1)\text{O}(2)\text{Li}(1')\text{O}(2)'$. Формирование димерной структуры II обусловлено координацией атомов лития $\text{Li}(1)$ и $\text{Li}(1)'$ мостиковыми атомами кислорода $\text{O}(2)$ и $\text{O}(2)'$ двух симметричных формиатных лигандов. В молекуле II формиатный и метоксибороксиновый заместители являются тридентатными мостиковыми лигандами с различными типами координации. $\text{MeOB}(\text{H})\text{O}$ лиганд, связывая атомы алюминия и лития, координируется по типу $\mu_2\text{-kO:k}^2\text{O, O}'$. Формиатный $\text{OC}(\text{H})\text{O}$ лиганд, связывающий три атома металла, имеет тип координации $\mu_3\text{-kO:k}^2\text{O}'$ [40, 41].

Мономерные фрагменты димера II кристаллографически эквивалентны, поэтому обсужде-

ние геометрических параметров будет приведено для одного из них. Лигандное окружение атома алюминия $\text{Al}(1)$ обладает геометрией искаженного тетраэдра (геометрический индекс $\tau_4 = 0.86$) [42], а окружение пятикоординационного атома лития $\text{Li}(1)$ близко к квадратно-пирамидальному (геометрический индекс $\tau_5 = 0.09$). Межатомные расстояния $\text{Al}(1)\text{—O}(1)$, $\text{O}(1)\text{—C}(79)$ и $\text{O}(2)\text{—C}(79)$ фрагмента $\text{OC}(\text{H})\text{O}$ в II незначительно отличаются от таковых в исходном комплексе I [25] и составляют 1.7972(17), 1.272(3) и 1.218(3) Å соответственно (табл. 2). При этом расстояние $\text{O}(2)\text{—C}(79)$ (1.218(3) Å) типично для двойной связи. Согласно литературным данным к настоящему моменту известен только один пример соединения, в котором имеется связанный с атомом алюминия фрагмент $\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3$ — дикетиминатный комплекс алюминия $(\text{NacNac})\text{Al}(\text{Et})\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3$ [21]. В II, как и в случае дикетиминатного производного, атом бора обладает тригональной геометрией. Несмотря на то что длины аналогичных связей рассматриваемых фрагментов $\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3$ в $(\text{NacNac})\text{Al}(\text{Et})\text{OB}(\text{H})\text{OCH}_3$ и II близки, в последнем из-за координирования атомом лития наблюдается практически полное выравнивание межатомных рас-

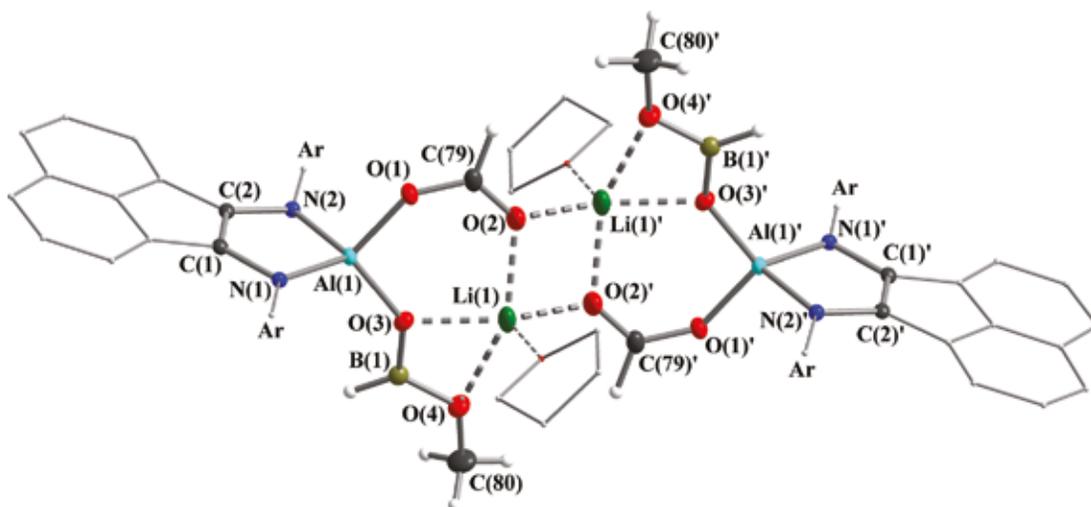


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса II. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением связанных с атомами $\text{C}(79)$, $\text{C}(80)$, $\text{C}(79)'$, $\text{C}(80)'$, $\text{B}(1)$ и $\text{B}(1)'$, а также 2,6-дибензгидрил-4-метилфенильные заместители при атомах азота, не показаны.

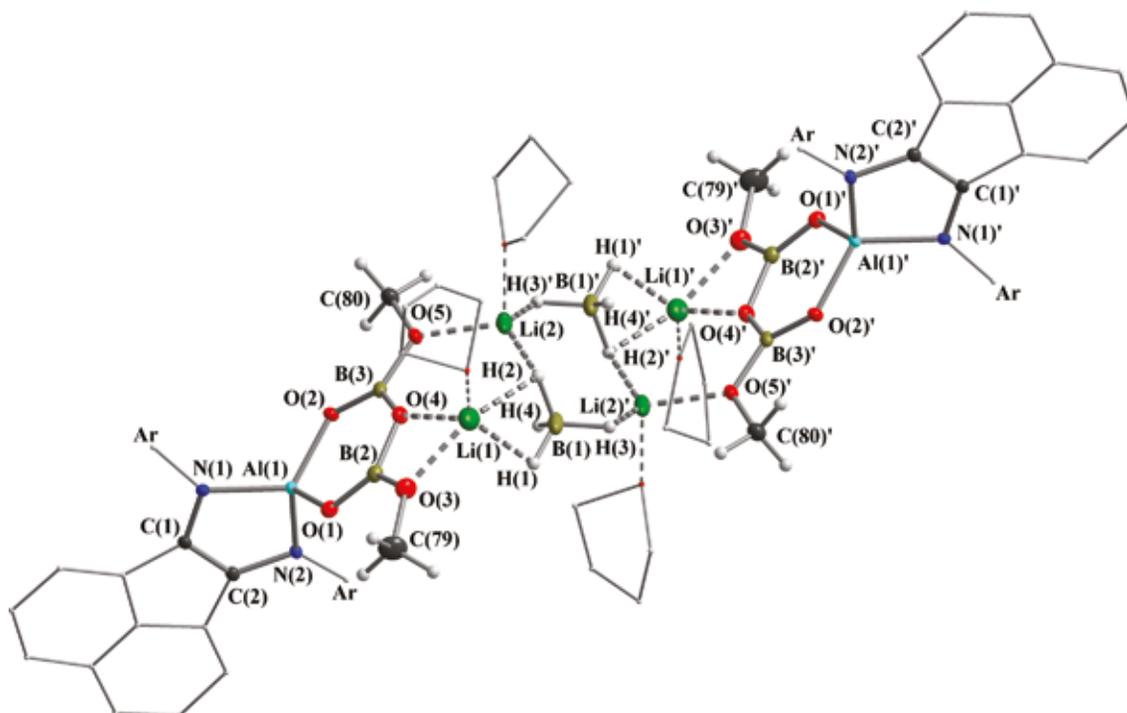


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса III. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением связанных с атомами C(79), C(80), C(79)', C(80)', B(1) и B(1)', а также 2,6-дибензгидрил-4-метилфенильные заместители при атомах азота не показаны.

стояний O(3)—B(1) и B(1)—O(4), равных 1.347(3) и 1.353(3) Å соответственно. Вместе с тем в дикетиминатном производном [21] для этих связей характерны значения в 1.318(2) и 1.357(3) Å.

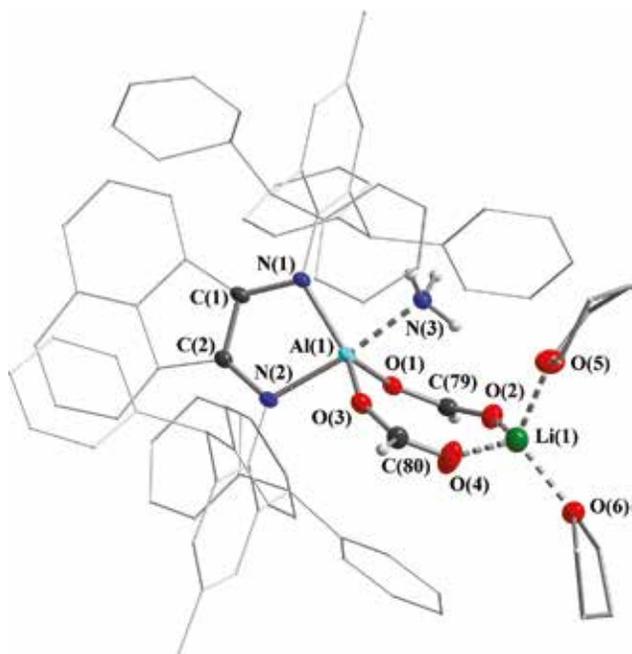


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса IV. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением связанных с атомами N(3), C(79) и C(80), не показаны.

Как и комплекс II, производное III представляет собой центросимметричный димер с центром инверсии, находящимся на линии, соединяющей атомы Li(2) и Li(2)'. Здесь димеризация реализуется благодаря нековалентным взаимодействиям гидрид-ионов боргидридных фрагментов с ионами лития. Каждая из BH_4 групп образует мостики $\text{Li}(1)\text{—H}(2)\text{—Li}(2)$ и $\text{Li}(1)'\text{—H}(2)'\text{—Li}(2)'$ по μ_3^2 -типу, в то время как мостики $\text{Li}(1)\text{—H}(1)$, $\text{Li}(1)'\text{—H}(1)'$, $\text{Li}(2)\text{—H}(3)$ и $\text{Li}(2)'\text{—H}(3)$ характеризуются μ_2^1 -типом связывания [43]. В совокупности, атомы B(1), H(2), Li(2), H(3)', B(1)', H(2)', Li(2)' и H(3) формируют восьмичленную циклическую структуру, приводя к образованию димера III. Ввиду кристаллографической эквивалентности мономерных частей III дальнейшее обсуждение геометрических параметров будет приведено только для одной из них. Кроме взаимодействия с боргидридными фрагментами, атомы лития образуют координационные связи с атомами кислорода $\text{Li}(1)\text{—O}(3)$, $\text{Li}(1)\text{—O}(4)$ и $\text{Li}(2)\text{—O}(5)$ диметоксибороксинового звена $(\text{OBOCH}_3)_2\text{O}$, а также с атомами кислорода молекул ТГФ. Атом Li(1) пятикоординирован, и его лигандное окружение представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду (геометрический индекс $\tau_5 = 0.16$). Координационное окружение атома Li(2) представляет собой искаженный тетраэдр (геометрический индекс $\tau_4 = 0.75$). Спироцентрированный атом

алюминия (КЧ 4) координирован Ar^{BIG} -bian лигандом в дианионной форме, а также диметоксибороксиновым звеном. Длины связей $\text{Al}(1)\text{—O}(1)$ и $\text{Al}(1)\text{—O}(2)$ в III (1.772(3) и 1.756(3) Å соответственно, см. табл. 3) практически равны длинам связей Al—O (средн. 1.763 Å) в исходном соединении I [25]. Кольцо AlB_2O_3 является плоским, о чем свидетельствует сумма углов цикла, равная 719.54° , т.е. фактически равная (в рамках погрешностей) сумме углов плоского шестиугольника (720°). Расположение циклов $\text{Al}(1)\text{—N}(1)\text{—C}(1)\text{—C}(2)\text{—N}(2)$ и $\text{Al}(1)\text{—O}(1)\text{—B}(2)\text{—O}(4)\text{—B}(3)\text{—O}(2)$ близко к ортогональному (89.3°). К настоящему времени известно несколько NacNac -производных, содержащих циклическое AlB_2O_3 ядро [44–47], однако комплекс на основе аценафтен-1,2-дииминового лиганда с таким фрагментом получен впервые.

Соединение IV является продуктом координации молекулы аммиака *bis*-формиатом I, в результате чего атом алюминия становится пятикоординационным, а его лигандное окружение приобретает промежуточную геометрию между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой (геометрический индекс $\tau_5 = 0.54$).

Увеличение координационного числа алюминиевого металлоцентра приводит к некоторому удлинению связей Al—N (ср. 1.907 Å) и Al—O (средн. 1.835 Å) (см. табл. 4) по сравнению с исходным I, для которого аналогичные значения равны 1.843 Å (средн.) и 1.763 Å (средн.) соответственно [25]. Атомы N(2), Al(1) и N(3) лежат практически на прямой линии (угол $\text{N}(2)\text{—Al}(1)\text{—N}(3)$ составляет 170°). Атом Li(1) дополнительно координирован двумя молекулами ТГФ и имеет искаженное тетраэдрическое окружение ($\tau_4 = 0.91$). Во всех комплексах II–IV длины связей $\text{N}(1)\text{—C}(1)$, $\text{C}(1)\text{—C}(2)$ и $\text{N}(2)\text{—C}(2)$ близки между собой и характерны для дианионного состояния Ar^{BIG} -bian лиганда.

Таким образом, нами реализовано селективное гидроборирование *bis*-формиатного комплекса I боран-диметилсульфидом в мольных соотношениях 1 : 1 и 1 : 2 с образованием продукта моногидроборирования II в первом случае и смеси III, триметоксибороксина и предположительно комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_3]$ во втором. Наблюдаемые продукты гидроборирования отличаются от продуктов восстановления I пинаколбораном [26]. Образование с высоким выходом аммиачного аддукта IV, не приводящее к аммонолизу ключевых связей в I, позволяет определить подобного рода реакции в качестве перспективных для

гидроформилирования аминов оксидом углерода (IV) с использованием в качестве исходных компонентов аценафтен-1,2-дииминовых производных непереходных металлов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00052 (<https://rscf.ru/project/20-13-00052/>) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF—2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lamb W.F., Wiedmann T., Pongratz J. et al. // Environ. Res. Lett. 2021. V. 16. P. 073005.
2. Liu Q., Wu L., Jackstell R. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 5933.
3. Wang W.-H., Himeda Y., Muckerman J.T. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 23. P. 12936.
4. Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol. SpringerBriefs in Molecular Science, Springer Nature, Switzerland AG, 2018. 128 p.
5. Ye R.-P., Ding J., Gong W. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5698.
6. Zhang Y., Zhang T., Das S. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 1800.
7. Ren M., Zhang Y., Wang X. et al. // Catalysts 2022. V. 12. P. 403.
8. Navarro M., Sánchez-Barba L.F., Garcés A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 3265.
9. Laiwattanapaisarn N., Virachotikul A., Phomphrai K. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 11039.
10. Yepes Y.R., Mesías-Salazar Á., Becerra A. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 2859.
11. Saltarini S., Villegas-Escobar N., Martínez J. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 1172.
12. Rauch M., Parkin G. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 18162.
13. Rauch M., Strater Z., Parkin G. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17754.
14. Huang W., Roisnel T., Dorcet V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 698.
15. Caise A., Hicks J., Fuentes M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 2138.
16. Anker M.D., Arrowsmith M., Bellham P. et al. // Chem.

- Sci. 2014. V. 5. P. 2826.
17. Yan B., Dutta S., Ma X. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 6756.
 18. Abdalla J.A.B., Riddlestone I.M., Tirfoin R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 5098.
 19. Franz D., Jandl C., Stark C. et al. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 5275.
 20. Chia C.-C., Teo Y.-C., Cham N. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 4569.
 21. Caise A., Jones D., Kolychev E.L. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 13624.
 22. Соколов В.Г., Копцева Т.С., Москалев М.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 9. С. 1569 (Sokolov V.G., Koptseva T.S., Moskaev M.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 9. P. 1569).
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1926-1>
 23. Moskaev M.V., Razborov D.A., Bazanov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 94.
 24. Koptseva T.S., Moskaev M.V., Skatova A.A. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 206.
 25. Moskaev M.V., Sokolov V.G., Koptseva T.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 949. P. 121972.
 26. Копцева Т.С., Москалев М.В., Скатова А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 8. С. 1626 (Koptseva T.S., Moskaev M.V., Skatova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 8. P. 1626).
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3571-6>
 27. Koptseva T.S., Skatova A.A., Ketkov S.Y. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 123.
 28. Guzmán J., Torguet A., García-Orduña P. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 897. P. 50.
 29. Li Z., Yu Z., Luo X. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 33972.
 30. Lin S., Liu J., Ma L. // J. CO2 Util. 2021. V. 54. P. 101759.
 31. Zhai G., Liu Q., Ji J. et al. // J. CO2 Util. 2022. V. 61. P. 102052.
 32. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
 33. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
 34. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
 35. Sheldrick G.M. // 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.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
 38. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2016.
 39. Leong B.-X., Lee J., Li Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17629.
 40. Saxena P., Thirupathi N. // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 238.
 41. Lago A.B., Carballo R., Lezama L. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 145.
 42. Yang L., Powell D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. P. 955.
 43. Ruiz J.C.G., Nöth H., Warchhold M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 251.
 44. Yang Z., Ma X., Oswald R.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 12406.
 45. Ma X., Yang Z., Wang X. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2010.
 46. Ma X., Zhong M., Liu Z. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2012. V. 227. P. 580.
 47. Yang Z., Hao P., Liu Z. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 751. P. 788.

Reactions of Carbon Dioxide Bound to Aluminum Diimine Hydride with Borane Dimethyl Sulfide and Ammonia

M. V. Moskaev¹, A. A. Skatova¹*, A. A. Bazanov¹, E. V. Baranov¹, and I. L. Fedushkin¹

¹Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

Abstract — The reaction of aluminum bis-formate acenaphthene-1,2-diimine complex [(ArBIG-bian)Al(μ-OC(H)O)2Li(Thf)2] (I) (ArBIG-bian = 1,2-bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene), prepared by binding carbon dioxide by aluminum diimine hydride [(ArBIG-bian)Al(H)2]–[Li(Thf)4]⁺, with borane dimethyl sulfide and ammonia was studied. The reaction of I with BH₃·SMe₂ (1 : 1) in toluene affords the product of hydroboration of one formate group [(ArBIG-bian)Al(μ-OC(H)O)(OB(H)OCH₃)Li(Thf)2] (II), while the reaction of I with BH₃·SMe₂ (1 : 2) is accompanied by reduction of both formate groups and gives complex [(ArBIG-bian)Al(OBOCH₃)2OLi2(Thf)2BH₄]2 (III), methoxyboroxine (CH₃OBO)₃ and, presumably, compound [(ArBIG-bian)AlOCH₃]. The reaction of I with one equivalent of ammonia in THF gives adduct [(ArBIG-bian)Al(NH₃)(μ-OC(H)O)2Li(Thf)2] (IV), in which ammonia is coordinated to the aluminum atom, while the key bonds in I have not undergone ammonolysis. Compounds II–IV were characterized by IR and NMR spectroscopy, elemental analysis, and X-ray diffraction (CCDC no. 2255017 (II), 2255018 (III), 2255019 (IV)).

Keywords: aluminum, hydrides, acenaphthene-1,2-diimines, carbon dioxide, boranes, small molecules, molecular structure

REFERENCES

- Lamb W.F., Wiedmann T., Pongratz J. et al. // Environ. Res. Lett. 2021. V. 16. P. 073005.
- Liu Q., Wu L., Jackstell R. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 5933.
- Wang W.-H., Himeda Y., Muckerman J.T. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 23. P. 12936.
- Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol. SpringerBriefs in Molecular Science, Springer Nature, Switzerland AG, 2018. 128 p.
- Ye R.-P., Ding J., Gong W. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5698.
- Zhang Y., Zhang T., Das S. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 1800.
- Ren M., Zhang Y., Wang X. et al. // Catalysts 2022. V. 12. P. 403.
- Navarro M., Sánchez-Barba L.F., Garcés A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 3265.
- Laiwattanapaisarn N., Virachotikul A., Phomphrai K. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 11039.
- Yepes Y.R., Mesías-Salazar Á., Becerra A. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. P. 2859.
- Saltarini S., Villegas-Escobar N., Martínez J. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 1172.
- Rauch M., Parkin G. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 18162.
- Rauch M., Strater Z., Parkin G. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17754.
- Huang W., Roisnel T., Dorcet V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 698.
- Caise A., Hicks J., Fuentes M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 2138.
- Anker M.D., Arrowsmith M., Bellham P. et al. // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 2826.
- Yan B., Dutta S., Ma X. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 6756.
- Abdalla J.A.B., Riddlestone I.M., Tirfoin R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 5098.
- Franz D., Jandl C., Stark C. et al. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 5275.
- Chia C.-C., Teo Y.-C., Cham N. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 4569.
- Caise A., Jones D., Kolychev E.L. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. 13624.
- Sokolov V.G., Koptseva T.S., Moskalev M.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 9. P. 1569. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1926-1>
- Moskalev M.V., Razborov D.A., Bazanov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 94.
- Koptseva T.S., Moskalev M.V., Skatova A.A. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 206.
- Moskalev M.V., Sokolov V.G., Koptseva T.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 949. P. 121972.
- Koptseva T.S., Moskalev M.V., Skatova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 8. P. 1626. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3571-6>
- Koptseva T.S., Skatova A.A., Ketkov S.Y. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 123.
- Guzmán J., Torguet A., García-Orduña P. et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 897. P. 50.
- Li Z., Yu Z., Luo X. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 33972.
- Lin S., Liu J., Ma L. // J. CO2 Util. 2021. V. 54. P. 101759.
- Zhai G., Liu Q., Ji J. et al. // J. CO2 Util. 2022. V. 61. P. 102052.
- APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
- SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2016.
- Leong B.-X., Lee J., Li Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17629.
- Saxena P., Thirupathi N. // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 238.
- Lago A.B., Carballo R., Lezama L. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 145.
- Yang L., Powell D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. P. 955.
- Ruiz J.C.G., Nöth H., Warchhold M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 251.
- Yang Z., Ma X., Oswald R.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 12406.
- Ma X., Yang Z., Wang X. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2010.
- Ma X., Zhong M., Liu Z. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2012. V. 227. P. 580.
- Yang Z., Hao P., Liu Z. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 751. P. 788.

УДК 547.1'181.54:547.791.7

ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДСТВЕННЫХ КЛИК-ТРИПОДАЛЬНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ ПЛАТФОРМЕ. N^2 - И N^3 -КООРДИНАЦИЯ ТРИАЗОЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ

© 2024 г. А. Г. Матвеева^{1,*}, М. П. Пасечник¹, Р. Р. Айсин¹, О. В. Быховская¹, С. В. Матвеев¹, Т. В. Баулина¹, И. Ю. Кудрявцев¹, А. Н. Туранов², В. К. Карандашев^{3,4}, В. К. Брель¹

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

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 06.07.2023 г.

Сопоставлены координационные и экстракционные свойства двух родственных триподальных лигандов, различающихся способом присоединения триазольных фрагментов и длиной линкеров {2-[(4-Ph-1,2,3-триазол-1-ил) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$] C_6H_4] $\text{P}(\text{O})$ (L^1) и {2-[(1-Ph-1,2,3-триазол-4-ил) CH_2O] C_6H_4] $\text{P}(\text{O})$ (L^2). Строение комплексов $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$ (I), $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$ (II) исследовано в твердой фазе (элементный анализ, спектроскопия ИК и КР) и в растворах (ИК, мультядерная спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P). Нормально-координатный анализ колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP выполнен для изолированной молекулы модельного комплекса $[\text{La}\{\text{P}(\text{O}),\text{N}^3,\text{N}^2\text{-L}^3\}(\text{O},\text{O}-\text{NO}_3)_3]$ ($\text{L}^3 = \{2\text{-}[(4\text{-Me-1,2,3-триазол-1-ил})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{P}(\text{O})$). Согласно совокупности спектральных и квантово-химических данных в лантанидных комплексах I, II лиганд L^1 проявляет тридентатную $\text{P}(\text{O}),\text{N}^2,\text{N}^2$ -координацию. В твердом состоянии и в растворах в CD_3CN это нейтральные комплексы, в CDCl_3 — динамическое равновесие нейтральных и ионных комплексов.

В отличие от лиганда L^1 лиганд L^2 в комплексах с этими же металлами $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}^2]$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) в растворах проявляет тетрадентатную $\text{P}(\text{O}),\text{N}^3,\text{N}^3,\text{N}^3$ -координацию. Эффективность извлечения соединениями L^1 и L^2 микроколичеств f -элементов из водной фазы в 1,2-дихлорэтан обсуждается в сравнении со строением комплексов обоих лигандов в растворах.

Ключевые слова: комплексы лантанидов, триподальные триазолсодержащие лиганды, колебательная спектроскопия, спектроскопия ЯМР, строение в твердом состоянии, строение в растворах, экстракция

DOI: 10.31857/S0132344X24030043 EDN: NSNMOA

Благодаря широкому использованию методов $\text{Cu}(\text{I})$ -катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (первый пример так называемой клик-реакции) появляется все больше примеров триподальных лигандов, содержащих 1,2,3-триазольные циклы в подвесках [1–8]. Комплексы этих лигандов с металлами имеют ряд перспективных практических применений. Комплексы с $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ демонстрируют свойства спин-кроссоверов [1, 8], а комплексы с лантанидами и переходными металлами представляют интерес для магнитно-резонансной томографии, катализа [1, 2, 5, 7], создания фото- и электролюминесцентных материалов [1, 2, 4] и медико-биологических целей [3].

При исследовании комплексообразования родственных 1,2,3-триазолсодержащих лигандов было установлено, что прочность и физико-химические свойства комплексов (каталитические, фотофизические, магнитные и др.) существенно зависят от типа N -координации 1,4-замещенного триазольного фрагмента [2, 9–13]. Известно, что 1,4-замещенный 1,2,3-триазольный фрагмент может взаимодействовать с катионами металлов через N^3 - или N^2 -атомы [1, 2, 4–6]. Чаще всего 1,2,3-триазольный фрагмент связан с катионом металла через N^3 -атом, образуя более прочные комплексы, что объясняется большей электронной плотностью на этом атоме [2]. N^2 -Координация наблюдается относительно редко, обычно

если координация с N^3 -атомом недоступна или затруднена [1, 2, 6]. Присутствие дополнительно более сильного донорного центра также способствует N^2 -координации триазольного фрагмента в хелатном металлоцикле. В большинстве описанных комплексов 1,2,3-триазолсодержащих лигандов можно легко идентифицировать тип N -координации единственного хелатного металлоцикла.

В настоящей работе, используя колебательную и ЯМР-спектроскопию, а также квантово-химические расчеты, мы анализируем, как 1,2,3-триазольный фрагмент родственных триподальных лигандов — трис{2-[2'-(4"-фенил-1",2",3"-триазол-1"-ил)этокси]фенил}фосфиноксида (L^1), трис{2-[(1"-фенил-1",2",3"-триазол-4"-ил)метокси]фенил}фосфиноксида (L^2), трис{2-[2'-(4"-метил-1",2",3"-триазол-1"-ил)этокси]фенил}фосфиноксида (L^3) (схема 1) — участвует в координации с лантанидами в более сложном структурном контексте, когда другие триазольные фрагменты и $P(O)$ -группа платформы конкурируют за связывание с металлом. С этой целью мы сопоставили координационные и экстракционные свойства двух близкородственных лигандов L^1 [14] и L^2 [15], различающихся способом присоединения триазольного фрагмента и длиной линкера.

Экстракционные свойства исследованы на примере извлечения микроколичеств $U(VI)$, $Th(IV)$ и $Eu(III)$ из водных растворов в 1,2-дихлорэтан, координационные — на примере комплексообразования с нитратами $La(III)$ и $Lu(III)$. Выбор этих металлов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, координаци-

онная полость политопных триподальных лигандов благоприятна для образования комплексов с объемными многозарядными катионами лантанидов, имеющими высокие координационные числа [16]. Во-вторых, лантаниды образуют комплексы как с O -, так и с N -донорными лигандами [17–19]. В-третьих, комплексы лантанидов имеют множество перспективных практических применений [1, 3, 4, 17–19], а непарамагнитные представители ряда (La и Lu) позволяют успешно использовать ЯМР-спектроскопию при изучении строения комплексов в растворах.

Комплексы $[La(L^1)(NO_3)_3]$ (**I**), $[Lu(L^1)(NO_3)_3]$ (**II**), синтезированные в настоящей работе, охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии. Известны также комплексы $[Pd(L^1)Cl_2]$ (**III**) [14] и $[UO_2(L^1)(NO_3)_2]$ [20]. Для корректной интерпретации колебательных спектров нами были проведены квантово-химические расчеты геометрии, а также частот и форм нормальных колебаний модельного комплекса $[La(L^3)(NO_3)_3]$ ($L^3 = \{2-[(4-Me-1,2,3-триазол-1-ил)CH_2CH_2O]C_6H_4\}_3P(O)$) (**IV**). Лиганд L^3 с Me -заместителями в триазольном цикле (см. схему 1) использован в качестве более простой модели в квантово-химических расчетах вместо лиганда L^1 . Строение комплексов **I**, **II** в растворах (CD_3CN и $CDCl_3$) исследовано методами ИК-спектроскопии и мультаядерной спектроскопии ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P). Комплексы $[La(L^2)(NO_3)_3]$ (**V**), $[Lu(L^2)(NO_3)_3]$ (**VI**) получены и исследованы ранее [15]. Данные по строению лантанидных комплексов лигандов L^1 и L^2 в растворах сопоставлены с эффективностью извлечения f -элементов соединениями L^1 и L^2 .

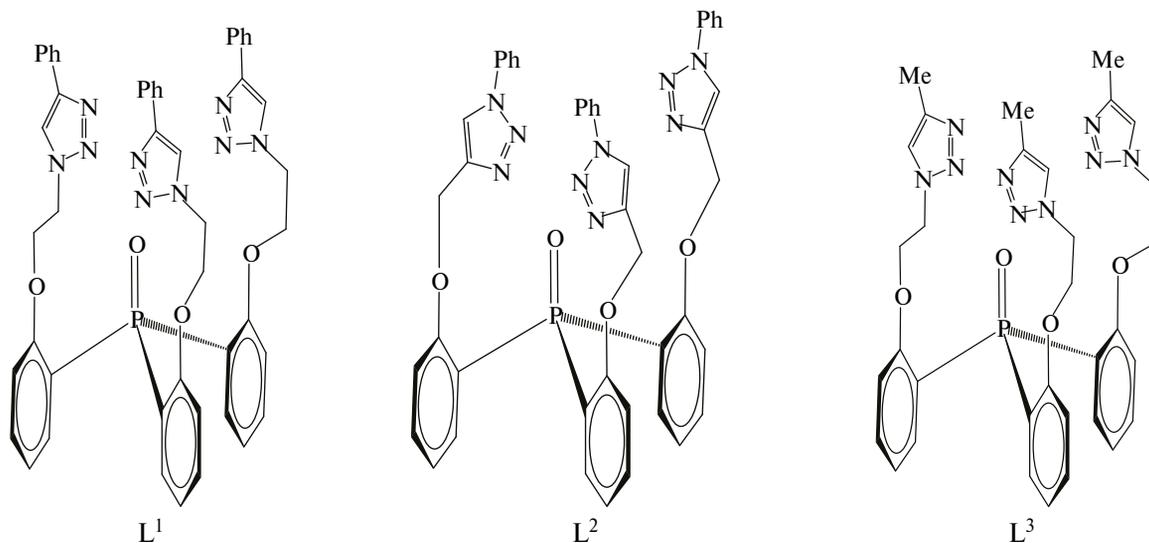


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки “х.ч.” обезвоживали и очищали по стандартным методикам [21]. Дейтерированные растворители CD_3CN и $CDCl_3$ (Acros) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры получены на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (таблетки с KBr) в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$, для 0.01 М растворов в $CDCl_3$ (толщина кювет (CaF_2) — 0.23 мм) и для 0.02 М растворов в CD_3CN (толщина кювет (CaF_2) — 0.06 мм) в диапазоне $4000-950\text{ см}^{-1}$.

Спектры КР в области $3500-100\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы на спектрометре Jobin-Yvon LabRAM 300, снабженном микроскопом и лазерным CCD-детектором. В качестве возбуждающей линии использована линия He—Ne-лазера с длиной волны 632.8 нм и мощностью не более 2 мВт.

Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$ растворов синтезированных соединений в CD_3Cl (0.01 М) и CD_3CN (0.01 М) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (рабочие частоты 1H , ^{13}C и ^{31}P составляли 500.13, 125.77 и 242.97 МГц соответственно). В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C сигналы остаточных протонов и атомов углерода растворителя использованы в качестве внутренних стандартов, точность определения химических сдвигов — не менее 0.01 и 0.03 м.д. соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P получены относительно внешнего стандарта — 85%-ной H_3PO_4 .

Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Содержание С, Н, N определено на приборе Carlo Erba 1106.

Соли $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Lu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Содержание воды ($x = 3$) в коммерческом препарате нитрата лютеция определяли экспериментально. Соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.) использовали без дополнительной очистки.

Лиганды L^1 [14] и L^2 [15] синтезировали по известным методикам.

Общая методика получения комплексов. Комплексы I, II синтезированы при соотношении реагентов 1 : 1. К раствору лиганда L^1 по каплям при перемешивании прибавляли раствор соли. Прозрачный раствор перемешивали в течение 3 ч при $45-50^\circ C$ и выдерживали ~12 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, добавляли эфир, осадок отделяли и высушивали в вакууме. Остаток сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) над P_2O_5 3 ч при $62^\circ C$. К сожалению, нам не удалось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований.

Данные ИК, КР и мультядерных спектров ЯМР полученных соединений, а также схема с нумерацией атомов лиганда приведены в Дополнительных материалах (схема S1, рис. S1–S21).

Комплекс $[La(L^1)(NO_3)_3]$ (I). К раствору 0.0761 г (0.0907 ммоль) лиганда L^1 в MeCN прибавляли раствор 0.0393 г (0.0907 ммоль) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в MeCN. Выход — 0.0900 г, 85%, $T_{пл} > 185^\circ C$ (разл.).

Найдено, %: С 49.34; Н 3.63; N 14.41.
Для $C_{48}H_{42}N_{12}O_{13}PLa$
вычислено, %: С 49.48; Н 3.61; N 14.43.

Комплекс $[Lu(L^1)(NO_3)_3]$ (II). К раствору 0.0943 г (0.1123 ммоль) лиганда L^1 в MeCN прибавляли раствор 0.0466 (0.1123 ммоль) $Lu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ в MeCN. Выход — 0.113, 84%, $T_{пл} > 160^\circ C$ (разл.).

Найдено, %: С 48.04; Н 3.65; N 14.02.
Для $C_{48}H_{42}N_{12}O_{13}PLu$
вычислено, %: С 48.00; Н 3.50; N 14.00.

Исследование экстракции. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) марки “х.ч.” без дополнительной очистки. Растворы экстрагента L^2 концентрации 0.05 моль/л готовили по точной навеске. Исходные водные растворы U(VI), Th(IV) и Eu(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением NH_4NO_3 . Исходная концентрация ионов металлов — 4×10^{-6} моль/л, концентрация NH_4NO_3 — 3 моль/л. Эксперимент проводили по методике, ранее опубликованной в [20]. Значения коэффициентов распределения элементов (D_M) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах ($D_M = [M_{org}] / [M_{aq}]$).

Квантово-химические расчеты для модельного комплекса $[\text{La}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)_3]$ проводили с помощью программного пакета ORCA, v. 4 [22]. Относительные энергии комплексов рассчитаны с использованием универсального функционала PBE0 [23] с базисным набором def2-SVP [24]. Для интерпретации колебательных спектров выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP [25, 26] с предварительной оптимизацией геометрии. Для ускорения расчетов использована аппроксимация RIJCOSX [27–29] с дополнительным базисным набором def2/J [30]. Для всех рассчитанных комплексов мнимые частоты отсутствовали.

Данные квантово-химических расчетов для модельного комплекса $[\text{La}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)_3]$ приведены в Дополнительных материалах (схема S2, табл. S1–S3, рис. S22).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гибридные триподальные лиганды L^1 , L^2 могут образовать координационные связи с катионами лантанидов с участием фосфорильной группы и/или атомов азота триазольных циклов. Спектральные признаки такой координации — смещение полос колебаний связей $\text{P}=\text{O}$ и триазольных циклов. Координация группы $\text{P}=\text{O}$ лигандов и нитрат ионов надежно определяется из данных ИК-спектров [31]. Определение координации триазольного фрагмента — более сложная спектральная задача. Кроме того, самоассоциация лигандов и развитые внутри- и межмолекулярные взаимодействия с участием триазольных фрагментов в комплексах [2, 32, 33] затрудняют интерпретацию данных колебательной спектроскопии. При растворении межмолекулярные взаимодействия разрываются, что позволяет уточнить и проверить найденные отнесения. Информация о строении соединений в растворах имеет также самостоятельное значение, поскольку практическое применение

часто требует использования растворов, а строение соединений в твердом виде и в растворах не всегда идентично.

Несмотря на близкородственное строение лиганды L^1 , L^2 в кристаллах демонстрируют разные типы H -связей и коротких контактов с участием $\text{P}(\text{O})$ -группы и триазольных циклов. В кристалле L^1 — вилочковая внутримолекулярная H -связь $\text{P}(\text{O})$ -группы с $\text{C}-\text{H}$ протонами двух триазольных циклов [14], а в кристалле L^2 — H -связи через молекулы воды с триазольными циклами, формирующие димер [15]. Комплексы I, II, как и комплексы V, VI, синтезированы при мольном соотношении лиганд : соль = 1 : 1, и имеют тот же состав. Частоты избранных полос твердых комплексов I, II, V, VI в сравнении с таковыми для лигандов L^1 , L^2 и палладиевого комплекса III приведены в табл. 1.

В ИК-спектрах твердых лигандов L^1 , L^2 частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ несколько понижена в результате образования соответствующих H -связей [14, 15] и наблюдается при 1175 и 1172 cm^{-1} (см. табл. 1). В спектрах твердых комплексов I, II, V, VI полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ находится при 1119–1127 cm^{-1} , что указывает на координацию фосфорильной группы приблизительно с одинаковой прочностью. В спектре комплекса III частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ лиганда не изменяется, так как фосфорильная группа не участвует в координации с $\text{Pd}(\text{II})$, а комплекс образован за счет координации двух триазольных циклов лиганда [14]. Нитрат-анионы в комплексах I, II, V, VI (см. табл. 1) координированы бидентатно [31]. Ожидаемая малоинтенсивная полоса $\nu_s(\text{NO}_2)$ при $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ перекрывается поглощением триазольных и фенильных колец.

Полосы $\nu(\text{C}-\text{H})$ в спектрах кристаллических лигандов L^1 , L^2 согласуются с образованием соответствующих H -связей [14, 15]. В спектрах твердых комплексов частота этого колебания различается. В комплексах V, VI она соответству-

Таблица 1. Частоты некоторых диагностических полос в ИК-спектрах (ν , cm^{-1}) твердых соединений L^1 , L^2 и их комплексов I–III, V, VI

Соединение	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{C}_{\text{tr}}-\text{H})$	$\nu(\text{NO}_3)$	Литература
L^1	1175	3130 ш		[14]
I	1119	3137 ш	$\sim 1470, 1308$	Настоящая работа
II	1121	3137 ш	1502, 1307	Настоящая работа
III	1175	3137 ш		[14]
L^2	1172	3149, 3130 пл	—	[15]
V	1117	3146 ш	$\sim 1470, 1308$	[15]
VI	1127	3149 ш	$\sim 1520, 1300$	[15]

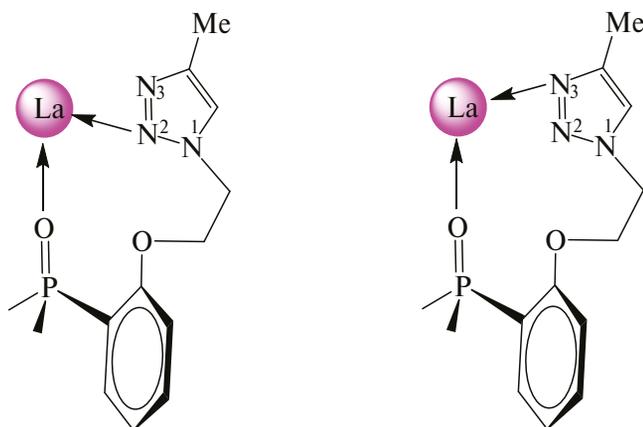


Схема 2. Визуализация N^2 - и N^3 -координации триазольного фрагмента в модельном комплексе IV.

ет несвязанной группе $C_{tr}-H$ [15]. В спектрах комплексов I—III положение этой полосы свидетельствует о слабых внутри- и межмолекулярных H-контактах (см. табл. 1).

Координация триазольных циклов в лантанидных комплексах лиганда L^2 была установлена в соответствии с данными колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов [15]. Определение частот и форм колебаний выполнено с использованием расчетов частот и форм нормальных колебаний модельных соединений [32], триазольный цикл в которых имеет тот же способ присоединения, что и в лиганде L^2 . В обоих комплексах V, VI лиганд L^2 проявляет тетрадатную $P(O), N^3, N^3, N^3$ -координацию [15].

Для определения строения лантанидных комплексов лиганда L^1 были выполнены оптимизация геометрии и расчет частот и форм нормальных колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP для изолированной молекулы модельного комплекса IV, в котором присутствуют три типа триазольных фрагментов: некоординированный, координированный по атому N^2 и координированный

по атому N^3 (схема 2), а три нитрат иона координированы бидентатно. Координация по атому N^3 в комплексе IV прочнее, чем по атому N^2 , о чем свидетельствует более короткое (на $\sim 0.1 \text{ \AA}$) межатомное расстояние $La \dots N^3$ по сравнению с $La \dots N^2$. Отметим, что большая прочность N^3 -координации по сравнению с координацией по атому N^2 описана неоднократно [1, 2, 5, 6, 12, 13].

Сравнение спектров КР лиганда L^1 и его комплексов (рис. 1, S5) показывает, что к координации чувствительны три линии КР, находящиеся в спектре свободного лиганда при $971 (\nu_1)$, $1042 (\nu_2)$ и $1358 (\nu_3) \text{ см}^{-1}$. Линии лиганда и комплексов в спектрах КР несколько уширены из-за развитых внутри- и межмолекулярных контактов триазольных фрагментов. Такие дополнительные взаимодействия, стабилизирующие структуру твердых соединений, типичны для 1,2,3-триазолов [2, 32]. В ИК-спектрах комплексов соответствующие изменения наблюдаются только для полосы ν_1 (рис. S4). Полоса, соответствующая частоте колебания ν_2 , перекрывается полосами платформы, а полоса ν_3 очень слабая.

Согласно результатам расчетов частота колебания ν_1 относится к смешанному колебанию с преимущественным вкладом $\nu(N^1-N^2)$, ν_2 — с преимущественным вкладом деформации угла $C^5-C^4-N^3$, а ν_3 — к колебаниям связей $C^4=C^5$, C^4-N^3 и C^5-N^1 . Эти частоты меняются по-разному при разных типах координации (табл. 2). Частота колебания ν_1 при координации по атому N^2 изменяется мало ($\sim 2 \text{ см}^{-1}$), а при координации по атому N^3 повышается на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$, что, скорее, связано с изменением формы колебания. Частота колебания ν_2 при координации по атому N^2 понижается на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, а при координации по атому N^3 — повышается на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Частота колебания ν_3 при координации по атому N^2 повышается на $\sim 5 \text{ см}^{-1}$, а при координации по атому N^3 — на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. В табл. 2 сопоставлены экспериментальные

Таблица 2. Экспериментальные значения частот колебаний лиганда L^1 и комплексов I—III (ν , см^{-1}), их смещения при координации ($\Delta\nu$, см^{-1}) в спектрах КР и рассчитанные изменения частот колебаний при разных типах координации в модельном комплексе IV (расчет, $\Delta\nu$, см^{-1})

ν	Эксперимент, $\nu (\Delta\nu)^*$				Расчет для IV, $\Delta\nu^{**}$	
	L^1	I	II	III [14]	N^2 -координация	N^3 -координация
ν_1	971	973, 980 (+9)	973, ~ 980 пл (+9)	974, 1000 (+29)	(+2)	(+30)
ν_2	1042	1042, 1032 (–10)	1044, 1035 (–7)	1045, 1061 (+19)	(–10)	(+10)
ν_3	1358	1357, ~ 1365 пл (+7)	1358, ~ 1365 пл (+7)	1360, 1373 (+15)	(+5)	(+10)

* $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(L^1)$.

** $\Delta\nu = \nu(\text{коорд.}) - \nu(\text{своб.})$.

частоты колебаний $\nu_1-\nu_3$ лиганда L^1 и их изменения ($\Delta\nu$) при координации в комплексах I–III, а также рассчитанные изменения частот колебаний свободного триазольного фрагмента и координированного при разных типах координации в модельном комплексе IV.

Палладиевый комплекс III описан нами ранее [14], однако тип N-координации триазольных циклов уточнен не был. В ИК-спектре комплекса III (рис. S4), наряду с полосой при 971 см^{-1} (ν_1) появляется полоса при 1005 см^{-1} ($\Delta\nu = +34\text{ см}^{-1}$). Линия КР ν_1 при 971 см^{-1} становится менее интенсивной, а максимум новой линии, по-видимому, смещается в область интенсивной широкой линии при $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu = +29\text{ см}^{-1}$) (см. рис. 1). Наряду с линией КР ν_2 при 1045 см^{-1} появляется новая линия при 1061 см^{-1} ($\Delta\nu = +19\text{ см}^{-1}$), а у линии ν_3 максимум смещается к 1373 см^{-1} ($\Delta\nu = +15\text{ см}^{-1}$) (рис. 1). Такие изменения колебательных спектров согласуются с N^3 -координацией двух триазольных фрагментов, что представляется наиболее вероятным для палладиевого комплекса. Координационное число (КЧ) палладия в комплексе III равно 4.

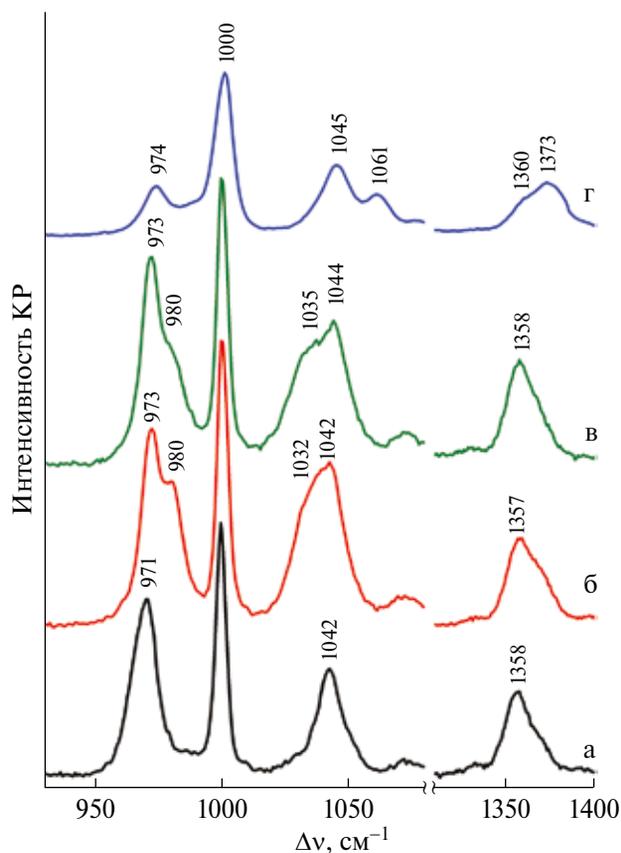


Рис. 1. Сравнение фрагментов спектров КР твердых соединений L^1 (а), I (б), II (в), III (г).

В спектрах КР комплексов I и II наряду с линией при 973 см^{-1} появляется высокочастотное плечо при $\sim 980\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu = +9\text{ см}^{-1}$). У линии при 1358 см^{-1} также появляется высокочастотное плечо ($\Delta\nu = +7\text{ см}^{-1}$), а линия ν_2 при $\sim 1042\text{ см}^{-1}$ имеет низкочастотное плечо ($\Delta\nu = -10\text{ см}^{-1}$) (см. рис. 1). В ИК-спектре комплекса I наряду с полосой при 971 см^{-1} (ν_1) появляется полоса при 981

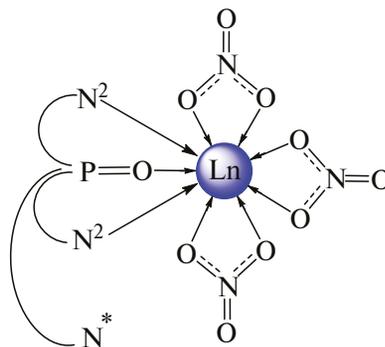


Схема 3. Строение комплексов $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]$ ($Ln = La, Lu$) в твердом виде и в растворах. Знаком “*” обозначен “свободный” (некоординированный) триазольный цикл, участвующий в дополнительных внутри- и межмолекулярных контактах.

см^{-1} ($\Delta\nu = +10\text{ см}^{-1}$). В спектре II эта полоса не разрешена и имеет промежуточный максимум при 977 см^{-1} и высокочастотное плечо (рис. S4).

Совокупность данных квантово-химических расчетов и колебательных спектров лантанидных комплексов I, II позволяет предположить, что в обоих комплексах $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]$ ($Ln = La, Lu$) (схема 3) молекула лиганда координирована $P(O), N^2, N^2$ -тридентатно, три нитрат-иона — бидентатно. Для обоих лантанидов КЧ = 9, что типично для большинства комплексов этих металлов.

Необходимо отметить, что “свободные” триазольные фрагменты и лигандов, и комплексов практически всегда участвуют в системе слабых внутри- и межмолекулярных взаимодействий и H-связей [2, 32, 33]. Поэтому линии в спектрах КР индивидуальных соединений несколько уширены, а ИК-спектры усложнены. В растворах вместо этих взаимодействий возникают новые, поэтому строение соединений в растворе и в твердой фазе может существенно различаться.

Строение комплексов в растворах исследовано методами ИК и мультядерной спектроскопии ЯМР. Использовали растворители с разными

ми кислотно-основными свойствами и разной диэлектрической проницаемостью (ϵ) — CDCl_3 (4) и CD_3CN (36).

Строение свободных лигандов L^1 и L^2 в растворах различается. Внутримолекулярная Н-связь, найденная в кристалле L^1 , в растворах сохраняется [14]. Полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$, как и в спектре кристаллического образца, соответствует связанной фосфорильной группе. Полоса $\nu(\text{C}_{\text{tr}}-\text{H})$ имеет максимумы при 3144 и 3115 cm^{-1} , принадлежащие свободным и Н-связанным триазольным циклам. Межмолекулярные Н-связи, найденные в кристалле L^2 , при растворении разрываются, и спектры соответствуют индивидуальной молекуле [15]. Частота колебаний $\nu(\text{P}=\text{O})$ составляет 1186 и 1174 cm^{-1} в ацетонитрильном и хлороформном растворах соответственно (понижение частоты в CDCl_3 обусловлено сольватацией). Частота $\nu(\text{C}_{\text{tr}}-\text{H})$ при 3143 (в CD_3CN) и 3148 cm^{-1} (в CDCl_3) соответствует свободным триазольным циклам.

Строение комплексов V, VI в растворах установлено согласно данным ИК-, спектроскопии ЯМР и квантово-химическим расчетам [15]. В ацетонитрильных растворах оба комплекса ионные и представляют собой контактную ионную пару с тетрадентатно координированным лигандом $[\text{Ln}\{\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^3-\text{L}^2\}(\text{O}, \text{O}-\text{NO}_3)_2]^+ \cdot (\text{NO}_3)^-$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$), в хлороформе лантановый комплекс $[\text{La}\{\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^3-\text{L}^2\}(\text{O}, \text{O}-\text{NO}_3)_3]^0$ нейтральный.

Избранные спектральные данные для растворов лигандов L^1 , L^2 и их лантанидных комплексов I, II, V, VI приведены в табл. 3, 4. Поскольку интерпретация ИК-спектров растворов осложнялась наложением полос, для уточнения изме-

нений мы использовали разложение полос и разностные спектры (рис. S7, S9).

Как и в случае твердых соединений, координация фосфорильной группы и бидентатная координация нитрат-ионов надежно определяются по данным ИК-спектров. Спектральные проявления этих взаимодействий для лантанидных комплексов обоих лигандов практически одинаковы (см. табл. 3, 4). Небольшие отличия (расщепленная полоса фосфорильной группы) отмечены для раствора комплекса II в CD_3CN (см. табл. 3). Полосы нитратогрупп в первом приближении соответствуют их бидентатной координации [31]: ~ 1470 , ~ 1310 и плечо при ~ 1300 , 1030 cm^{-1} — для растворов комплексов лантана, и ~ 1510 , ~ 1310 и 1030 cm^{-1} — для комплексов лютеция. Однако полосы несколько усложнены, что, как известно, определяется не только типом частиц (нейтральный комплекс, контактная ионная пара, ионная пара, разделенная растворителем, и т.д.), но и симметричным или несимметричным окружением иона в составе этих частиц. В спектрах растворов комплексов L^1 в CDCl_3 наблюдаются дополнительные слабые полосы при ~ 1398 и $\sim 1356 \text{ cm}^{-1}$.

Координация триазольных фрагментов в растворах комплексов L^2 была определена по смещению полосы деформации триазольного цикла при $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ в сторону высоких частот [15]. В разностных спектрах растворов комплексов V, VI в этой области наблюдается только одна смещенная полоса при $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ (см. табл. 4).

В качестве индикатора координации триазольных циклов для комплексов лиганда L^1 были использованы два признака. Во-первых,

Таблица 3. Избранные данные ИК (ν , cm^{-1}) и ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C (δ , м.д.) спектров лиганда L^1 и его комплексов I, II в CD_3CN и CDCl_3 (0.01 моль/л) при 298 К

Соединение	Растворитель	$\nu(\text{P}=\text{O})$	Колебания триазольного цикла	$\delta_{\text{P}}(W_{1/2})^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^4)$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^5-\text{H})$
L^1	$\text{CD}_3\text{CN}^{\text{б}}$	1176	973	24.5 с (0.02)	146.91 с	122.43 с
	$\text{CDCl}_3^{\text{б}}$	1174 [20]	^в	25.2 с (0.2)	147.51 с	122.09 с
I	CD_3CN	1124	973, 983	31.8 с (0.6)	146.62 с	121.95 с
	CDCl_3	1119	974	38.9 с (0.5) 31.8 с (1.3) ^г	147.2 уш.с	121.2 оч. уш.с.
II	CD_3CN	1128, 1118	973	35.3 с (1.0)	146.73 с	121.26 с
	CDCl_3	1116	974	45.2 с (0.5) 37.6 с (1.4) ^г	147.3 уш.с 147.5 уш.с	121.4 уш.с

^а Полуширина сигнала на половине высоты (м. д.).

^б Внутримолекулярная Н-связь в молекуле L^1 (см. текст).

^в Поглощение растворителя не позволяет определить положение слабого максимума.

^г Соотношение интегральных интенсивностей $\sim 1 : 1$.

Таблица 4. Избранные данные ИК (ν , см^{-1}) и ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C (δ , м.д.) спектров лиганда L^2 и его комплексов V, VI в CD_3CN и CDCl_3 (0.01 моль/л) при 298 К [15]

Соединение [15]	Растворитель	$\nu(\text{P}=\text{O})$, см^{-1}	Колебания ^a триазольного цикла, см^{-1}	$\delta_{\text{p}}(W_{1/2})^6$	$\delta(\text{C}^4)$	$\delta(\underline{\text{C}}^5-\text{H})$
L^2	CD_3CN	1186	1046 ^a , 1037	22.0 с (0.16)	144.21 с	121.74 с
	CDCl_3	1174	1044 ^a , 1037	26.0 с (0.3)	144.39 с	121.43 с
V	CD_3CN	1119	1066 ^b	31.4 с (0.2)	143.24 с	121.81 с
	CDCl_3	1119	1066 ^b	30.9 с (1.3)	143.53 с	121.47 с
VI [†]	CD_3CN	1128	1070ш ^b	34.1 с (0.18)	143.18 с	122.03 с

^a Полоса деформации триазольных колец перекрывается полосой колебаний платформы.

⁶ Полуширина сигнала на половине высоты (м.д.).

^b Данные разностных спектров.

[†] Комплекс нерастворим в хлороформе.

слабая полоса при 971 см^{-1} , соответствующая колебаниям ν_1 , согласно расчету при N^3 -координации, должна сдвигаться на $+30 \text{ см}^{-1}$, а при N^2 -координации — на $+2 \text{ см}^{-1}$. Во-вторых, средние по интенсивности ИК-полосы в области $\sim 1040\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$, где перекрываются полосы, принадлежащие колебаниям триазольных и бензольных колец, чувствительны к конформации триазольной ветви, меняющейся как при координации, так и при внутримолекулярных взаимодействиях триазольного фрагмента. Поэтому ИК-спектры для комплексов и лиганда L^1 в области $1040\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ различаются (рис. S6—S9), что позволяет делать предварительные заключения об участии триазольных циклов в координации, но без детализации типа.

Полоса при 973 см^{-1} (ν^1) в ИК-спектрах растворов комплексов I, II, как и в спектрах твердых комплексов, сохраняет свое положение и становится более интенсивной. При этом в спектре раствора комплекса I в CD_3CN наряду с этой полосой отмечается появление слабой полосы при 983 см^{-1} . Такое положение полосы ν_1 согласуется с координацией триазольных фрагментов по атому N^2 (рис. S6—S9). В области $\sim 1040\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ в спектрах растворов комплексов I, II наблюдаются две полосы: более интенсивная смещенная полоса при ~ 1070 и полоса при $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$, близкая по частоте полосе лиганда (рис. S6—S9). Можно предположить, что и в растворах лиганд L^1 проявляет $\text{P}(\text{O}), \text{N}^2, \text{N}^2$ -координацию с катионами лантанидов, при этом третья “свободная” триазольная ветвь также испытывает изменение конформации, участвуя в дополнительных внутримолекулярных взаимодействиях (подобно внутримолекулярным H -связям самого лиганда в растворах).

Бóльшие различия найдены при сопоставлении спектров ЯМР растворов комплексов двух лигандов L^1 и L^2 .

Так, в спектрах ЯМР ^{31}P комплексов V, VI в обоих растворителях регистрируется один сигнал, сдвинутый относительно сигнала свободного лиганда [15] (см. табл. 4). Для комплексов I, II один сдвинутый синглет наблюдается только в спектрах растворов в CD_3CN (в спектре комплекса II он значительно уширен), тогда как в спектрах растворов в CDCl_3 регистрируются два сдвинутых сигнала разной ширины и примерно одинаковой интегральной интенсивности (см. табл. 3, рис. S12, S15, S18, S21).

В спектрах ПМР узкие сигналы наблюдаются только для ацетонитрильных растворов лантановых комплексов обоих лигандов — I и V. В остальных случаях сигналы в спектрах уширены или значительно уширены, что свидетельствует о динамических равновесиях с участием комплексов разного строения (см. табл. 3, 4, рис. S10, S13, S16, S19).

Сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C всех растворов комплексов лиганда L^2 узкие, тогда как для комплексов L^1 один набор узких сигналов наблюдается только для растворов в CD_3CN ; в спектрах растворов в CDCl_3 сигналы индикаторных ядер комплексов I, II уширены и удвоены (см. табл. 3, 4, рис. S11, S14, S17, S20). Следует отметить, что при координации сдвиги сигналов индикаторного ядра триазольных циклов C_{tr}^4 для комплексов V, VI составляют почти 1 м.д., тогда как для комплексов I, II они не превышают 0.2—0.3 м.д. (см. табл. 3, 4). Это свидетельствует о более слабых координационных взаимодействиях триазольных фрагментов в комплексах L^1 , которые по прочности близки дополнительным внутримолекулярным контактам с участием этих групп.

Положение сигналов $\underline{\text{C}}_{\text{tr}}^5-\text{H}$ в спектрах растворов V, VI практически идентичны сигналам сво-

бодного лиганда (см. табл. 4), тогда как в спектрах I, II они существенно сдвинуты (см. табл. 3). Можно полагать, что это различие вызвано как разницей в типе координации лигандов, так и участием групп C_{tr}^5-N некоординированных триазольных циклов лиганда L^1 в дополнительных внутримолекулярных взаимодействиях (например, [32]).

Совокупность ИК- и ЯМР-спектральных данных (см. табл. 3), а также результаты квантово-химических расчетов позволяют предположить, что в ацетонитрильном растворе комплекса I присутствует один моноядерный нейтральный комплекс $[La\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]^0$, в котором два триазольных фрагмента координированы по атому N^2 цикла, а третий участвует во внутримолекулярных взаимодействиях (см. схему 3). Основной компонент комплекса II в CD_3CN -растворе имеет такое же строение, но наряду с ним в растворе, по-видимому, присутствуют две (или несколько) частицы близкого строения, различающиеся особенностями координации группы $P=O$ (уширенные сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P и 1H , расщепленная полоса, обусловленная валентными колебаниями $\nu(P=O)$ в ИК-спектре). Например, изомер с внутримолекулярным взаимодействием $C_{tr}-H...O=P$ (подобно внутримолекулярной H -связи в свободном лиганде L^1) или изомер с O, N^2 -координированным лигандом.

В хлороформе комплексы I, II претерпевают существенные изменения. Появление двух сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P позволяет предположить [34–36] присутствие в равновесии нейтрального и ионного (в виде контактной ионной пары) комплексов $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]^0$ (КЧ 9) и $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_2]^+(NO_3)^-$ (КЧ 7) ($Ln = La, Lu$). Усложнение полос нитрат-ионов и появление дополнительных малоинтенсивных полос при 1356, 1397 cm^{-1} в ИК-спектрах согласуются с этим предположением. Уширение одного из сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P может также быть вызвано присутствием в равновесии дополнительных минорных частиц, например $[Ln\{P(O), N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]^0$ ($Ln = La, Lu$).

В спектрах ПМР комплексов I, II в хлороформе все сигналы значительно уширены; удвоены и уширены CH_2 -сигналы линкера. В спектре ЯМР ^{13}C узкие только сигналы фенильного заместителя в триазольном цикле и сигнал CH_2N линкера, все остальные уширены и удвоены, что согласуется с двумя сигналами в спектре ЯМР ^{31}P и позволяет предположить присутствие в растворе в

соотношении $\sim 1 : 1$ в равновесии двух основных комплексов: нейтрального и ионного.

Большее уширение сигналов и усложнение спектров лютециевого комплекса II, по сравнению со спектрами лантанового комплекса I, позволяет предположить, что в растворе комплекса II присутствует большее количество минорных частиц, например нейтрального комплекса $[Lu\{P(O)-L^1\}(O, O-NO_3)_3(H_2O)_n]$ (КЧ 7 или 8), со “свободными” триазольными циклами, сольватированными хлороформом (в спектре ЯМР ^{13}C наряду с уширенным и сдвинутым всего на 0.2 м.д. сигналом $\delta_C(C_{tr}^4)$ присутствует сигнал, соответствующий сигналу свободного лиганда в $CDCl_3$) (см. табл. 3).

Таким образом, лиганды L^1, L^2 , различающиеся способом присоединения 1,2,3-триазольного фрагмента и длиной линкера, в комплексах с нитратами лантанидов проявляют разные координационные свойства, основным различием которых является изменение способа N -координации триазольного фрагмента и дентатности лиганда. Вместо тетрадентатной $P(O), N^3, N^3, N^3$ -координации, найденной для комплексов L^2 [15], в комплексах L^1 наблюдается тридентатная $P(O), N^2, N^2$ -координация. Это различие, найденное для твердых комплексов, сохраняется и в растворах ($CD_3CN, CDCl_3$).

Еще одним важным фактом является изменение типа комплексов при смене растворителя. Так, в CD_3CN комплексы лиганда L^2 — ионные, а комплексы L^1 — нейтральные. В $CDCl_3$ для комплексов L^1 наблюдается равновесие нейтральных и ионных комплексов в соотношении $\sim 1 : 1$, тогда как комплексы L^2 являются нейтральными.

Экстракционные свойства близкородственных соединений L^1, L^2 в отношении f -элементов изучены на примере извлечения микроколичеств $U(VI), Th(IV)$ и $Eu(III)$ из водных растворов в 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). Оказалось, что лиганд L^2 извлекает $U(VI), Th(IV)$ и $Eu(III)$ из нейтральных водных растворов в ДХЭ в ~ 70 – 10 раз лучше, чем лиганд L^1 (табл. 5).

Таблица 5. Экстракционные свойства лигандов L^1, L^2 *

Соединение	Коэффициенты распределения**		
	D_U	D_{Th}	D_{Eu}
L^1 [20]	2.9	0.49	0.0007
L^2	200	2.2	0.004

*Результаты исследования уранильных комплексов будут опубликованы позднее.

** $D_M = [M]_{org} / [M]_{aq}$, где M — металл.

Известно, что эффективность экстракции определяется многими факторами, включая состав, прочность и строение экстрагируемых комплексов, а также липофильность экстрагента и его комплексов. Строение экстрагируемых комплексов может отличаться от строения индивидуальных (модельных) соединений. Однако данные о строении последних в растворах могут быть успешно использованы при анализе экстракционных свойств родственных соединений. Качественная корреляция между эффективностью экстракции и строением (прочностью) модельных комплексов неоднократно наблюдалась для многих родственных экстрагентов [32, 37–41].

Липофильность родственных лигандов L^1 , L^2 , очевидно, близка; также должна быть близка энтропийная составляющая реакции комплексообразования при замыкании больших 9- и 10(11)-членных хелатных циклов. Поэтому можно ожидать, что главной причиной различия экстракционных свойств в паре соединений L^1 и L^2 являются их разные координационные свойства. Для сопоставления с эффективностью экстракции были использованы данные по строению лигандов и лантанидных комплексов в неполярном хлороформе.

Строение модельных комплексов лигандов L^1 и L^2 в хлороформе существенно различается. Так, лантановый комплекс лиганда L^2 (V) в хлороформе нейтральный, лиганд L^2 координирован $P(O), N^3, N^3, N^3$ -тетрадендатно, а триазольные фрагменты координированы прочнее, чем в комплексах лиганда L^1 . В отличие от него лантановый комплекс лиганда L^1 (I) в хлороформе представляет собой равновесную смесь ~1 : 1 нейтральных и ионных частиц, как и комплекс II. Причем прочность координации группы $P(O)$ в комплексах L^1 практически такая же, как в комплексах L^2 , а координация триазольных фрагментов более слабая. Можно ожидать, что комплексы европия, как лантанида середины ряда, будут иметь подобное строение. Поскольку нейтральные комплексы более липофильны и лучше экстрагируются в органический растворитель, чем ионные, то эффективность извлечения лантанидов (в частности, Eu) экстрагентом L^2 будет выше, чем L^1 (см. табл. 5). Кроме того, в отличие от лиганда L^2 внутримолекулярная Н-связь в растворах лиганда L^1 сохраняется. Следовательно, менее прочная координация триазольных фрагментов (меньшая прочность комплексов), присутствие значительной доли ионных комплексов и сохранение внутримолекулярной Н-связи в

самом лиганде L^1 в растворах, по-видимому, являются причинами более низкой эффективности извлечения лантанидов лигандом L^1 по сравнению с L^2 .

Таким образом, исследованы и сопоставлены координационные и экстракционные свойства двух родственных триподальных лигандов на платформе $Ph_3P(O)$ с 1,2,3-триазольными циклами в подвесках, различающихся способом присоединения триазольного фрагмента и длиной линкера – L^1 и L^2 .

Состав и строение комплексов $[Ln(NO_3)_3L^1]$, где $Ln = La^{3+}, Lu^{3+}$, исследованы в твердом состоянии (элементный анализ, ИК-, КР-спектроскопия) и в растворах в CD_3CN и $CDCl_3$ (ИК-, мультядерная спектроскопия ЯМР ($^1H, ^{13}C, ^{31}P$)). Для корректной интерпретации колебательных спектров комплексов лиганда L^1 проведены оптимизация геометрии и расчет частот и форм нормальных колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP для изолированной молекулы модельного комплекса $[La\{P(O), N^3, N^2-L^3\}(O, O-NO_3)_3]$ (IV), в котором присутствуют три типа триазольных фрагментов: некоординированный, координированный по атому N^2 и координированный по атому N^3 , а три нитрат-иона координированы бидентатно. Лиганд L^3 с Me-заместителями в триазольном цикле использован в качестве более простой модели в квантово-химических расчетах вместо лиганда L^1 . Согласно совокупности спектральных и квантово-химических данных в лантанидных комплексах лиганда L^1 проявляет тридендатную $P(O), N^2, N^2$ -координацию. В твердом состоянии и в растворах в CD_3CN — это нейтральные комплексы, в $CDCl_3$ — динамическое равновесие нейтральных и ионных комплексов.

В отличие от лиганда L^1 лиганд L^2 в комплексах с этими же металлами проявляет тетрадендатную $P(O), N^3, N^3, N^3$ -координацию [15]. В твердом виде и в CD_3CN растворах это ионные комплексы (контактные ионные пары), в $CDCl_3$ — нейтральные [15].

Согласно спектральным данным прочность $P(O)$ -координации в комплексах обоих лигандов близка, но прочность N^2 - и N^3 -координации триазольных фрагментов различается. Изменение способа координации лиганда, типа комплексов (ионный, нейтральный) и наличие или отсутствие внутримолекулярной Н-связи в молекуле лиганда в растворах позволяет объяснить раз-

личия в эффективности извлечения лантанидов родственными лигандами L¹, L².

Таким образом, изменение способа присоединения 1,2,3-триазольного цикла (С- или N-присоединение) кардинально изменяет экстракционные и координационные свойства исследуемых соединений.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования С-присоединения 1,2,3-триазольных циклов для синтеза триподальных лигандов в качестве эффективных комплексообразователей и экстрагентов для извлечения *f*-элементов¹.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация ЯМР, ИК- и КР-спектров проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 485.
2. Schulze B., Schubert U.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 2522.
3. Götzke L., Schaper G., März J. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 386. P. 267.
4. Scattergood P., Sinopoli A., Elliott P. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 136.
5. Huang D., Zhao P., Astruc D. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 272. P. 145.
6. Hosseinejad T., Ebrahimpour-Malmir F., Fattahi B. // *RSC Adv.* 2018. V. 22. № 8. P. 12232.
7. Lauko J., Kouwer P.H.J., Rowan A.E. // *J. Heterocycl. Chem.* 2017. V. 54. № 3. P. 1677.
8. Nößler M., Hunger D., Neuman N.I. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 10507.
9. Urankar D., Pinter B., Pevac A. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 4820.
10. Guha P.M., Phan H., Kinyon J.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 3465.
11. Kilpin K.J., Gavey E.L., McAdam C.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 6334.
12. Lo W.K.C., Huff G.S., Cubanski J.R. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 4. P. 1572.
13. Saleem F., Rao G.K., Kumar A. et al. // *Organometallics.* 2013. V. 32. № 13. P. 3595.
14. Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G. et al. // *Monats. Chem.* 2020. V. 151. № 11. P. 1705.
15. Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P. et al. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 5. P. 588.
16. Platt A.W.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 62.
17. Брылева Ю.А., Артемьев А.В., Глинская Л.А. и др. // *Журн. структур. химии.* 2021. Т. 62. № 2. С. 280 (Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // *J. Struct. Chem.* V. 62. № 2. P. 265).
<https://doi.org/10.1134/S0022476621020116>
18. Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 13869.
19. Bryleva Y.A., Komarov V.Yu., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 10446.
20. Матвеева А.Г., Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю. и др. // *Журн. общ. химии.* 2020. Т. 90. № 12. С. 1939 (Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 12. P. 2338).
<https://doi.org/10.1134/S107036322012018X>
21. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals.* New York: Elsevier, 2009. P. 743.
22. Neese F. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
23. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
24. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
25. Perdew J.P., Ruzsinsky A., Csonka G.I. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 026403.
26. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. P. 034112.
27. Neese F. // *J. Comput. Chem.* 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
28. Neese F., Wennmohs F., Hansen A. et al. // *Chem. Phys.* 2009. V. 356. № 1–3. P. 98.
29. Dutta A.K., Neese F., Izsak R. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. № 3. P. 034102.
30. Weigend F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Hoboken: J. Wiley & Sons Inc, 2009. 432 p.
32. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Pasechnik M.P. et al. // *Polyhedron.* 2022. V. 215. P. 115680.
33. Mohammadsaleh F., Jahromi M.D., Hajipour A.R. et al. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 34. P. 20812.
34. Matveeva A.G., Peregudov A.S., Matrosov E.I. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009 V. 362. P. 3607.

¹ Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24030043

35. *Davis M.F., Levason W., Ratnani R. et al.* // *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 782.
36. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 142. P. 71.
37. *Kiefer C., Wagner A.T., Beele B.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 7301.
38. *Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 5162.
39. *Bremer A., Ruff C.M., Girt D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 5199.
40. *Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P. et al.* // *Polyhedron.* 2021. V. 198. P. 115085.
41. *Beele B.B., Rüdiger E., Schwörer F. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 12139.

Lanthanide Complexes of Related Click Tripodal 1,2,3-Triazole-Containing Ligands on the $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ Platform. The N^2 and N^3 Coordination of Triazole Fragments

A. G. Matveeva¹, * M. P. Pasechnik¹, R. R. Aysin¹, O. V. Bykhovskaya¹, S. V. Matveev¹, T. V. Baulina¹, I. Yu. Kudryavtsev¹, A. N. Turanov², V. K. Karandashev^{3,4} and V. K. Brel¹

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

²*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, Russia*

³*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, Russia*

⁴*National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, Russia*

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

The coordination and extraction properties of two related tripodal ligands differed by types of addition of the triazole fragment and linker length in the $\{2-[(4\text{-Ph-}1,2,3\text{-triazol-}1\text{-yl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$ (L^1) and $\{2-[(1\text{-Ph-}1,2,3\text{-triazol-}4\text{-yl})\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$ (L^2) are compared. The structures of the complexes $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$ (I) and $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$ (II) are studied in the solid phase (elemental analysis, IR and Raman spectroscopy) and in solutions (IR and multinuclear ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectroscopy). A normal coordinate analysis at the TPSS-D4/Def2-SVP level is performed for an isolated molecule of the model complex $[\text{La}\{\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^2\text{-L}^3\}(\text{O}, \text{O-NO}_3)_3]$ ($\text{L}^3 = \{2-[(4\text{-Me-}1,2,3\text{-triazol-}1\text{-yl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{-P}(\text{O})$). According to the set of spectral and quantum chemical data, ligand L^1 exhibits the tridentate $\text{P}(\text{O}), \text{N}^2, \text{N}^2$ coordination in lanthanide complexes I and II. These are neutral complexes in the solid state and in CD_3CN solutions, and the dynamic equilibrium of the neutral and ionic complexes is observed in CDCl_3 . Unlike ligand L^1 , ligand L^2 exhibits the tetradentate $\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^3$ coordination in the $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2]$ complexes with the same metals ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) in solutions. The efficiency of extraction of microquantities of f elements from the aqueous phase to 1,2-dichloroethane by compounds L^1 and L^2 is discussed in comparison with the structures of the complexes of both ligands in solutions.

Keywords: lanthanide complexes, tripodal triazole-containing ligands, vibrational spectroscopy, NMR spectroscopy, structure in solid state, structure in solutions, extraction

REFERENCES

1. *Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 485.
2. *Schulze B., Schubert U.S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 2522.
3. *Götzke L., Schaper G., März J. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 386. P. 267.
4. *Scattergood P., Sinopoli A., Elliott P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 136.
5. *Huang D., Zhao P., Astruc D.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 272. P. 145.
6. *Hosseinnejad T., Ebrahimpour-Malmir F., Fattahi B.* // *RSC Adv.* 2018. V. 22. № 8. P. 12232.
7. *Lauko J., Kouwer P.H.J., Rowan A.E.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2017. V. 54. № 3. P. 1677.
8. *Nöbber M., Hunger D., Neuman N.I. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 10507.
9. *Urancar D., Pinter B., Pevec A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 4820.
10. *Guha P.M., Phan H., Kinyon J.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 3465.
11. *Kilpin K.J., Gavey E.L., McAdam C.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50 P. 6334.
12. *Lo W.K.C., Huff G.S., Cubanski J.R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 4. P. 1572.
13. *Saleem F., Rao G.K., Kumar A. et al.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. № 13. P. 3595.
14. *Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G. et al.* // *Monats. Chem.* 2020. V. 151. № 11. P. 1705.
15. *Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 5. P. 588.
16. *Platt A.W.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 62.

17. *Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* V. 62. № 2. P. 265.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621020116>
18. *Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 13869.
19. *Bryleva Y.A., Komarov V.Yu., Glinskaya L.A. et al.* // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 10446.
20. *Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 12. P. 2338.
<https://doi.org/10.1134/S107036322012018X>
21. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* *Purification of Laboratory Chemicals.* New York: Elsevier, 2009. P. 743.
22. *Neese F.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
23. *Adamo C., Barone V.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
24. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
25. *Perdew J.P., Ruzsinsky A., Csonka G.I. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 026403.
26. *Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S.* // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. P. 034112.
27. *Neese F.* // *J. Comput. Chem.* 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
28. *Neese F., Wennmohs F., Hansen A. et al.* // *Chem. Phys.* 2009. V. 356. № 1–3. P. 98.
29. *Dutta A.K., Neese F., Izsak R.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. № 3. P. 034102.
30. *Weigend F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
31. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Hoboken: J. Wiley & Sons Inc, 2009. 432 p.
32. *Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Pasechnik M.P. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 215. P. 115680.
33. *Mohammadsaleh F., Jahromi M.D., Hajipour A.R. et al.* // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 34. P. 20812.
34. *Matveeva A.G., Peregudov A.S., Matrosov E.I. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. P. 3607.
35. *Davis M.F., Levason W., Ratnani R. et al.* // *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 782.
36. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 142. P. 71.
37. *Kiefer C., Wagner A.T., Beele B.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 7301.
38. *Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 5162.
39. *Bremer A., Ruff C.M., Girnt D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 5199.
40. *Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P. et al.* // *Polyhedron.* 2021. V. 198. P. 115085.
41. *Beele B.B., Rüdiger E., Schwörer F. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 12139.

УДК 541.6; 541.49; 54.057; 544.176

СИНТЕЗ НОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С ДИГИДРОКСИКУМАРИНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЕГО РЕДОКС-АКТИВИРУЕМОЙ ДИССОЦИИ

© 2024 г. К. А. Спиридонов^{1,2}, И. А. Никовский², Е. П. Антошкина^{2,3},
Е. А. Хакина^{2,*}, Ю. В. Нелюбина²

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

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный,
Московская область, Россия

*e-mail: khakina90@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

Синтезирован новый редокс-активный комплекс кобальта(III), содержащий 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-диолат дианион и 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин в качестве лигандов. С помощью спектроскопии ЯМР *in situ* исследовано восстановление синтезированного комплекса аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере. Показано, что восстановление приводит к высвобождению 6,7-дигидроксикумарина, выступающего в качестве модельного лекарственного препарата. Данный процесс имеет первый порядок по исходному комплексу.

Ключевые слова: *in situ* спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дигидроксикумарин, комплексы кобальта, редокс-активируемая доставка лекарственных препаратов

DOI: 10.31857/S0132344X24030059 EDN: NSJRPD

Злокачественные солидные опухоли представляют большую проблему в клинической практике, так как они неэффективно поддаются радио- или химиотерапии из-за гипоксии в опухолевых тканях [1, 2]. Однако дифференциация здоровых и опухолевых тканей по уровню кислорода делает возможной редокс-активируемую доставку молекул лекарственных препаратов целенаправленно в клетки опухоли [3, 4]. При этом повышается эффективность терапевтического действия препарата и уменьшается выраженность его побочных эффектов.

Комплексы металлов активно исследуются в качестве “молекулярных платформ” для адресной доставки молекул противораковых препаратов в клетки опухолей [5]. Особый интерес с этой точки зрения представляют комплексы кобальта. Кобальт является биогенным металлом, который входит в состав витамина B₁₂. Комплексы кобальта(III) отличаются достаточно большой константой устойчивости, что обеспечивает их инертность при попадании в организм [6]. Правильный подбор лигандов позволяет получать комплексы, окислительно-восстановительный

потенциал Co(III)/Co(II) которых лежит в диапазоне потенциалов биологических внутриклеточных восстановителей [7]. Комплексы кобальта(II), образующиеся при восстановлении, способны к элиминированию одного из лигандов [6]. Эта стадия как раз и приводит к высвобождению молекулы лекарственного препарата. Кроме того, восстановление иона кобальта приводит к резкому изменению его магнитных свойств: переход Co(III)/Co(II) сопровождается образованием парамагнитного иона кобальта, что делает возможным отслеживание высвобождения лекарственного препарата с помощью МРТ [8].

На данный момент в качестве потенциальных “молекулярных платформ” для адресной доставки лекарственных препаратов в клетки опухолей изучено множество комплексов кобальта с различными лигандами и получен ряд обнадеживающих результатов [9]. Например, комплекс кобальта(III), содержащий две молекулы 2,2'-бипиридина и 6,7-дигидроксикумарин, проявляет цитотоксичность по отношению к клеткам рака кишечника в условиях гипоксии [7]. Однако до сих пор не удалось довести стратегию редокс-ак-

тивации до стадии клинических испытаний. Одна из основных проблем заключается в невозможности воспроизведения результатов, полученных *in vitro*, на моделях *in vivo*. Это делает необходимым проведение систематических исследований по установлению закономерностей процесса редокс-активации для дальнейшей оптимизации “молекулярных платформ” на основе комплексов кобальта.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на терапевтический эффект при доставке лекарств с помощью “молекулярных платформ”, является скорость восстановления иона кобальта в комплексе и последующего высвобождения лекарственного препарата. Если восстановление протекает слишком медленно, есть риск, что комплекс будет выведен из организма до того, как достаточное количество лекарственного препарата будет высвобождено в клетки опухоли. Известно, что заместители в ароматической системе лигандов влияют на энергию молекулярных орбиталей комплексов и, как следствие, на их окислительно-восстановительный потенциал [10]. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования того, как введение заместителей в кольцо 2,2'-бипиридина влияет на свойства комплексов кобальта(III) и кинетику высвобождения лекарственного препарата, хотя такие исследования могли бы выявить закономерности, необходимые для рационального дизайна редокс-активируемых комплексов для адресной доставки лекарств.

Ранее нами был предложен подход, позволяющий осуществлять мониторинг процессов редокс-активации лекарственных препаратов в комплексах кобальта(III) *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. Это позволило нам изучить восстановление аскорбиновой кислотой гетеролептических комплексов кобальта(III), содержащих в качестве лигандов 2,2'-бипиридин или 1,10-фенантролин и 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-дио-

лат дианион [11], и обнаружить, что комплекс с фенантролином восстанавливается значительно быстрее.

В настоящей работе нами синтезирован новый редокс-активный комплекс кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$ (I), содержащий в качестве лигандов 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин и 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-диолат дианион (схема 1), и исследовано его восстановление аскорбиновой кислотой *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественника для синтеза комплекса кобальта I использовали комплекс кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, полученный при окислении соответствующего комплекса кобальта(II) газообразным хлором [12]. Хлор получали при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой и осушали пропусканием через концентрированную серную кислоту [13]. Коммерчески доступные 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин (97%, Sigma-Aldrich), гексагидрат хлорида кобальта(II) (98%, Sigma-Aldrich), 6,7-дигидроксикумарин (98%, Sigma-Aldrich), перхлорат лития (98%, Alfa Aesar), триэтиламин (99%, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. К раствору 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина (1.681 ммоль, 363 мг) в метаноле добавляли раствор гексагидрата хлорида кобальта(II) (0.84 ммоль, 200 мг) в 10 мл метанола. Полученную смесь кипятили в течение 2 ч. За это время цвет раствора изменялся с желтого на красно-коричневый. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и барботировали через нее газообразный хлор, полученный при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой. При этом целевой комплекс образовывался в виде кристаллического зеленого

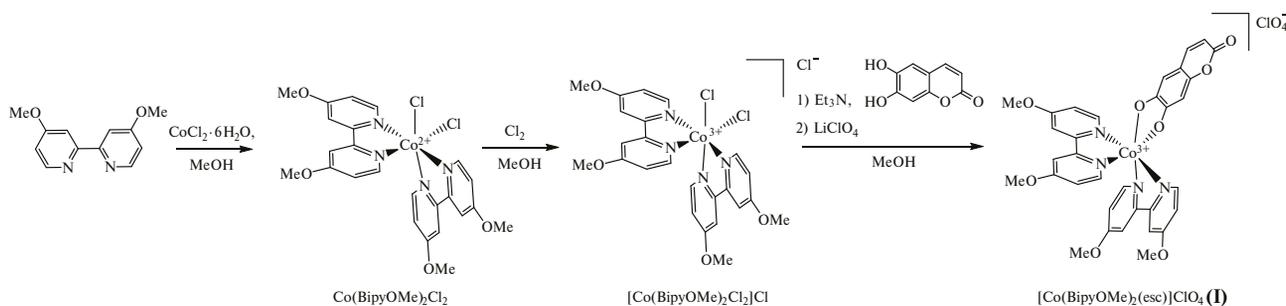


Схема 1.

осадка. Осадок отделяли фильтрованием, промывали этанолом и высушивали в вакууме. Выход — 362 мг (72%).

ЯМР ^1H (CD_3OD ; 300 МГц; δ , м.д.): 9.63 (д., $J = 6.9$ Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 8.34 (д., $J = 2.6$ Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 8.16 (д., $J = 2.6$ Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 7.64 (д.д., $J = 6.9$, 2.6 Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 7.21—6.92 (м., 4H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 4.21 (с., 6H, OCH_3), 3.98 (с., 6H, OCH_3).

Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{VipyOMe})_2\text{Cl}_2]^+$, рассчитано — 561.1, найдено — 560.9.

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{VipyOMe})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$ (I). Раствор 6,7-дигидроксикумарина (0.5 ммоль, 89 мг) и триэтиламина (1 ммоль, 10.2 мг, 139 мкл) в 10 мл метанола добавляли к раствору $[\text{Co}(\text{VipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.5 ммоль, 299 мг) в 15 мл метанола. Полученную смесь кипятили в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли раствор перхлората лития (1.25 ммоль, 133 мг) в 5 мл метанола и перемешивали 30 мин при охлаждении на водяной бане для кристаллизации целевого комплекса. Образовавшийся зеленый осадок отделяли фильтрованием, промывали изопропанолом, диэтиловым эфиром и высушивали при пониженном давлении. Выход — 249 мг (65%).

ЯМР ^1H (DMCO-d_6 ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.59 (уш.с., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 8.50 (д.д., $J = 42.0$, 6.6 Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 8.49 (д., $J = 6.8$ Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 7.65—7.59 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 7.57 (д., $J = 9.3$ Гц, 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{CHCOO}$), 7.32 (д.д., $J = 33.9$, 6.4 Гц, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 7.17—7.10 (м., 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 6.55 (с., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 6.41 (с., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}$), 5.82 (д., $J = 9.3$ Гц, 1H, $\text{CHC}\underline{\text{H}}\text{COO}$), 4.12 (с., 6H, OCH_3), 4.02 (с., 6H, OCH_3).

ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 ; 101 МГц; δ , м.д.): 170.07, 170.00, 169.47, 169.45, 167.89, 161.83, 158.77, 157.88, 157.84, 157.82, 152.54, 152.48, 150.63, 150.61, 149.25, 144.69, 114.79, 114.76, 114.66, 112.47, 112.46, 111.50, 110.01, 109.49, 107.58, 102.45, 57.81, 57.73.

Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{VipyOMe})_2(\text{esc})]^+$, рассчитано — 667.1, найдено — 667.3.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов кобальта регистрировали для растворов в дейтерированных метаноле и диметилсульфоксиде с использованием спектрометров ЯМР Bruker Avance 300 и Varian Inova 400 с рабочей частотой для протонов 300.15 и 400.13 МГц соответственно. Значения химических сдвигов определяли относительно

сигналов остаточных протонов растворителей (^1H 2.50 м.д., ^{13}C 39.52 м.д. для DMCO-d_6 ; ^1H 3.31 м.д., ^{13}C 49.0 м.д. для CD_3OD).

Масс-спектрометрический анализ комплексов кобальта и продуктов их восстановления выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Shimadzu, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с m/z в диапазоне 50—2000). Напряжение электрораспыления составляло 4.5 кВ, а температуры линии десольватирования и нагревательного блока — 250 и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот (99.5%), подвижная фаза — ацетонитрил (99.9 + %, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы — 0,5 мкл.

In situ спектроскопия ЯМР. В ампулу с завинчивающейся крышкой и септой помещали комплекс I (10 мкмоль, 7.7 мг), аскорбиновую кислоту (20 мкмоль, 3.6 мг), 550 мкл CD_3CN и 3 мкл дибромметана (внутренний стандарт). Далее ампулу замораживали в жидком азоте, вакуумировали и заполняли аргоном.

Для исходной смеси регистрировали спектр ЯМР ^1H при температуре 40°C на спектрометре Bruker Avance 300 с рабочей частотой для протонов 300.15 МГц. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 1.94 м.д. для CD_3CN). Использовали следующие параметры регистрации: диапазон спектра — 150 м.д., время регистрации — 0.2 с, длительность релаксационной задержки — 0.6 с, длительность импульса — 9.5 мкс, количество накоплений — 32. Полученные спады свободной индукции обрабатывали для увеличения соотношения сигнал/шум с помощью экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 1. Затем через септу с помощью шприца добавляли 150 мкл D_2O , смесь встряхивали до полного растворения аскорбиновой кислоты. Дальнейшую регистрацию спектров ЯМР проводили каждые 2 мин в течение 40 мин при температуре 40°C с использованием параметров, как при регистрации спектра исходной смеси. Скорость конверсии оценивали по расходу исходного комплекса. Содержание комплекса в смеси (% от исходного) рассчитывали по отношению интегральной интенсивности сигнала протонов дибромметана (5.09 м.д.) к ин-

тегральной интенсивности сигнала мультиплета 8.57—8.68 м.д., выбранного из-за удобства интегрирования, поскольку он наблюдается на всем протяжении восстановления и не перекрывается с другими сигналами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{ВірУОМе})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$ (I) проводили в несколько стадий (см. схему 1). На первой стадии 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин вводили в реакцию комплексообразования с гексагидратом хлорида кобальта(II) [12]. Полученный в результате этого комплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{ВірУОМе})_2\text{Cl}_2]$ окисляли газообразным хлором, генерируемым при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой [13], с образованием комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{ВірУОМе})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Последующее взаимодействие $[\text{Co}(\text{ВірУОМе})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с 6,7-дигидроксикумарином в присутствии триэтиламина и перхлората лития привело к образованию целевого комплекса $[\text{Co}(\text{ВірУОМе})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$ (I), охарактеризованного с помощью масс-спектрометрии (рис. 1) и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (рис. 2 и 3).

Для исследования восстановления комплекса I *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР применяли разработанный нами ранее подход [11]

с некоторыми изменениями. Для повышения точности оценки содержания комплекса использовали внутренний стандарт. В качестве такого стандарта выбрали дибромметан, так как в его спектре ЯМР ^1H наблюдается один синглет около 5 м.д., который не перекрывается сигналами протонов исследуемого комплекса. В ампулу с завинчивающейся крышкой и септой помещали навеску комплекса кобальта(III), 2 эквивалента аскорбиновой кислоты, ацетонитрил- d_3 и дибромметан, замораживали в жидком азоте, вакуумировали и заполняли аргоном. Для исходной смеси регистрировали спектр ЯМР ^1H при температуре 40°C . Затем с помощью шприца через септу в ампулу добавляли дейтерированную воду с последующей регистрацией спектров ЯМР ^1H при температуре 40°C . При добавлении воды аскорбиновая кислота переходила в раствор и инициировалась реакция восстановления. Предполагаемые продукты восстановления представлены на схеме 2.

На рис. 4 приведены спектры ЯМР ^1H , иллюстрирующие динамику процесса восстановления комплекса I аскорбиновой кислотой. В спектрах можно выделить диамагнитную (от 0 до 10 м.д.) и парамагнитную (от 15 до 120 м.д.) области. Первая содержит сигналы исходного комплекса, аскорбиновой кислоты, продукта ее окисления и свободного 6,7-дигидроксикумарина, а вторая —

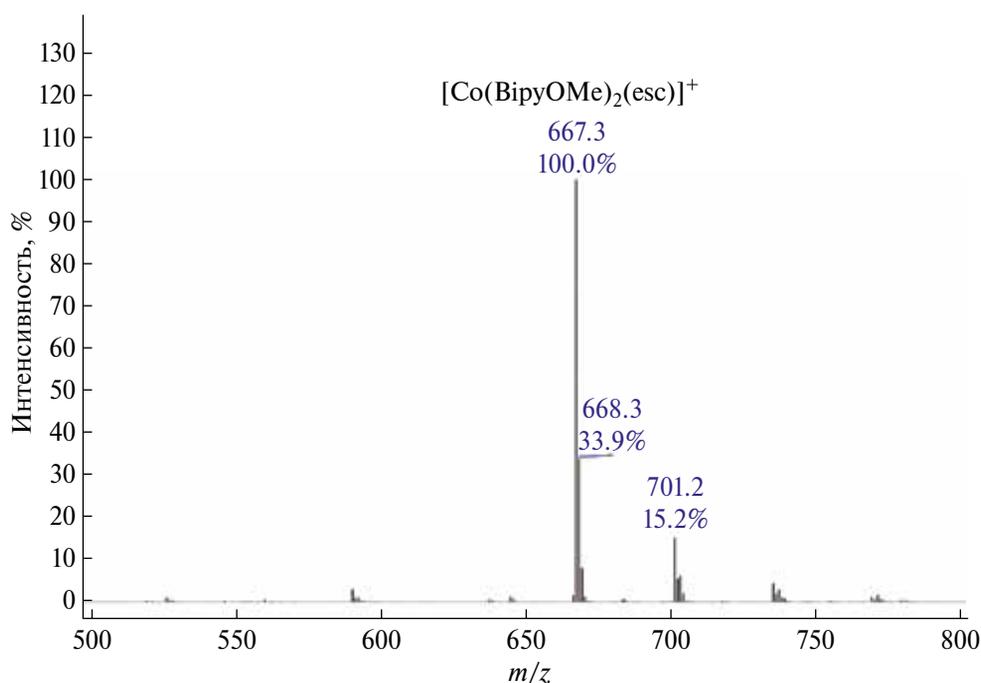


Рис. 1. Масс-спектр комплекса I с ионизацией электрораспылением, зарегистрированный для положительных ионов.

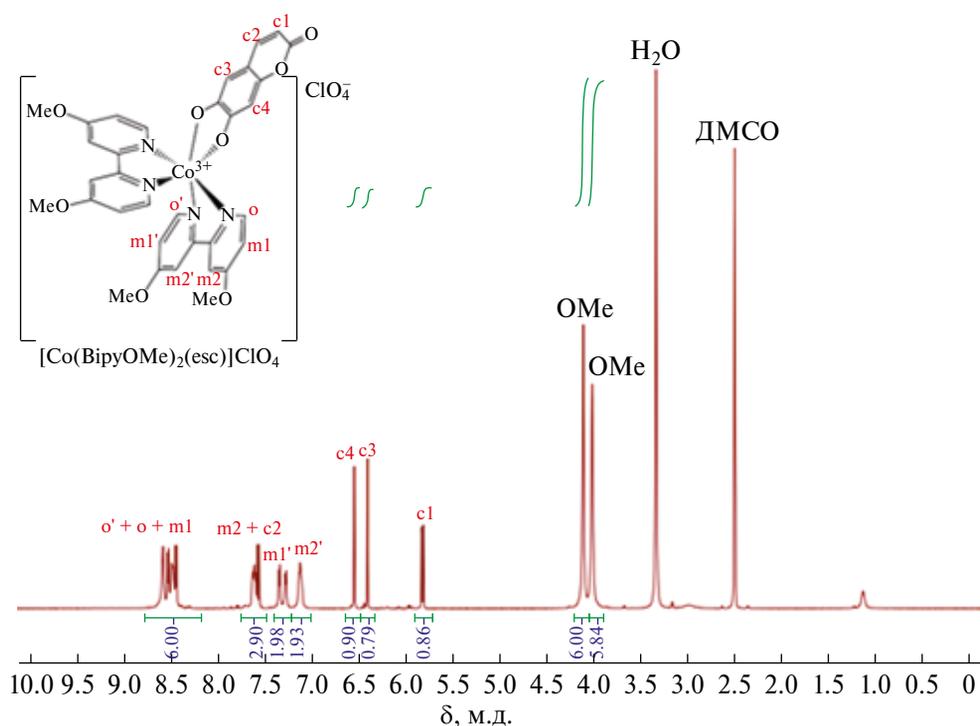


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H комплекса I в растворе DMSO-d_6 при комнатной температуре.

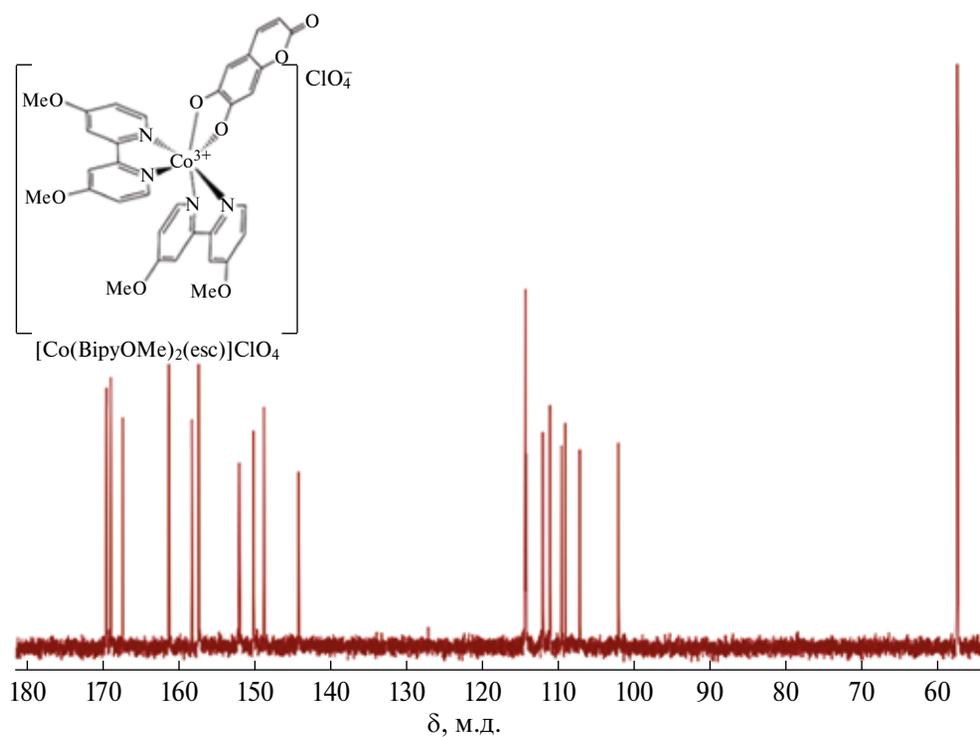


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса I в растворе DMSO-d_6 при комнатной температуре.

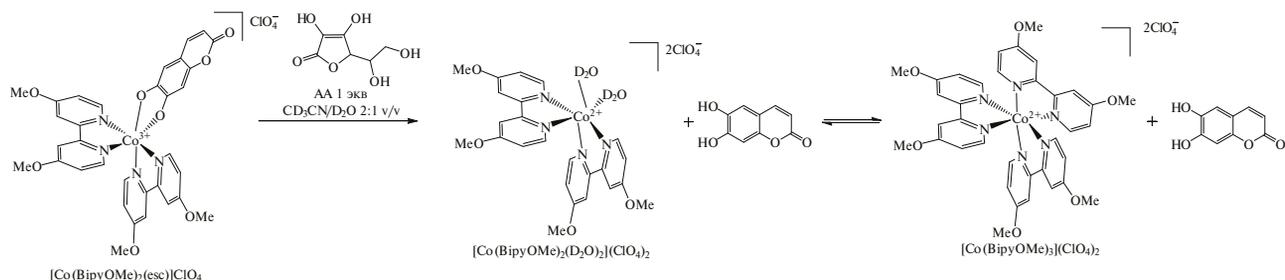


Схема 2.

сигналы образующихся комплексов кобальта(II). По мере протекания реакции интенсивность сигналов в диамагнитной области уменьшается, а в парамагнитной, наоборот, увеличивается. Видно, что реакция протекает достаточно медленно, так как интенсивные сигналы в парамагнитной области появляются только спустя 5 сут. Число сигналов в парамагнитной области, их химический сдвиг и интегральная интенсивность соответствуют комплексу $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}$, что дополнительно подтверждается масс-спектрометрическим анализом продуктов восстановления. Масс-спектр реакционной смеси, изображенный на рис. 5, содержит интенсивные сигналы с m/z 353.8, 590.2 и 526.2, относящиеся к ионам $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{ClO}_4)]^+$ и

$[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}]^+$. Появление в масс-спектре аддуктов с хлорид-анионом может быть связано с неполной заменой хлорид-иона на перхлорат при синтезе I из $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Также в масс-спектре реакционной смеси, зарегистрированном для положительных ионов, наблюдается сигнал с m/z 680.3, который предположительно можно отнести к комплексу кобальта(II) с окисленной формой аскорбиновой кислоты в качестве одного из лигандов (рис. 5). Таким образом, восстановление комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$ протекает с образованием комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3](\text{ClO}_4)_2$ и сопровождается высвобождением молекулы 6,7-дигидроксикумарина. Аналогичный механизм восстановления наблюдался для ком-

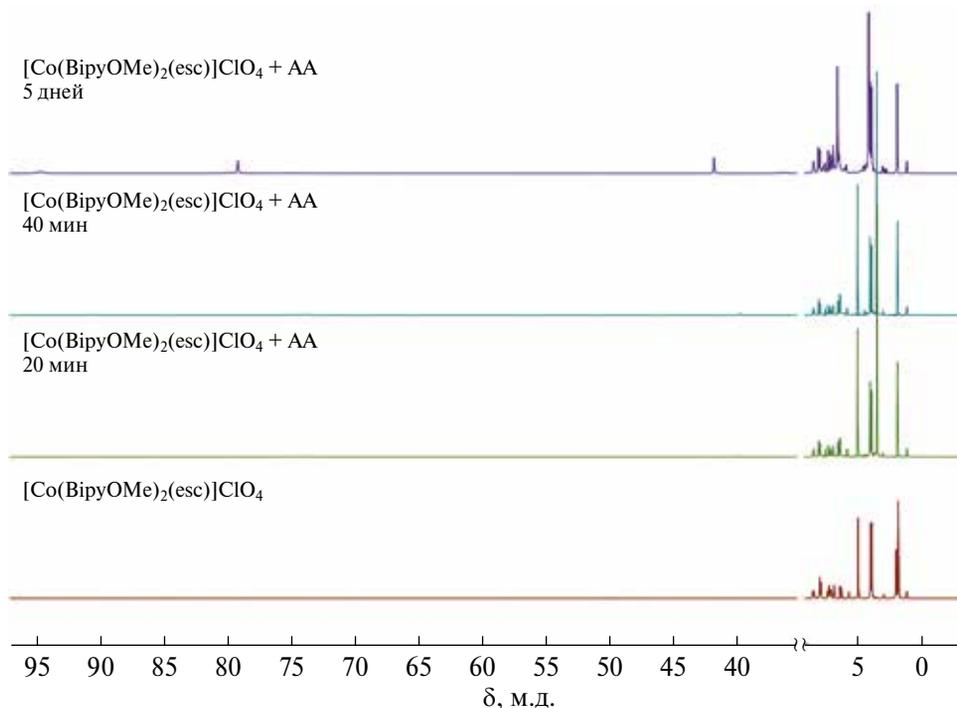


Рис. 4. Динамика изменения спектра ЯМР ^1H с течением времени при восстановлении комплекса I аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона (спектр зарегистрирован в смеси ацетонитрила- d_3 и дейтерированной воды, 3.7 : 1 об.).

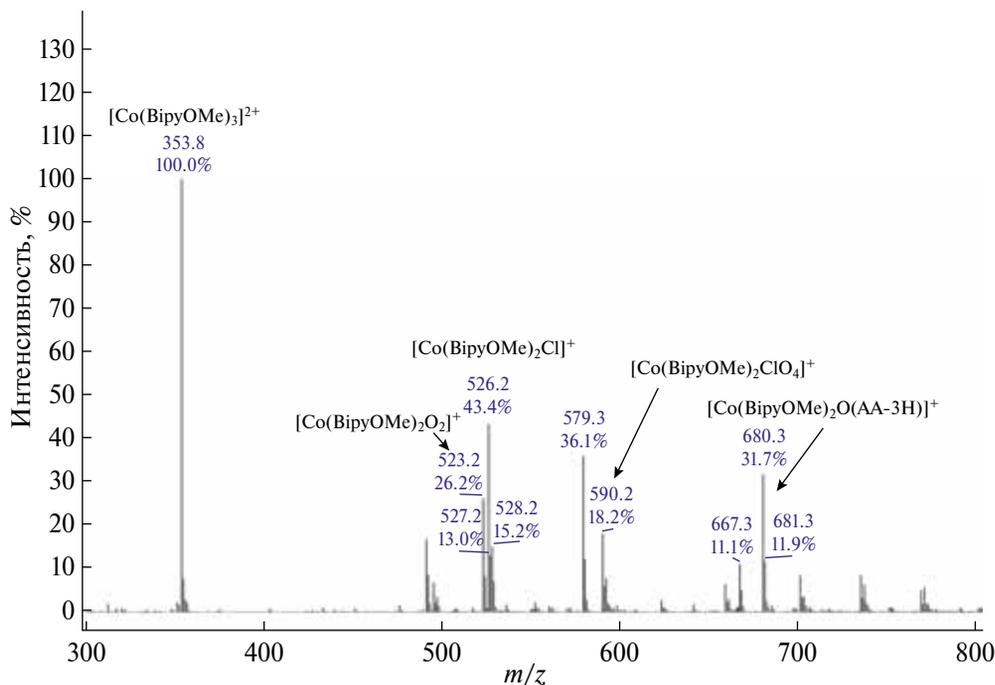


Рис. 5. Масс-спектр продуктов восстановления комплекса I аскорбиновой кислотой, зарегистрированный для положительных ионов.

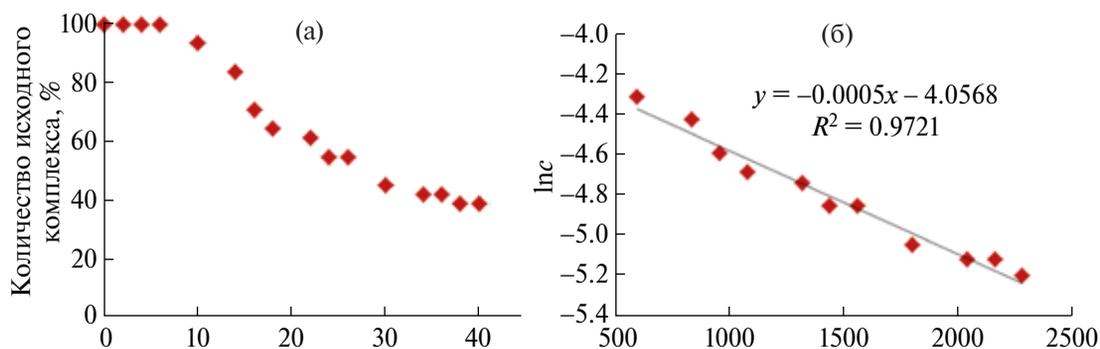


Рис. 6. Кинетическая кривая расходования комплекса I при восстановлении аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона (а) и зависимость логарифма концентрации $\ln c$ комплекса I от времени реакции (б).

плексов кобальта(III) с 6,7-дигидроксикумарином, содержащих бипиридин или фенантролин вместо 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридинового лиганда.

На рис. 6 представлена кинетическая кривая для комплекса I при восстановлении аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона, полученная при анализе данных *in situ* спектроскопии ЯМР. Видно, что первые 10 мин соответствуют индукционному периоду реакции, когда концентрация исходного комплекса не изменялась. Далее наблюдалось медленное уменьшение количе-

ства исходного комплекса. Через 40 мин после добавления аскорбиновой кислоты конверсия составила ~60%. Зависимость натурального логарифма концентрации исходного комплекса от времени аппроксимируется прямой с коэффициентом достоверности, близким к единице (см. рис. 6). Линейная аппроксимация свидетельствует о первом порядке лимитирующей стадии процесса восстановления комплекса. Вероятнее всего, этой стадией является высвобождение молекулы 6,7-дигидроксикумарина. По тангенсу угла наклона прямой, изображенной на рис. 6, оценена константа скорости процесса восста-

новления комплекса I аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере при 40°C, которая составила $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, нами был синтезирован новый редокс-активный комплекс кобальта (III) $[\text{Co}(\text{ВирОМe})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$, содержащий в своем составе 2-оксо-2H-хромен-6,7-диолат дианион в качестве одного из лигандов. Исследовано восстановление синтезированного комплекса аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. Показано, что при восстановлении происходит высвобождение 6,7-дигидроксикумарина и образование комплекса кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{ВирОМe})_3]^{2+}\text{A}^{2-}$. Лимитирующая стадия процесса восстановления исследованного комплекса имеет первый порядок, а константа скорости этого процесса составляет всего $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Низкое значение константы скорости указывает на необходимость оптимизации молекулярной структуры исследованного комплекса для придания ему свойств, обеспечивающих быструю редокс-активируемую доставку лекарственных препаратов в клетки опухоли.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии получены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Россий-

ской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown J.M., Giaccia A.J. // *Cancer Res.* 1998. V. 58. P. 1408.
2. Xiong Q., Liu B., Ding M. et al. // *Cancer Lett.* 2020. V. 486. P. 1.
3. Vaupel P., Thews O., HoECKel M. // *Med. Oncology.* 2001. V. 18. P. 243.
4. Ruirui L., Feifei P., Jia C. et al. // *Asian J. Pharmaceutic. Sci.* 2020. V. 15. P. 311.
5. Renfrew A.K. // *Metallomics.* 2014. V. 6. P. 1324.
6. Hall M.D., Failes T.W., Yamamoto N. et al. // *Dalton Trans.* 2007. P. 3983.
7. Palmeira-Mello M.V., Caballero A.B., Ribeiro J.M. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2020. V. 211. P. 111211.
8. Tsitovich P.B., Sperryak J.A., Morrow J.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 13997.
9. Renfrew A.K., O'Neill E.S., Hambley T.W. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 375. P. 221.
10. McPherson J.N., Hogue R.W., Akogun F.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 2218.
11. Хакина Е.А., Никовский И.А., Бабакина Д.А. и др. // *Коорд. химия.* 2023. Т. 49. С. 27 (Khakina E.A., Nikovskii I.A., Babakina D.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 24).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700105>
12. Vlcek A.A. // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1425.
13. Ma D.-L., Wu C., Cheng S.-S. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. P. 341.

New Cobalt Complex with Dihydroxycoumarin: Synthesis and Kinetics of Its Redox-Activated Dissociation

K. A. Spiridonov^{1,2}, I. A. Nikovskii², E. P. Antoshkina^{2,3}, E. A. Khakina^{2, *}, and Yu. V. Nelyubina²

¹Moscow State University, Moscow, Russia

²Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

*e-mail: khakina90@ineos.ac.ru

A new redox-active cobalt(III) complex containing the 2-oxo-2H-chromene-6,7-diolate dianion and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine as ligands is synthesized. The reduction of the synthesized complex with ascorbic acid in an inert atmosphere is studied *in situ* by NMR spectroscopy. The reduction is shown to result in the release of 6,7-dihydroxycoumarin acting as a model drug. This process has the first order with respect to the initial complex.

Keywords: *in situ* nuclear magnetic resonance spectroscopy, dihydroxycoumarin, cobalt complexes, redoxactivated, drug delivery

REFERENCES

1. *Brown J.M., Giaccia A.J.* // *Cancer Res.* 1998. V. 58. P. 1408.
2. *Xiong Q., Liu B., Ding M. et al.* // *Cancer Lett.* 2020. V. 486. P. 1.
3. *Vaupel P., Thews O., Hoeckel M.* // *Med. Oncology.* 2001. V. 18. P. 243.
4. *Ruirui L., Feifei P., Jia C. et al.* // *Asian J. Pharmaceutic. Sci.* 2020. V. 15. P. 311.
5. *Renfrew A.K.* // *Metallomics.* 2014. V. 6. P. 1324.
6. *Hall M.D., Failes T.W., Yamamoto N. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 3983.
7. *Palmeira-Mello M.V., Caballero A.B., Ribeiro J.M. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2020. V. 211. P. 111211.
8. *Tsitovich P.B., Spornyak J.A., Morrow J.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 13997.
9. *Renfrew A.K., O'Neill E.S., Hambley T.W. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 375. P. 221.
10. *McPherson J.N., Hogue R.W., Akogun F.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 2218.
11. *Khakina E.A., Nikovskii I.A., Babakina D.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 24.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700105>
12. *Vlcek A.A.* // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1425.
13. *Ma D.-L., Wu C., Cheng S.-S. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. P. 341.

УДК 548.736:546.562:541.49

МОНОЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ S-МЕТИЛИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ АЦЕТИЛ(БЕНЗОИЛ)АЦЕТОНА И 8-ХИНОЛИНАЛЬДЕГИДА. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2024 г. М. А. Коку¹, П. Н. Боурош^{2,*}, В. Х. Кравцов², О. С. Данилеску^{1,3}, И. И. Булхак¹

¹Институт химии, Государственный университет Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

²Институт прикладной физики, Государственный университет Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

³Технический Университет Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: pavlina.bourosh@ifa.md

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принято к публикации 05.09.2023 г.

При темплатной конденсации S-метилизотиосемикарбазонов ацетил- или бензоилацетона с 8-хинолинальдегидом в присутствии ионов никеля(II) и меди(II) были получены четыре новых моноядерных координационных соединения [NiL¹I] (I), [CuL¹I] (II), [NiL²I] (III) и [CuL²I] (IV). Химический состав соединений подтвержден с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, а кристаллическая структура соединений I и II определена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2266386, 2266387). Рентгеноструктурное исследование выявило квадратно-плоскостную структуру координационного окружения центрального иона катионного комплекса Ni(II) и квадратно-пирамидальную в молекулярном комплексе Cu(II).

Ключевые слова: никель(II), медь(II), координационное соединение, S-метилизотиосемикарбазоны, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24030061 EDN: NSHKZV

Комплексные соединения переходных металлов с основаниями Шиффа с азометиновыми донорными атомами азота, содержащие гетероциклические заместители, привлекают значительное внимание исследователей из-за их уникальных свойств и универсального применения в различных областях [1].

В результате использования в качестве исходных блоков различных производных диамина или дикарбонильных соединений, у которых терминальные группы идентичны по функциональным свойствам, получают разнообразные симметричные системы. При этом использование таких производных гидразина, как тио- и семикарбазид и его производные, тио- и семикарбазоны, а также и алкилированные по сере тиосемикарбазоны, позволяет получать асимметричные системы, относящиеся к открытым Шиффовым основаниям с незамкнутым циклом [2–11]. Эти соединения проявляют различную

биологическую активность, включая противовирусные, цитостатические, антибактериальные, противораковые, противогрибковые свойства, а также каталитическую активность в отношении широкого круга соединений [2].

Также известно, что комплексы переходных металлов на основе производных хинолина (в частности, хинолинкарбальдегиды) проявляют бактерицидные, инсектицидные, фунгицидные и противоопухолевые свойства [12–15]. Сочетание двух активных фрагментов, тиосемикарбазонных или S-алкилизотиосемикарбазонных, с хинолиновыми в одном соединении представляется перспективным для получения биологически активных соединений. При этом комплексы 3d-металлов на основе семи- и тиосемикарбазонов 8-хинолинальдегида и его производных с различным строением известны [10, 11, 16–19], включая комплексы, способные подавлять рост раковых клеток, что позволит в перспективе

применять их в качестве противоопухолевых препаратов [10, 19]. Исследование координационных соединений, содержащих тиосемикарбазон 8-хинолинальдегида [10, 16–18, 20–24], показало, что природа аниона и заместителей в халькогенсемикарбазидном фрагменте лигандов является влияющим фактором на их состав и строение. Таким образом, интерес представляют асимметричные системы координационных соединений переходных металлов на основе S-алкилизотиосемикарбазонов различных β -дикетонных и хинолинальдегидов, которые отличаются разнообразным строением и обладают полезными свойствами.

В настоящей работе описаны методики получения и результаты исследований четырех асимметричных новых моноядерных координационных соединений никеля(II) и меди(II): $[\text{NiL}^1]\text{I}$ (I), $[\text{CuL}^1]\text{I}$ (II), $[\text{NiL}^2]\text{I}$ (III) и $[\text{CuL}^2]\text{I}$ (IV) с лигандами, полученными при взаимодействии S-метилизотиосемикарбазона ацетил- или бензоилацетона иодгидрата с 8-хинолинальдегидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерчески доступные реагенты (в том числе растворители) из каталогов компании Sigma-Aldrich, без предварительной очистки: тиосемикарбазид (99%), иодистый метил ($\geq 99.0\%$ (GC)) 2,4-пентандион (ацетилацетон) ($\geq 99\%$), 1-фенил-1,3-бутандион (бензоилацетон) (99%), 8-хинолин альдегид ($\geq 97\%$), ацетат никеля(II) тетрагидрат ($\geq 98\%$), ацетат меди(II) моногидрат ($\geq 98\%$), метиловый спирт (99.8%), триэтиламин ($\geq 99\%$). S-метилизотиосемикарбазид иодгидрат получали согласно методике [25], а S-метилизотиосемикарбазоны ацетил- и бензоилацетона иодгидрата — согласно методике [26, 27].

Синтез $[\text{NiL}^1]\text{I}$ (I). К теплому раствору 55–60 °C 0.32 г (1 ммоль) S-метилизотиосемикарбазона ацетилацетона иодгидрата и 1.6 г (1 ммоль) 8-хинолинальдегида в 20 мл метилового спирта добавляли 0.25 г (1 ммоль) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл метилового спирта и 5 мл триэтиламина. Образовавшуюся коричневую реакционную смесь нагревали до 60–65 °C в течение 20 мин, используя обратный холодильник. При охлаждении выпадало кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, которое отфильтровывали и промывали метанолом, а затем диэтиловым эфиром. Выход — ~77% (0.39 г). $T_{\text{пл}} > 360^\circ\text{C}$. Мо-

лекулярный пик в рESI масс-спектре: $m/z = 383$ $[\text{M}-\text{I}]^+$ (I, 100%).

Найдено, %: C 39.58; H 3.30; N 10.78.

Для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SOINi}$ ($M = 510.99$)

вычислено, %: C 39.92; H 3.32; N 10.96.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3468 ср, 3405 ср, 3107 ср, 3056 ср, 3032 ср, 2991 ср, 2909 ср, 2005 ср, 1871 ср, 1611 ср, 1585 с, 1571 с, 1550 с, 1520 ср, 1505 с, 1465 пл, 1449 с, 1423 с, 1400 сл, 1376 пл, 1364 о.с, 1320 ср, 1314 ср, 1294 ср, 1270 с, 1244 ср, 1223 ср, 1183 с, 1146 о.с, 1110 с, 1062 сл, 1042 сл, 1021 ср, 1001 ср, 979 сл, 971 ср, 957 сл, 941 ср, 923 ср, 862 ср, 843 с, 811 ср, 793 с, 776 о.с, 723 сл, 703 сл, 659 сл, 639 сл, 587 сл, 549 сл, 516 сл, 444 о.сл.

Синтез $[\text{CuL}^1]\text{I}$ (II). К теплому раствору 55–60 °C 0.32 г (1 ммоль) S-метилизотиосемикарбазона ацетилацетона иодгидрата и 1.6 г (1 ммоль) 8-хинолинальдегида в 20 мл метилового спирта добавляли 0.25 г (1 ммоль) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл метилового спирта и 5 мл триэтиламина. Образовавшуюся коричневую реакционную смесь нагревали до 60–65 °C в течение 60 мин с обратным холодильником. При охлаждении выпадало кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, которое отфильтровывали и промывали метанолом, а затем диэтиловым эфиром. Выход — ~67% (0.35 г). $T_{\text{пл}} = 192\text{--}194^\circ\text{C}$. Молекулярный пик в рESI масс-спектре: $m/z = 388$ $[\text{M}-\text{I}]^+$ (I, 100%).

Найдено, %: C 38.78; H 3.27; N 10.78.

Для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{SOICu}$ ($M = 515.85$)

вычислено, %: C 39.58; H 3.32; N 10.86.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3090 о.сл, 3063 ср, 3036 ср, 3000 ср, 2917 ср, 2841 с л, 2390 сл, 2190 сл, 1985 сл, 1617 ср, 1588 с, 1576 с, 1551 с, 1528 о.с, 1514 пл, 1483 с, 1444 пл, 1426 с, 1370 с, 1358 о.с, 1320 ср, 1302 с, 1272 ср, 1262 с, 1241 с, 1218 ср, 1205 ср, 1180 сл, 1157 о.с., 1107 пл, 1100 с. 1094 пл, 1052 ср, 1038 сл, 1014 пл, 1004 с, 990 пл, 969 ср, 954 сл, 945 ср, 923 ср, 917 с, 844 пл, 836 с, 812 ср, 788 с, 768 о.с, 646 ср, 614 ср, 564 ср, 540 сл, 506 сл, 496 ср, 469 сл, 431 сл.

Синтез $[\text{NiL}^2]\text{I}$ (III). К теплому раствору 55–60 °C 0.38 г (1 ммоль) S-метилизотиосемикарбазона бензоилацетона иодгидрата и 1.6 г (1 ммоль) 8-хинолинальдегида в 20 мл метилового спирта добавляли 0.25 г (1 ммоль) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл метилового спирта и 5 мл триэтиламина.

на. Образовавшуюся коричневую реакционную смесь нагревали до 60–65 °С в течение 20 мин, используя обратный холодильник. При охлаждении выпадало кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, которое отфильтровывали и промывали метанолом, а затем диэтиловым эфиром. Выход — ~ 50% (0.29 г). $T_{пл} = 139–142$ °С. Молекулярный пик в рESI масс-спектре: $m/z = 445 [M-I]^+$ (I, 100%).

Найдено, %: С 45.98; Н 3.50; N 10.79.
Для $C_{22}H_{19}N_4SOINi$ ($M = 573.05$)
вычислено, %: С 46.11; Н 3.71; N 10.86.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3115 сл, 3087 сл, 3056 сл, 3028 сл, 2980 сл, 2923 ср, 2890 сл, 2873 сл, 2813 сл, 1672 с л.-шир., 1624 сл, 1598 ср, 1585 ср, 1565 ср, 1521 о.с, 1499 о.с, 1487 о.с, 1463 пл, 1453 ср, 1428 с, 1399 о.с, 1386 с, 1372 ср, 1312 ср, 1303 с, 1291 ср, 1250 ср, 1223 о.сл, 1207 сл, 1185 ср, 1177 ср, 1167 ср, 1140 ср, 1112 ср, 1097 ср, 1089 ср, 1079 ср, 1049 о.с, 1034 пл, 999 о.сл, 981 ср, 970 ср, 930 с, 918 ср, 897 ср, 876 с, 852 ср, 822 с, 799 ср, 776 о.с, 764 о.с, 720 сл, 708 сл, 690 о.с, 677 с, 659 ср, 650 ср, 641 ср, 630 о.сл, 611 ср, 586 ср, 559 о.сл, 530 ср, 523 сл, 507 сл, 463 ср, 432 ср, 420 ср.

Синтез [CuL²I] (IV). К теплому раствору 55–60 °С 0.38 г (1 ммоль) S-метилизотиосемикарбазона бензоилацетона иодгидрата и 1.6 г (1 ммоль) и 1.6 г (1 ммоль) 8-хинолинальдегида в 20 мл метилового спирта добавляли 0.25 г (1 ммоль) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ в 10 мл метилового спирта и 5 мл триэтиламина. Образовавшуюся коричневую реакционную смесь нагревали до 60–65 °С в течение 60 мин с обратным холодильником. При охлаждении выпадало кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, которое отфильтровывали и промывали метанолом, а затем диэтиловым эфиром. Выход — ~50% (0.29 г). $T_{пл} = 158–160$ °С. Молекулярный пик в рESI масс-спектре: $m/z = 450 [M-I]^+$ (I, 100%).

Найдено, %: С 45.72; Н 3.31; N 9.69.
Для $C_{22}H_{19}N_4SOICu$ ($M = 577.92$)
вычислено, %: С 45.11; Н 3.01; N 9.46.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3600–3200 ш.сл, 3055 ср, 2925 ср, 2587 ш.сл, 2315 ср, 2030 ш.сл, 1972 ш.сл, 1622 с, 1586 с, 1567 с, 1534 ср, 1509 с, 1482 о.с, 1449 с, 1427 с, 1395 пл, 1379 о.с, 1364 о.с, 1334 пл, 1303 о.с, 1288 пл, 1243 ср, 1202 ср, 1172 ср, 1158 с, 1139 ср, 1110 ср, 1084 ср, 1047 с, 1028 ср, 1022 сл, 985 сл, 971 ср, 929 ср, 916 ср, 896 ср, 870 ср, 837 ср, 823 ср, 799 ср, 781 ср, 771 с, 761 ср, 716 ср, 694 с, 652

ср, 641 ср, 581 сл, 578 сл, 539 сл, 522 о.сл, 485 сл, 472 сл, 456 сл, 424 сл, 417 сл.

Состав комплексных соединений устанавливали на основе элементного анализа, ИК-спектроскопии и PCA, строение комплексов — масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и PCA.

ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400 cm^{-1} и АТР — в области 4000–650 cm^{-1} .

Масс-спектрометрический анализ проводили на масс-спектрометре Finningan LTQ с линейной ионной ловушкой с ионизацией электрораспылением (режим положительных ионов). Растворы вводили в источник ионов электрораспыления (ESI) с помощью шприцевого насоса со скоростью потока 0.01 мл/мин. Данные были собраны и обработаны с использованием ПО MassHunter Workstation Data Acquisition для серии 6200/6500, версия B.01.03.

Температуру плавления измеряли методом Кофлера на микроскопе с нагревательным столиком и реостатом.

PCA комплексов I и II проведен при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор и ω -сканирование). Параметры элементарных ячеек уточнены с учетом полного массива экспериментальных данных. Экспериментальные данные для II проинтегрированы с учетом немеродрического двухблочного двойникования образца и уточнены с вкладом компонентов 0.5639(6) и 0.4361(6). Хотя дифракционная картина для I не выявила наличия явного двойникования кристалла, два наиболее высоких пика на разностном синтезе электронной плотности соответствуют возможной второй позиции наиболее “тяжелых” атомов Ni и S комплексного катиона в соотношении к основному 0.08 : 0.92, а все остальные пики имеют фоновые значения. Кристаллические структуры соединений решены прямыми методами и уточнены МНК в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов в рамках программ SHELXS-97, SHELXL14 [28, 29]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединений I и II приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) — в табл. 3.

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{17}H_{17}N_4OSiNi$	$C_{17}H_{17}N_4OSiCu$
M	510.01	515.84
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	7.2706(6)	8.6354(15)
$b, \text{Å}$	9.970(2)	16.137(3)
$c, \text{Å}$	11.7873(11)	13.623(2)
$\alpha, \text{град}$	116.960(10)	90
$\beta, \text{град}$	92.475(8)	97.928(17)
$\gamma, \text{град}$	93.467(7)	90
$V, \text{Å}^3$	930.06(17)	1880.3(6)
Z	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.825	1.822
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.828	2.927
$F(000)$	504	1012
Размеры кристалла, мм	$0.12 \times 0.06 \times 0.02$	$0.26 \times 0.15 \times 0.02$
Область θ , град	3.256–25.049	2.925–25.003
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 8,$	$-10 \leq h \leq 9,$
	$-14 \leq k \leq 10,$	$-19 \leq k \leq 19,$
	$-14 \leq l \leq 14$	$-15 \leq l \leq 16$
Число измеренных/независимых реф-лексов (R_{int})	5480 / 3277 (0.0737)	5899 / 5899 (twin)
Заполнение, %	99.7	99.9
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1382	2415
Число уточняемых параметров	238	230
GOOF	0.913	0.801
R -фактор ($I > 2s(I)$)	$R_1 = 0.0773, wR_2 = 0.0925$	$R_1 = 0.0473, wR_2 = 0.0474$
R -фактор (по всему массиву)	$R_1 = 0.1950, wR_2 = 0.1197$	$R_1 = 0.1345, wR_2 = 0.0516$
$\Delta\rho_{max}/\rho_{min}, e \text{ Å}^{-3}$	0.689 / -0.754	1.181 / -0.756

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в соединениях [NiL^I]I (I), [CuL^I]I (II)

Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град}$	
	I	II		I	II
M(1)—N(1)	1.928(9)	2.045(6)	N(1)MN(2)	94.8(5)	92.0(3)
M(1)—N(2)	1.849(12)	1.924(6)	N(1)MN(4)	175.5(4)	164.9(2)
M(1)—N(4)	1.781(9)	1.931(6)	N(1)MO(1)	89.3(4)	93.1(3)
M(1)—O(1)	1.770(9)	1.907(5)	N(1)MI(1)	—	94.25(16)
M(1)—I(1)	—	2.906(1)	N(2)MN(4)	82.8(5)	80.7(3)
			N(2)MO(1)	174.8(4)	168.3(3)
			N(2)MI(1)	—	89.63(17)
			N(4)MO(1)	93.3(4)	91.9(3)
			N(4)MI(1)	—	98.84(17)
			O(1)MI(1)	—	100.52(16)

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в соединениях I и II

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	D—H	H...A	D...A		
I					
C(1)—H(1)···O(1)	0.93	2.03	2.627(12)	120	x, y, z
C(2)—H(2)···I(1)	0.93	3.30	3.906(13)	125	x, y - 1, z
C(3)—H(3)···I(1)	0.93	3.23	3.879(12)	129	x, y - 1, z
C(7)—H(7)···I(1)	0.93	3.00	3.897(13)	162	x, y, z
C(10)—H(10)···I(1)	0.93	3.27	4.118(12)	153	x, y, z
C(10)—H(10)···S(1)	0.93	2.50	2.981(13)	112	x, y, z
C(16)—H(16C)···I(1)	0.96	3.18	4.130(10)	171	-x + 2, -y, -z + 1
II					
C(1)—H(1)···O(1)	0.93	2.17	2.799(11)	124	x, y, z
C(10)—H(10)···S(1)	0.93	2.50	2.995(10)	113	x, y, z
C(7)—H(7)···I(1)	0.93	3.11	3.869(10)	140	-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2
C(17)—H(17A)···I(1)	0.96	3.22	4.057(7)	146	-x + 2, -y, -z
C(17)—H(17B)···I(1)	0.96	3.06	4.014(7)	174	x + 1, y, z

Позиционные и тепловые параметры для комплексов I и II и детали эксперимента и уточнения структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2266386, 2266387) deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В целях расширения ряда координационных соединений на основе производных тиосемикарбазида и 8-хинолинальдегида были получены и исследованы четыре новых моноядерных координационных соединения никеля(II) и

меди(II) с асимметричными тетрадентатными [N₃O] лигандами (HL¹ и HL²), образующиеся при взаимодействии S-метилизотиосемикарбаза ацетил(бензоил)ацетона иодгидрата с 8-хинолинальдегидом — [NiL¹]I (I), [CuL¹]II (II), [NiL²]I (III) и [CuL²]I (IV) соответственно (схема 1). В отличие от ранее исследованных соединений в I—IV хинолинальдегидный фрагмент конденсирован не к гидразидному атому, а к амидному атому азота изотиосемикарбазидного фрагмента лиганда.

Комплексы I—IV выделены в виде устойчивых на воздухе темно-коричневых кристаллов,

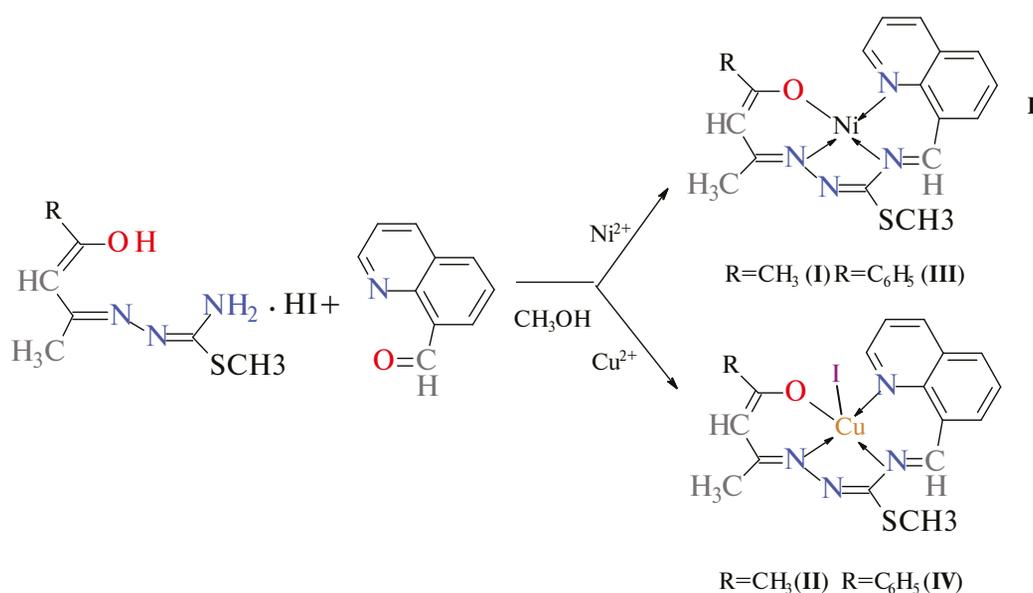


Схема 1. Синтез комплексов I—IV.

растворимых в хлороформе, ДМФА, ДМС и нерастворимых в спиртах, ацетоне, гексане, эфире и воде.

В ИК-спектрах исследованных соединений в области 3400—2700 см⁻¹ наблюдается 7—9 полос поглощения слабой и средней интенсивности, которые можно отнести к колебаниям $\nu(\text{C—H})$ ароматического и алифатического (включительно в C—CH_3 и S—CH_3) происхождения [30]. В случае полициклических систем, какими являются исследованные комплексы, количество полос поглощения в этой области увеличивается [30].

В ИК-спектрах комплексов Ni(II) и Cu(II) с L¹ (I, II) и L² (III, IV) полоса поглощения, отвечающая колебаниям $\nu(\text{C=O})$, смещается в область более низких частот: 1550 (I), 1521(II), 1528 (III), 1482 см⁻¹ (IV), [31]. Такое сильное смещение частот полос поглощения карбонильной группы в спектрах комплексов I—IV в сторону низких частот по сравнению с β -дикетонами (1720 см⁻¹ в кето-форме и 1650—1600 см⁻¹ в енольной форме [31] можно объяснить наряду с координацией карбонильной группы к металлу и резонансом между C—O—M и $\text{C=O} \rightarrow \text{M}$ при координации [30].

Полосы поглощения $\nu(\text{C=C})$ ароматических колец наблюдаются при: 1611, 1585, 1505, 1449 (I); 1598, 1585, 1499, 1453 (II); 1617, 1588, 1514, 1444 (III) и 1622, 1586, 1509, 1449 см⁻¹ (IV). Полосы поглощения метильных групп $\delta_{\text{ас}} / \delta_{\text{с}}$ (в C—CH_3) / $\delta_{\text{с}}$ (в S—CH_3) были обнаружены при 1465 / 1376 / 1320 (I), 1463 / 1386 / 1312 (II), 1453 / 1370 / 1320 (III), 1449 / 1379 / 1334 (IV) см⁻¹ [30]. Полосы поглощения $\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ для 1,2,3-замещения: 1146, 1110, 1021 (I); 1140, 1112, 1034 (II); 1180, 1107 пл, 1014 (III); 1139, 1110, 1028 (IV) см⁻¹. Полосы поглощения $\delta_{\text{непл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ (три смежных незамещенных атома водорода): 776 (I), 776 (II), 768 (III), 761 (IV) см⁻¹ [32, 33]. Полоса поглощения, отвечающая колебанию C—S—C : 657 (I), 659 (II), 646 (III), 652 (IV) см⁻¹ [30].

Полосы поглощения, обусловленные колебаниями $\nu(\text{M—O}) + \delta(\text{C—CH}_3)$, проявляются для M=Ni при 444 (I) и 432 (III) см⁻¹, а для M=Cu — при 469 (II) и 456 (IV) см⁻¹ [34].

Химический состав комплексов I—IV установлен на основе данных элементного анализа и масс-спектров электронного удара хлороформ-метанольного раствора, которые показали наличие интенсивных пиков $[\text{M—I}]^+$ (100%) при

$m/z = 383, 445, 388$ и 450 , соответственно, что свидетельствует о наличии иода в комплексах. Отсутствие дальнейшей фрагментации ионов в масс-спектрах исследованных соединений подчеркивает их высокую стабильность.

Структурное исследование выявило образование ионного соединения, состоящего из моноядерного комплексного катиона и внешнесферного аниона $[\text{NiL}^1]\text{I}$ (I) и молекулярного комплекса $[\text{CuL}^1]\text{I}$ (II).

Соединение I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (см. табл. 1) и состоит из комплексного катиона $[\text{NiL}]^+$ с квадратно-плоскостным окружением центрального атома и внешнесферного иодид-аниона. В катионе монодепротонированный тетраденатный открытый лиганд координирован к центральному атому через набор донорных атомов N_3O , образуя три сочлененных металлоцикла, два из которых шестичленные и один пятичленный (рис. 1). Расстояния Ni—N находятся в пределах 1.781(9)—1.928(9) Å, Ni—O 1.770(9) Å (см. табл. 2). Комплексный катион дополнительно стабилизирован слабыми внутримолекулярными $\text{BC C}(1)—\text{H}(1)\cdots\text{O}(1)$ и $\text{C}(10)—\text{H}(10)\cdots\text{S}(1)$ (см. табл. 3).

В кристалле иодид-анионы связаны с катионами межмолекулярными $\text{BC C—H}\cdots\text{I}$ (рис. 2), а сами комплексные катионы посредством слабых взаимодействий $\text{Ni}(1)\cdots\text{N}(2)^*$ (межатомное расстояние 3.429 Å) объединяются в димеры.

Соединение II кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ и представляет собой молекулярный комплекс $[\text{CuLI}]\text{I}$ (рис. 3). В формировании квадратно-пирамидального окружения центрального атома металла вовлечены донорные атомы N_3O тетраденатного открытого лиганда, подобного лиганду в I, расположенные в базисной плоскости, а иодид-анион занимает позицию в вершине пирамиды. Расстояния Cu—N: 1.924(6)—2.045(6); Cu—O: 1.907(5); Cu—I: 2.906(1) Å. Атом Cu(1) смещается из плоскости четырех донорных атомов лиганда на 0.203 Å в сторону координированного иодид-аниона. Комплекс Cu(II), так же как и Ni(II), стабилизирован внутримолекулярными $\text{BC C}(1)—\text{H}(1)\cdots\text{O}(1)$ и $\text{C}(10)—\text{H}(10)\cdots\text{S}(1)$ (см. табл. 3). В кристалле комплексы связаны между собой лишь слабыми межмолекулярными $\text{BC C—H}\cdots\text{I}$ (рис. 4).

В обоих комплексных соединениях органический лиганд депротонирован по гидроксильной

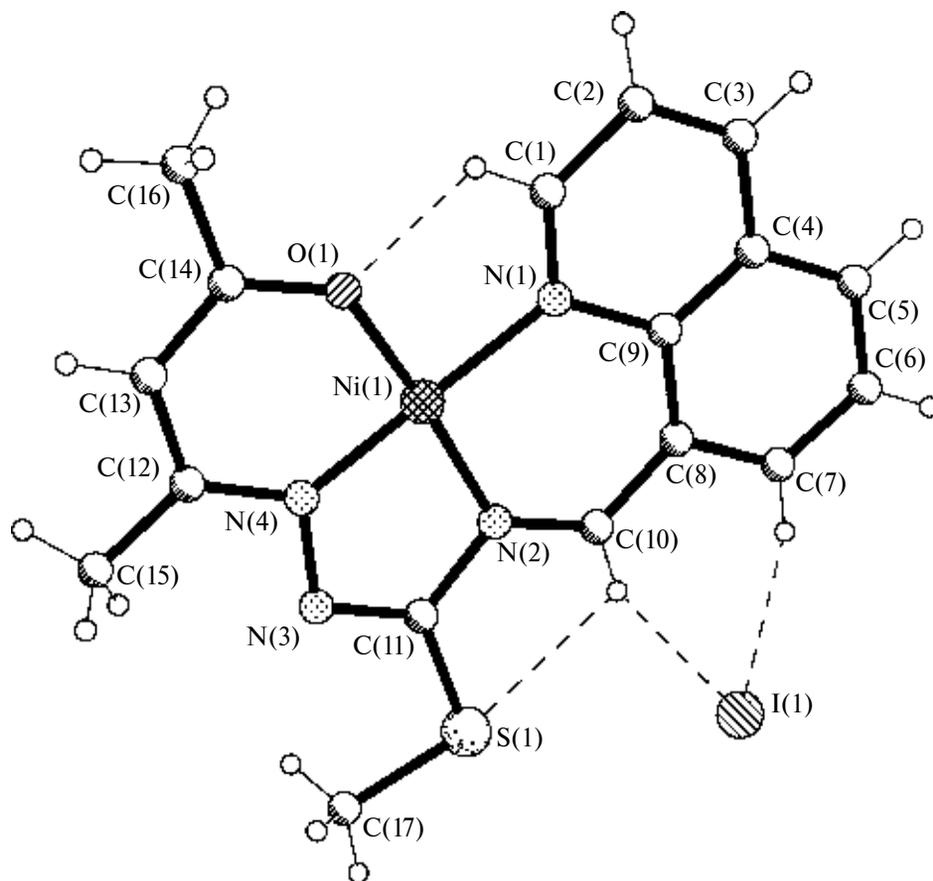


Рис. 1. Молекулярная структура ионного комплекса I.

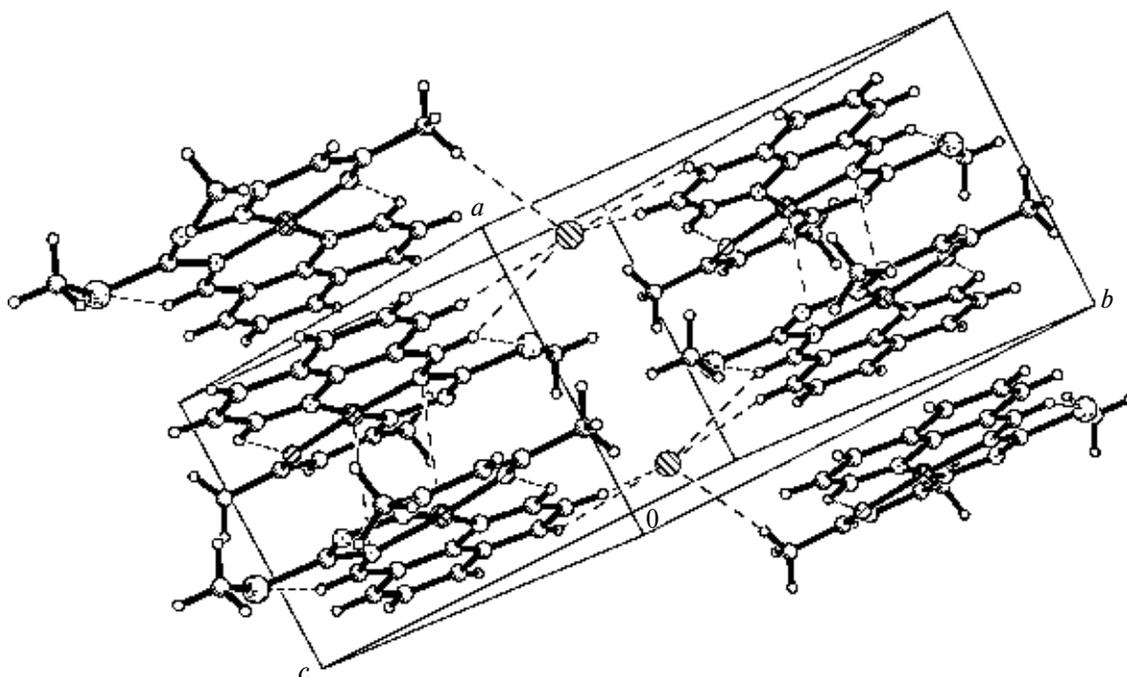


Рис. 2. Фрагмент упаковки компонентов в I.

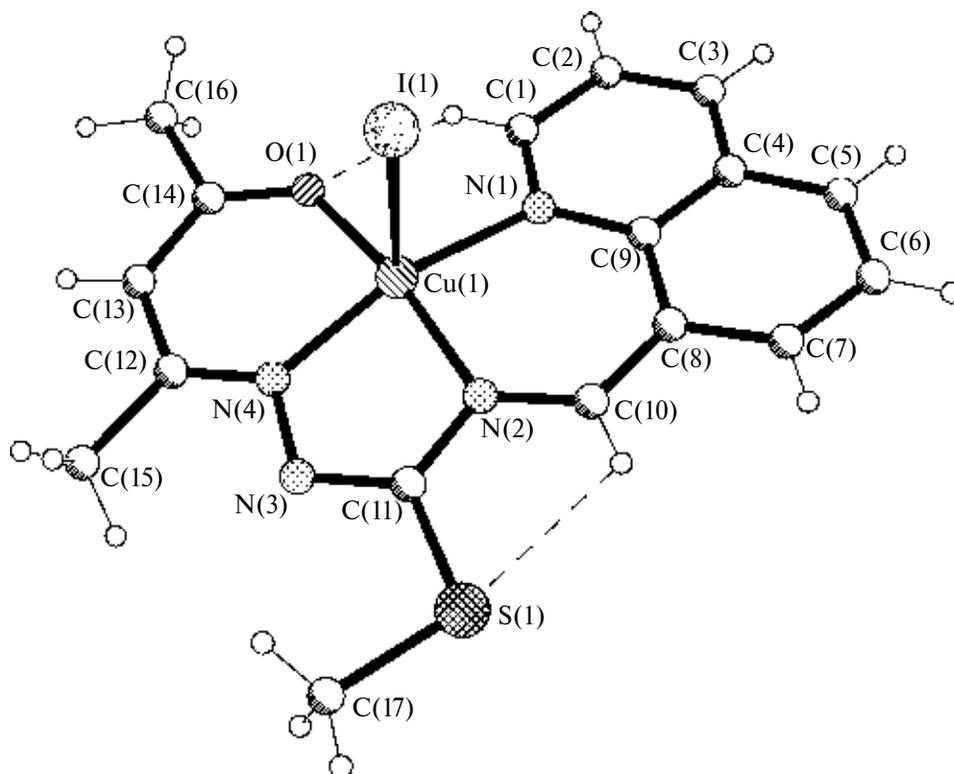


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса II.

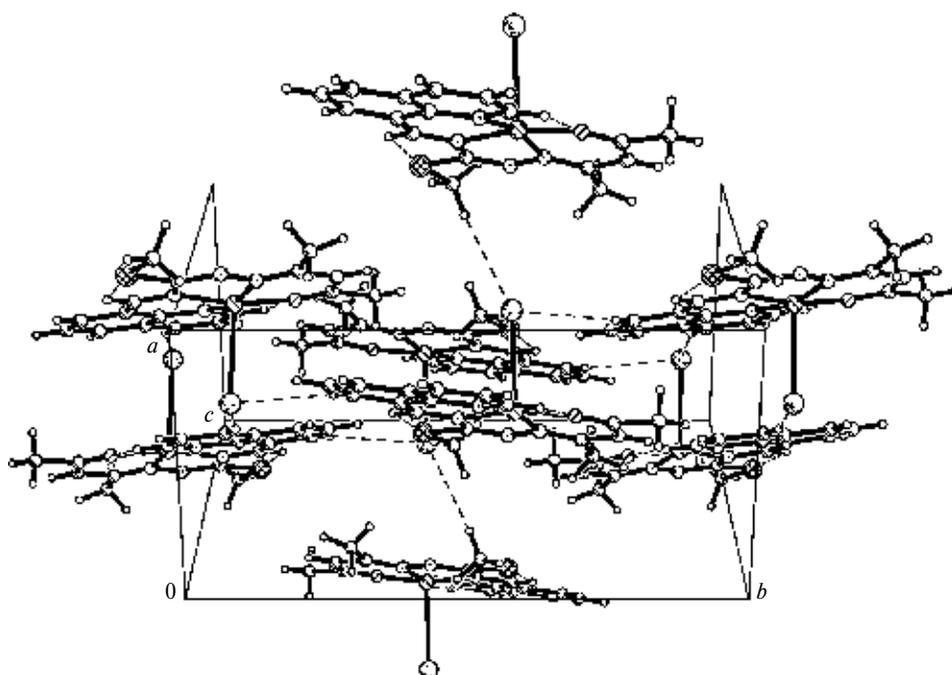


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры II.

группе, при этом этот атом кислорода вовлечен в координирование к атомам металла. В результате в этих металлоциклах достигается “частичное

выравнивание” длин химических связей из-за делокализации электронов атомов циклов [35], а заряд -1 становится общим для всего цикла.

Таким образом, методом темплатной конденсации S-метилизотиосемикарбазона ацетил(бензоил)ацетона и 8-хинолинальдегида на матрице Ni(II) и Cu(II) были получены моноядерные соединения с новыми тетрадентатными открытыми лигандами, координированными через набор донорных атомов N₃O. Отличительной чертой этих лигандов является конденсация хинолинальдегидного фрагмента не к гидразидному фрагменту, а к концевому амидному атому азота изотиосемикарбазидного фрагмента лиганда. При этом комплексы Ni(II) ионные с иодид-анионом во внешней сфере, а комплексы Cu(II) — молекулярные, так как иодид-анион координируется к атому металла. Склонность атомов данных металлов к проявлению такого характерного координационного окружения, а именно квадратно-плоскостного для Ni(II) и квадратно-пирамидального для Cu(II), повлияла на подобное строение этих комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках двух проектов Государственной программы (2020—2023): № 20.80009.5007.28 и 20.80009.5007.15, финансируемых Национальным агентством исследований и развития Республики Молдова и субпрограмм 011202 и 010602 Министерства образования и исследований Республики Молдова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boulechfar Ch., Ferkous H., Delimi A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 150. № 4. P. 110451.
2. Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burges J. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. Wiley-VCH: Weinheim, 1999. 565 p.
3. Graur V., Mardari A., Bourosh P. et al. // Acta Chim. Slov. 2023. V. 70. № 1. P. 122.
4. Graur V., Usataia I., Bourosh P. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2021. V. 35. № 5. P. e6172.
5. Eram-Jamal S., Iqbal A., Abdul Rahman K., Tahmeena K. // J. Drug. Deliv. Ther. 2019. V. 9. P. 689.
6. Devi J., Yadav M., Jindal D.K. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2019. V. 33. P. 1.
7. Ishak N.N.M., Jamsari J., Ismail A.Z. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1198. P. 126888.
8. Zhang S., Dong J., Fan X. et al. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 3098.
9. Arion V.B. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 348.
10. Revenko M.D., Bourosh P.N., Stratulat E.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 9. P. 1387. <https://doi.org/10.1134/S0036023610090093>
11. Боуров П.Н., Ревенко М.Д., Стратулат Е.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 720 (Bourosh P.N., Revenko M.D., Stratulat E.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 545). <https://doi.org/10.1134/S0036023614060059>
12. Liu Z.-Ch., Wang B.-D., Yang Zh.-Y. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. P. 4477.
13. Hewawasam P., Fan W., Knipe J. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. V. 12. P. 1779.
14. Ukrainets I.V., Gorokhova V.O., Benzuglyi A.P., Sidorenko V.L. // Farm. Zh. 2000. V. 1. P. 75.
15. Laverick R.J., Zhang N., Reid E. et al. // J. Coord. Chem. 2021. V. 74. P. 321.
16. Ревенко М.Д., Боуров П.Н., Стратулат Е.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 584 (Revenko M.D., Bourosh P.N., Stratulat E.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 4. P. 530). <https://doi.org/10.1134/S003602360904007X>
17. Stratulat E., Revenko M., Prisacari V. et al. // Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova. Ser. Stiinte Chim. — Biol. 2006. P. 448.
18. Revenko M.D., Prisakar' V.I., Dizdar' A.V. et al. // Khim.-Farm. Zh. 2011. V. 44. № 12. P. 40.
19. Graur V., Chumakov Yu., Garbuz O. et al. // Bioinorg. Chem Appl. 2022. Art. 2705332. <https://doi.org/10.1155/2022/2705332>
20. Ablov A.V., Gerbeleu N.V., Oloi B.T. // Zh. Neorg. Khim. 1970. V. 15. № 10. P. 2705.
21. Ablov A.V., Gerbeleu N.V., Oloi B.T. // Zh. Neorg. Khim. 1970. V. 15. № 11. P. 3114.
22. Ablov A.V., Gerbeleu N.V., Oloi B.T. // Zh. Neorg. Khim. 1971. V. 16. № 1. P. 189.
23. Caric S., Petrovic D., Lazar D., Leovac V. // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 1978. V. 148. P. 153.
24. Petrovic D., Ribar B., Caric S., Leovac V. // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 1979. V. 150. P. 3.
25. Cattelain E. // Bull. Soc. Chim. 1944. № 11. P. 249.
26. Gerbeleu N.V., Arion V.V., Leovac V.M. et al. // J. Serb. Chem. Soc. 1992. № 57. P. 761.
27. Leovac V.M., Jovanovic L.S., Cesljevic V.I. et al. // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 3005.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2007. V. 64. P. 112.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
30. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
31. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
32. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение

- органических соединений // Под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 216 с.
33. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
34. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
35. *Кокшарова Е.В.* // Висник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19. Вип. 2(50). С. 27.

Mononuclear Nickel(II) and Copper(II) Coordination Compounds with Ligands Based on Acetyl(benzoyl)acetone S-Methylisothiosemicarbazones and 8-Quinolinecarboxaldehyde. Synthesis and Crystal Structure

M. A. Cocu¹, P. N. Bourosh^{2,*}, V. K. Kravtsov², O. C. Danilescu^{1,3}, and I. I. Bulhac¹

¹Institute of Chemistry, Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova

²Institute of Applied Physics, Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova

³Technical University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova

*e-mail: pavlina.bourosh@ifm.md

Template condensation of S-methylisothiosemicarbazones of acetyl- or benzoylacetone with 8-quinolinecarboxaldehyde in the presence of nickel(II) and copper(II) ions gave four new mononuclear coordination compounds [NiL^I] (I), [CuL^I] (II), [NiL^{II}] (III) и [CuL^{II}] (IV). The chemical composition of the products was confirmed by elemental analysis, IR spectroscopy, and mass spectrometry, and the crystal structure of compounds I and II was determined by X-ray diffraction analysis (CCDC no. 2266386, 2266387). X-ray diffraction study revealed a square planar coordination environment of the central ion of the cationic Ni(II) complex and square pyramidal geometry for the molecular Cu(II) complex.

Keywords: nickel(II), copper(II), coordination compound, S-methylisothiosemicarbazones, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

- Boulechfar Ch., Ferkous H., Delimi A. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 150. № 4. P. 110451.
- Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burges J.* Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. Wiley-VCH: Weinheim, 1999. 565 p.
- Graur V., Mardari A., Bourosh P. et al.* // Acta Chim. Slov. 2023. V. 70. № 1. P. 122.
- Graur V., Usataia I., Bourosh P. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2021. V. 35. № 5. P. e6172.
- Eram-Jamal S., Iqbal A., Abdul Rahman K., Tahmeena K.* // J. Drug. Deliv. Ther. 2019. V. 9. P. 689.
- Devi J., Yadav M., Jindal D.K. et al.* // Appl. Organometal. Chem. 2019. V. 33. P. 1.
- Ishak N.N.M., Jamsari J., Ismail A.Z. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1198. P. 126888.
- Zhang S., Dong J., Fan X. et al.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 3098.
- Arion V.B.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 348.
- Revenko M.D., Bourosh P.N., Stratulat E.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 9. P. 1387. <https://doi.org/10.1134/S0036023610090093>
- Bourosh P.N., Revenko M.D., Stratulat E.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 545. <https://doi.org/10.1134/S0036023614060059>
- Liu Z.-Ch., Wang B.-D., Yang Zh.-Y. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. P. 4477.
- Hewawasam P., Fan W., Knipe J. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. V. 12. P. 1779.
- Ukrainets I.V., Gorokhova V.O., Benzuglyi A.P., Sidorenko V.L.* // Farm. Zh. 2000. V. 1. P. 75.
- Laverick R.J., Zhang N., Reid E. et al.* // J. Coord. Chem. 2021. V. 74. P. 321.
- Revenko M.D., Bourosh P.N., Stratulat E.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 4. P. 530. <https://doi.org/10.1134/S003602360904007X>
- Stratulat E., Revenko M., Prisacari V. et al.* // Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova. Ser. Stiinte Chim. — Biol. 2006. P. 448.
- Revenko M.D., Prisakar' V.I., Dizdar' A.V. et al.* // Khim.-Farm. Zh. 2011. V. 44. № 12. P. 40.
- Graur V., Chumakov Yu., Garbuz O. et al.* // Bioinorg. Chem Appl. 2022. Art. 2705332. <https://doi.org/10.1155/2022/2705332>
- Ablov A.V., Gerbeleu N.V., Oloi B.T.* // Zh. Neorg. Khim. 1970. V. 15. № 10. P. 2705.
- Ablov A.V., Gerbeleu N.V., Oloi B.T.* // Zh. Neorg. Khim. 1970. V. 15. № 11. P. 3114.
- Ablov A.V., Gerbeleu N.V., Oloi B.T.* // Zh. Neorg. Khim. 1971. V. 16. № 1. P. 189.
- Caric S., Petrovic D., Lazar D., Leovac V.* // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 1978. V. 148. P. 153.
- Petrovic D., Ribar B., Caric S., Leovac V.* // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.

1979. V. 150. P. 3.
25. *Cattelain E.* // Bull. Soc. Chim. 1944. № 11. P. 249.
26. *Gerbeleu N.V., Arion, V.V., Leovac V.M. et al.* // J. Serb. Chem. Soc. 1992. № 57. P. 761.
27. *Leovac V.M., Jovanovic L.S., Cesljevicw V.I. et al.* // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 3005.
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2007. V. 64. P. 112.
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
30. *Bellamy L.J.* The Infrared Spectra of Complex Molecules. New York: Wiley, 1958.
31. *Gordon A., Ford R.* The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York: Wiley, 1972.
32. *Nakanishi K.* Infrared Absorption Spectroscopy. Tokyo: Holden-Day, 1963.
33. *Tarasevich B.N.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы (IR Spectra of Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials). Moscow: MGU, 2012.
34. *Nakamoto K.* Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1986.
35. *Koksharova E.V.* // Visnik ONU. Khim. 2014. V. 19. № 2(50). P. 27.