

Том 50, Номер 8

ISSN 0132-344X
Август 2024

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ



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



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 8, 2024

Синтез (η^6 -арен)хромтрикарбонильных комплексов 1,3-бензодиоксанов <i>Н. Ю. Гришина, Е. В. Сазонова, П. С. Ушакова, Н. В. Сомов, Е. А. Медведева, А. Ю. Шишкин, А. Н. Артемов</i>	471
2D-координационные полимеры Zn(II) с дианионами диэтилмалоновой кислоты и 4,4'-бипиридином: синтез и строение <i>А. С. Чистяков, Е. Н. Зорина-Тихонова, А. В. Вологжанина, М. А. Кискин, И. Л. Еременко</i>	484
Кристаллическое строение солей лантаноидов с 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой <i>М. А. Кискин, О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев</i>	492
Первый пример дикубанового комплекса никеля(II) в ряду несимметрично замещенных дикетонов <i>Л. А. Хамидуллина, И. С. Пузырев, П. В. Дороватовский, В. Н. Хрусталева, А. В. Пестов</i>	502
Метилсульфатный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$: синтез, строение, лабильность лигандов и фосфоресценция <i>М. А. Михайлов, Т. С. Сухих, Д. Г. Шевень, А. С. Березин, М. Н. Соколов, Н. Б. Компаньков</i>	510
Псевдополимерный ди-изо-амилдитиофосфат таллия(I), $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$: получение, структура (роль вторичных взаимодействий $\text{Tl}\cdots\text{S}$ и $\text{Tl}\cdots\text{O}$ в супрамолекулярной самоорганизации) и термическое поведение <i>О. А. Бредюк, И. А. Луценко, Ю. В. Нелюбина, С. В. Зинченко, А. В. Иванов</i>	520

УДК 547.1: 547.841: 546.765

СИНТЕЗ (η^6 -АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ 1,3-БЕНЗОДИОКСАНОВ

© 2024 г. Н. Ю. Гришина¹, *, Е. В. Сазонова¹, П. С. Ушакова¹,
Н. В. Сомов¹, Е. А. Медведева¹, А. Ю. Шишкин¹, А. Н. Артемов¹

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: zarovkinan@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2024 г.

После правки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Реакцией триамминхромтрикарбонила (I) с 1,3-бензодиоксаном (L^1), 2-метил-1,3-бензодиоксаном (L^2) и 2-фенил-1,3-бензодиоксаном (L^3) получены новые комплексы: (η^6 - $C_8H_8O_2$)Cr(CO)₃ (II), *экзо*- и *эндо*-[2-Me-(η^6 - $C_8H_7O_2$)]Cr(CO)₃ (III, IV), *экзо*- и *эндо*-[2-Ph-(η^6 - $C_8H_7O_2$)]Cr(CO)₃ (V, VI), [2-(η^6 -Ph)- $C_8H_7O_2$)]Cr(CO)₃ (VII) и *эндо*-[2-(η^6 -Ph)]Cr(CO)₃-[η^6 - $C_8H_7O_2$)]Cr(CO)₃ (VIII). Строение, состав и чистота полученных продуктов доказаны методами УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии, ВЭЖХ и масс-спектрометрии. Молекулярное строение комплексов IV–VI установлено с помощью РСА (CIF files CCDC № 2263301 (IV), 2295552 (V), 2237106 (VI)). Показана возможность координации хромтрикарбонильной группы на разных сторонах фениленового кольца лигандов L^2 и L^3 , а также на фенильном заместителе лиганда L^3 .

Ключевые слова: гетероциклические соединения, (арен)хромтрикарбонильные комплексы, 1,3-бензодиоксан, диастереомеры, региоизомеры

DOI: 10.31857/S0132344X24080012, **EDN:** MRLDZR

Введение хромтрикарбонильной группы (ХТ) в молекулы различных ароматических веществ является распространенным и эффективным методом создания (η^6 -арен)хромтрикарбонильных ((арен)ХТ) комплексов. Данные соединения сочетают в своем составе органический фрагмент и объемный электроноакцепторный металлосодержащий блок, способный значительно влиять на химические свойства связанного с ним субстрата, а также существенно повышать стереоселективность реакций, протекающих в боковой цепи координированного арена [1–8].

В качестве лигандов для получения (арен)ХТ-комплексов могут выступать вещества, содержащие наряду с карбоциклическим ароматическим кольцом гетероциклический фрагмент, в том числе соединения с двумя гетероатомами в составе. При этом в качестве гетероатомов обычно выступают атомы азота и кислорода [8]. Такие гетероциклические комплексы нашли применение в качестве пептидных нуклеиновых кислот [9–12], компонентов, используемых для проведения иммуноанализа [13], прекурсоров для осуществ-

ления высокостереоселективных синтезов, направленных на создание аналогов природных веществ и лекарственных средств [14–19]. Среди них известны примеры (арен)ХТ-производных, содержащих два атома кислорода в гетероциклическом кольце. Показано, что такие вещества являются претендентами для получения фармакологических агентов и физиологически активных соединений и могут применяться в тонком органическом синтезе [20–23]. Несмотря на разнообразие подобных соединений, в литературе нами не обнаружены (арен)ХТ-производные для 1,3-бензодиоксана (L^1), а также его C(2)-замещенных аналогов: 2-метил-1,3-бензодиоксана (L^2) и 2-фенил-1,3-бензодиоксана (L^3). Однако комплексы с 1,3-бензодиоксановым фрагментом, входящим в состав анальгетических, противовоспалительных препаратов [24], а также противоартритных и антиоксидантных средств [25] могут быть весьма интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Доступным и удобным методом получения (арен)ХТ-комплексов является непосредствен-

ное взаимодействие подходящего лиганда с гексакарбонилем хрома в среде высококипящих растворителей. Для понижения температуры процесса наиболее оптимально использовать в качестве координирующих агентов триамминхромтрикарбонил, (η^6 -нафталин)хромтрикарбонил, цетонитрилхромтрикарбонил и др. [7, 8]. Особенностью взаимодействия гексакарбонила хрома или его аналогов с ассиметричными лигандами является возможность координации ХТ-группы на разных сторонах ароматической системы, что может приводить к образованию стереоизомерных комплексов [26]. В том случае, если в исходном лиганде содержится несколько ароматических колец, возможно также получение разнообразных региоизомерных продуктов [27].

Цель настоящей работы — получение новых (η^6 -арен)хромтрикарбонильных комплексов 1,3-бензодиоксанов по реакции лигандов L^1 – L^3 с триамминхромтрикарбонилем (I) и установление возможности образования различных регио- и диастереоизомерных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении [28]. Салициловый спирт синтезировали по известной методике [29]. 1,3-Бензодиоксан (L^1) [30], 2-метил-1,3-бензодиоксан (L^2) [31] и 2-фенил-1,3-бензодиоксан (L^3) [32] получали по реакции конденсации салицилового спирта с дибромметаном, уксусным альдегидом и бензальдегидом соответственно. (η^6 -Бензальдегид)хромтрикарбонил получали по методике [33], заменяя гексакарбонилхрома на комплекс I.

Выделение и очистку продуктов II–VIII осуществляли с помощью колоночной хроматографии в атмосфере аргона с использованием силикагеля марки Acros 0.035–0.070 мм, элюент — система петролейный эфир–этилацетат (4 : 1). ВЭЖХ проводили на хроматографе Knauer Smartline 5000 с диодно-матричным детектором S 2600 UV (регистрация УФ-спектров элюатов осуществлялась в диапазоне 200–500 нм), колонка "Диасфер-110-С16", 5 мкм, 4.6250 мм, элюент — ацетонитрил–вода (84 : 16); скорость потока элюента — 0,7 мл мин⁻¹. ИК-спектры записывали на приборе «Инфралюм ФТ-801» в диапазоне 450–4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Trace DSQII, ионизация — методом электронного удара (70 эВ), диапазон m/z 70–500, программирование температуры от 50 до 450°C при скорости нагрева 100 град мин⁻¹, а также на приборе Bruker Microflex LT методом время-пролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ МС). Спектры ПМР регистрировали в ацетоне- d_6 на спектрометре Agilent DD2 NMR 400NB (рабочая частота 400 МГц).

Триамминхромтрикарбонил (I) получали путем модификации методики [34]. В предварительно дегазированную и далее заполненную аргоном двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 70.0 г (0.32 моль) гексакарбонила хрома, 128 г (2.29 моль) твердого гидроксида калия, 640 мл этанола и 100 мл воды. Смесь нагревали на масляной бане при температуре 100–120°C в течение 5 ч. При этом цвет раствора менялся с желтого на красный. Полноту прохождения реакции определяли по отсутствию возогнавшегося гексакарбонила хрома на стенках колбы. После окончания реакции колбу охлаждали и в токе аргона добавляли 600 мл концентрированного водного раствора аммиака. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Образующийся желтый осадок отфильтровывали в токе аргона на фильтре Шотта и последовательно промывали его 150 мл воды, 50 мл этанола и 50 мл диэтилового эфира. Затем осадок сушили в вакууме и получали 50.1 г (81%) комплекса I в виде желтого порошка.

После окончания реакции колбу охлаждали и в токе аргона добавляли 600 мл концентрированного водного раствора аммиака. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Образующийся желтый осадок отфильтровывали в токе аргона на фильтре Шотта и последовательно промывали его 150 мл воды, 50 мл этанола и 50 мл диэтилового эфира. Затем осадок сушили в вакууме и получали 50.1 г (81%) комплекса I в виде желтого порошка.

Синтез комплексов II–VIII (общая методика). В предварительно дегазированную и далее заполненную аргоном двугорлую колбу с обратным холодильником, снабженную газовой бюреткой с диметилфталатом, помещали 2.0 г (0.01 моль) комплекса I, 0.01 моль 1,3-бензодиоксанового лиганда L^1 – L^3 и 30 мл диоксана. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при температуре 120°C. Полноту прохождения реакции определяли по количеству выделившегося NH_3 . По окончании реакции колбу охлаждали и заполняли аргоном. Полученную смесь отфильтровывали на фильтре Шотта, заполненном оксидом алюминия, в инертной атмосфере. После отгонки растворителя в колбе оставался желтый остаток, из которого выделяли продукты реакции с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Каждую из полученных фракций перекристаллизовывали из смеси петролейный эфир–этилацетат. В реакции соединения I с ли-

гандом L^1 получили комплекс II в качестве единственного продукта, в реакции с L^2 – комплекс III и IV, в реакции с L^3 – комплексы V–VIII.

(η^6 -1,3-Бензодиоксан)хромтрикарбонил (II). Выход 1.68 г (62%), $T_{пл} = 80$ – 81°C . ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 5.5$ мин. УФ-спектр (λ_{\max} , нм): 215, 314, 417. Масс-спектр (m/z (ЭУ, $I_{\text{отн.}}$ (%)): 272 [M] $^+$ (40); 216 [$M-2CO$] $^+$ (14); 188 [$M-3CO$] $^+$ (23); 158 [$M-3CO-CH_2O$] $^+$ (100). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3079 $\nu(C_{Ar}-H)$, 2917, 2898, 2850 $\nu(C-H)$, 1973, 1908, 1848 $\nu(C\equiv O)$, 1539, 1462 $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$, 1227 $\nu(C-O)$, 944, 626 $\nu(C_{Ar}-H)$. Спектр ПМР (δ , м. д.): 4.70 д. (1H, $ArCH_2O$, $J = 14.48$ Гц), 4.93 д. (1H, $ArCH_2O$, $J = 14.48$ Гц), 5.24 т.д. (1H, Ar), 5.25 д. (1H, OCH_2O , $J = 5.87$ Гц), 5.32 д. (1H, OCH_2O , $J = 5.87$ Гц), 5.47 д.д. (1H, Ar, $J = 6.85$, 0.98 Гц), 5.69–5.77 м. (1H, Ar), 5.83 д.д. (1H, Ar, $J = 6.46$, 1.17 Гц).

Экзо-2-метил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (III). Выход 1.12 г (39%), $T_{пл} = 81$ – 82°C . ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 6.3$ мин. УФ-спектр (λ_{\max} , нм): 216, 314, 432. Масс-спектр (МАЛДИ МС, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)): 286 [M] $^+$ (43), 325 [$M+K$] $^+$ (100), 230 [$M-2CO$] $^+$ (10), 202 [$M-3CO$] $^+$ (5). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3094 $\nu(C_{Ar}-H)$, 2995, 2917, 2848 $\nu(C-H)$, 1956, 1894, 1852 $\nu(C\equiv O)$, 1519, 1461, 1410 $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$, 1269, 1107 $\nu(C-O)$, 900, 671, 630 $\nu(C_{Ar}-H)$. Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.47 д. (3H, Me, $J = 5.09$ Гц), 4.82 д. (1H, CH_2 , $J = 14.28$ Гц), 4.87 д. (1H, CH_2 , $J = 14.28$ Гц), 5.24–5.36 м. (2H, CH, Ar), 5.53 д. (1H, Ar, $J = 6.26$ Гц), 5.70 т. (1H, Ar, $J = 7.43$ Гц), 5.77 д. (1H, Ar, $J = 6.26$ Гц).

Эндо-2-метил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (IV). Выход 0.92 г (32%), $T_{пл} = 101$ – 102°C . ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 5.8$ мин. УФ-спектр (λ_{\max} , нм): 217, 315, 431. Масс-спектр (МАЛДИ МС, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)): 286 [M] $^+$ (12), 325 [$M+K$] $^+$ (100); 242 [$M-OCHCH_3$] $^+$ (47). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3102 $\nu(C_{Ar}-H)$, 2993, 2920, 2855 $\nu(C-H)$, 1954, 1872 $\nu(C\equiv O)$, 1517, 1464, 1404 $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$, 1261, 1222, 1076 $\nu(C-O)$, 906, 674, 631 $\nu(C_{Ar}-H)$. Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.45 д. (3H, Me, $J = 5.09$ Гц), 4.55 д. (1H, CH_2 , $J = 14.28$ Гц), 4.99 д. (1H, CH_2 , $J = 14.28$ Гц), 5.11 т. (1H, Ar, $J = 6.26$ Гц), 5.30 д. (1H, Ar, $J = 6.85$ Гц), 5.34 кв. (1H, CH, $J = 5.09$ Гц), 5.74 т. (1H, Ar, $J = 6.26$ Гц), 5.90 д. (1H, Ar, $J = 6.06$ Гц).

Экзо-2-фенил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (V) и 2-[η^6 -(фенил)хромтрикарбонил]-1,3-бензодиоксан (VII). Общий выход 1.81 г (52%). ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 7.4$ мин. УФ-спектр (λ_{\max} , нм): 213, 314. Масс-спектр

(ЭУ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)): 348 [M] $^+$ (41), 292 [$M-2CO$] $^+$ (18), 264 [$M-3CO$] $^+$ (100), 158 [$M-3CO-OCHPh$] $^+$ (64). Спектр ПМР (δ , м.д.): 5.02 д. (1H, CH_2 , $J = 14.48$ Гц), 5.07 с. (2H, CH_2), 5.23 д. (1H, CH_2 , $J = 14.48$ Гц), 5.35 т. (1H, C_6H_4Cr , $J = 5.87$ Гц), 5.62 д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 6.65$ Гц), 5.64–5.71 м. (3H, PhCr), 5.77 д.д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 7.04$, 0.78 Гц), 5.85 с. (1H, CH), 5.87 д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 6.26$ Гц), 5.90–5.95 м. (2H, PhCr), 6.16 с. (1H, CH), 6.92 д. (1H, C_6H_4 , $J = 8.22$ Гц), 6.99 т. (1H, C_6H_4 , $J = 7.43$ Гц), 7.12 д. (1H, C_6H_4 , $J = 7.43$ Гц), 7.22 т. (1H, C_6H_4 , $J = 7.43$ Гц), 7.42–7.52 м. (3H, Ph), 7.54–7.64 м. (2H, Ph).

Эндо-2-фенил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (VI). Выход 0.90 г (26%), $T_{пл} = 128$ – 129°C . ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 6.5$ мин. УФ-спектр (λ_{\max} , нм): 212, 315. Масс-спектр (ЭУ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)): 348 [M] $^+$ (44), 292 [$M-2CO$] $^+$ (4), 264 [$M-3CO$] $^+$ (100), 158 [$M-3CO-OCHPh$] $^+$ (88). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3090 $\nu(C_{Ar}-H)$, 2916, 2870 $\nu(C-H)$, 1952, 1856 $\nu(C\equiv O)$, 1517, 1459 $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$, 1253, 1218 $\nu(C-O)$, 942, 918, 664 $\nu(C_{Ar}-H)$. Спектр ПМР (δ , м.д.): 4.77 д. (1H, CH_2 , $J = 14.48$ Гц), 5.18 т.д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 6.28$, 0.78 Гц), 5.28 д. (1H, CH_2 , $J = 14.48$ Гц), 5.39 д.д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 6.65$, 0.78 Гц), 5.80 т.д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 6.65$, 1.17 Гц), 6.00 д.д. (1H, C_6H_4Cr , $J = 6.26$, 1.17 Гц), 6.18 с. (1H, CH), 7.41–7.51 м. (3H, Ph), 7.60–7.69 м. (2H, Ph).

Эндо-2-(η^6 -фенил)хромтрикарбонил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонил (VIII). Выход 0.21 г (6%), $T_{\text{разл}} = 174$ – 175°C . ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 6.4$ мин. УФ-спектр (λ_{\max} , нм): 215, 315. Масс-спектр (ЭУ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)): 484 [M] $^+$ (10), 428 [$M-2CO$] $^+$ (2), 400 [$M-3CO$] $^+$ (5), 344 [$M-5CO$] $^+$ (5), 348 [$M-Cr(CO)_3$] $^+$ (19), 316 [$M-6CO$] $^+$ (43), 264 [$M-Cr(CO)_3-3CO$] $^+$ (36), 242 [$M-OCHPhCr(CO)_3$] $^+$ (100), 158 [$M-OCH-PhCr(CO)_3-3CO$] $^+$ (61). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3102 $\nu(C_{Ar}-H)$, 2974, 2906, 2850 $\nu(C-H)$, 1963, 1894, 1874, 1850 $\nu(C\equiv O)$, 1461 $\nu(C_{Ar}-C_{Ar})$, 1258, 1078, 1026 $\nu(C-O)$, 985, 814 $\nu(C_{Ar}-H)$. Спектр ПМР (δ , м.д.): 4.78 д. (1H, CH_2 , $J = 14.36$ Гц), 5.18 т.д. (1H, ArCr, $J = 6.28$, 0.72 Гц), 5.27 д. (1H, CH_2 , $J = 14.36$ Гц), 5.40 д.д. (1H, ArCr, $J = 6.82$, 0.54 Гц), 5.61–5.77 м (3H, ArCr), 5.82 т.д. (1H, ArCr, $J = 6.28$, 1.26 Гц), 5.90 д.д. (2H, ArCr, $J = 6.28$, 0.72), 5.92 с. (1H, CH), 6.00 д.д. (1H, ArCr, $J = 6.28$, 1.08).

Синтез комплекса (VII) по реакции салицилового спирта с (η^6 -бензальдегид)хромтрикарбонилем. 0.300 г (1.24 ммоль) (η^6 -бензальдегид)хромтри-

карбонила, 0.154 г (1.24 ммоль) салицилового спирта, 0.068 мг (1.1 ммоль) борной кислоты и 12 мл этилового спирта нагревали в запаянной дегазированной ампуле в течение 10 ч при 80°C. По окончании реакции отгоняли растворитель при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии. Выход 42 мг (10%), $T_{пл} = 130–131^\circ\text{C}$. ВЭЖХ — 1 пик, $\tau = 7.5$ мин. УФ-спектр (λ_{max} , нм): 218, 314. Масс-спектр (ЭУ, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)): 348 $[\text{M}]^+$ (6), 264 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ (29), 158 $[\text{M}-3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}]^+$ (100). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3088 $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H})$, 2920, 2852 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1967, 1905 $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, 1627, 1589 $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$, 1246, 1036 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 999, 764, 625 $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H})$. Спектр ПМР (δ , м.д.): 5.02 д. (1H, CH_2 , $J = 14.48$ Гц), 5.23 д. (1H, CH_2 , $J = 14.48$ Гц), 5.64–5.71 м. (3H, PhCr), 5.85 с. (1H, CH), 5.90–5.95 м. (2H, PhCr), 6.92 д. (1H, C_6H_4 , $J = 8.22$ Гц), 6.99 т. (1H, C_6H_4 , $J = 7.43$ Гц), д. 7.12 (1H, C_6H_4 , $J = 7.43$ Гц), 7.22 т. (1H, C_6H_4 , $J = 7.43$ Гц).

Кристаллы комплексов IV–VI, пригодные для РСА, получали медленной кристаллизацией из смеси петролейный эфир–этилацетат (4 : 1).

РСА проведен на автоматическом рентгеновском монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLab, MM003, P200K (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, монохроматор MicroMax-003, ω -сканирование) при $T = 100 \text{ K}$. Первичные фрагменты структур найдены прямыми методами в программных комплексах SHELX [35] и ShelXle [36]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнены в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Основные кристаллографические параметры комплексов IV–VI приведены в табл. 1.

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2263301 (IV), 2295552 (V), 2237106 (VI); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Антимикробные испытания исследуемых соединений проводили диск-диффузионным методом на питательных средах ГРМ агар для бактерий и на питательной среде Чапека–Докса для грибов. В качестве тест культур микроорганизмов использовали: штаммы бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus*

ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and *Bacillus subtilis* ATCC 6051 и штаммы грибов *Chaetomium globosum* F-109 *Penicilium chrysogenum* F-245 *Aspergillus niger* F-1119 *Aspergillus terreus* F-1025. Исследуемые химические соединения растворяли в ДМСО в концентрациях 10 мг/мл. Диски фильтровальной бумаги выдерживали в этих растворах в течение 10 мин. Затем пропитанные диски фильтровальной бумаги помещались в чашки Петри на агаризованные среды, которые были инокулированы суспензиями микроорганизмов (бактериальных клеток и спор грибов). Чашки Петри помещали в термостат при 37°C, на 24 ч для бактерий и на 14 сут при $28 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности более 90% для грибов. После инкубации измеряли средний диаметр зоны ингибирования роста микроорганизмов вокруг бумажных дисков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение целевых (арен)ХТ-комплексов 1,3-бензодиоксанов проводилось по реакции триамминхромтрикарбонила (I) с лигандами L^1-L^3 в среде кипящего диоксана в соответствии с общей схемой 1. Чистоту, состав и строение полученных желтых кристаллических соединений подтверждали методами ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА. Некоторые характеристики полученных соединений представлены в табл. 2.

Нами показано, что реакция незамещенного 1,3-бензодиоксана (L^1) с комплексообразующим агентом I приводила к получению ожидаемого (η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (II) с выходом 62%. ВЭЖХ, проведенная для образца данного соединения, показала один сигнал на хроматограмме с временем удерживания 5.5 мин, в УФ-спектре которого найден максимум поглощения при 314 нм, что характерно для (арен)ХТ производных. В масс-спектре соединения II присутствовал молекулярный ион с массовым числом 272 а.е.м., а также осколочные ионы, соответствующие потере CO-групп и фрагмента CH_2O (см. экспериментальную часть). Спектр ПМР полученного вещества содержал два дублета CH_2 -группы бензильного фрагмента при 4.70 и 4.93 м.д., дублеты группы OCH_2O при 5.25, 5.32 м.д., а также сигналы четырех протонов фениленового кольца в диапазоне 5.24–5.83 м.д.

В реакции 2-метил-1,3-бензодиоксана (L^2) с комплексом I возможно образование двух диастереомерных комплексов — соединения III

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединений IV–VI

Параметр	Значение		
	IV	V	VI
Брутто-формула	$C_{12}H_{10}CrO_5$	$C_{17}H_{12}CrO_5$	$C_{17}H_{12}CrO_5$
<i>M</i>	286.20	348.27	348.27
Сингония, <i>Z</i>	Моноклинная, 4	Моноклинная, 4	Моноклинная, 4
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>T</i> , К	100(2)	100.00(10)	100.00(10)
<i>a</i> , Å	7.5537(2)	12.0111(4)	11.7208(2)
<i>b</i> , Å	19.7055(6)	15.6692(4)	8.4125(2)
<i>c</i> , Å	8.2478(2)	8.2466(3)	15.4397(3)
α , град	90	90	90
β , град	103.735(2)	108.176(4)	104.240(2)
γ , град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1192.57(6)	1474.60(9)	1475.60(5)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.594	1.569	1.568
μ , мм ⁻¹	0.968	0.799	0.798
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.316/1.000	0.832/0.962	0.838/0.945
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс) [37]	Аналитический [38]	Аналитический [38]
<i>F</i> (000)	584	712	712
Размер кристалла, мм	0.600 × 0.190 × 0.080	0.299 × 0.148 × 0.039	0.457 × 0.263 × 0.121
Диапазон θ , град	2.744–30.502	2.600–28.697	2.722–30.508
Диапазон индексов	$-10 \leq h \leq 10$	$-15 \leq h \leq 14$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-28 \leq k \leq 28$	$-21 \leq k \leq 19$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-10 \leq l \leq 11$	$-21 \leq l \leq 22$
Измерено рефлексов	30603	14127	27778
Независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	3633 (0.0533)	3463 (0.0435)	4488 (0.0438)
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3173	2656	3936
Число уточняемых параметров	197	253	256
GOOF	1.051	1.035	1.047
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (для $F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0315, 0.0832	0.0362, 0.0732	0.0267, 0.0737
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (для всех рефлексов)	0.0369, 0.0859	0.0581, 0.0785	.0317, 0.0756
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	–0.521 / 0.348	–0.362 / 0.322	–0.395 / 0.444

Таблица 2. Некоторые характеристики комплексов II–VIII

Реакция	Продукт	Выход, %	<i>T</i> _{пл} , °С	$\nu(C\equiv O)$, см ⁻¹	<i>I</i> _{отн} , %
I + L ¹	II	62	80–81	1973, 1908, 1848	272 [M] ⁺ (40)
I + L ²	III	39	81–82	1956, 1894, 1852	286 [M] ⁺ (43)
	IV	32	101–102	1954, 1872	286 [M] ⁺ (12)
I + L ³	V, VII*	52			348 [M] ⁺ (41)
	VI	26	128–129	1952, 1856	348 [M] ⁺ (44)
	VIII	6	174–175**	1963, 1894, 1874, 1850	484 [M] ⁺ (10)

* Продукты выделены в виде единой фракции.

** Температура разложения.

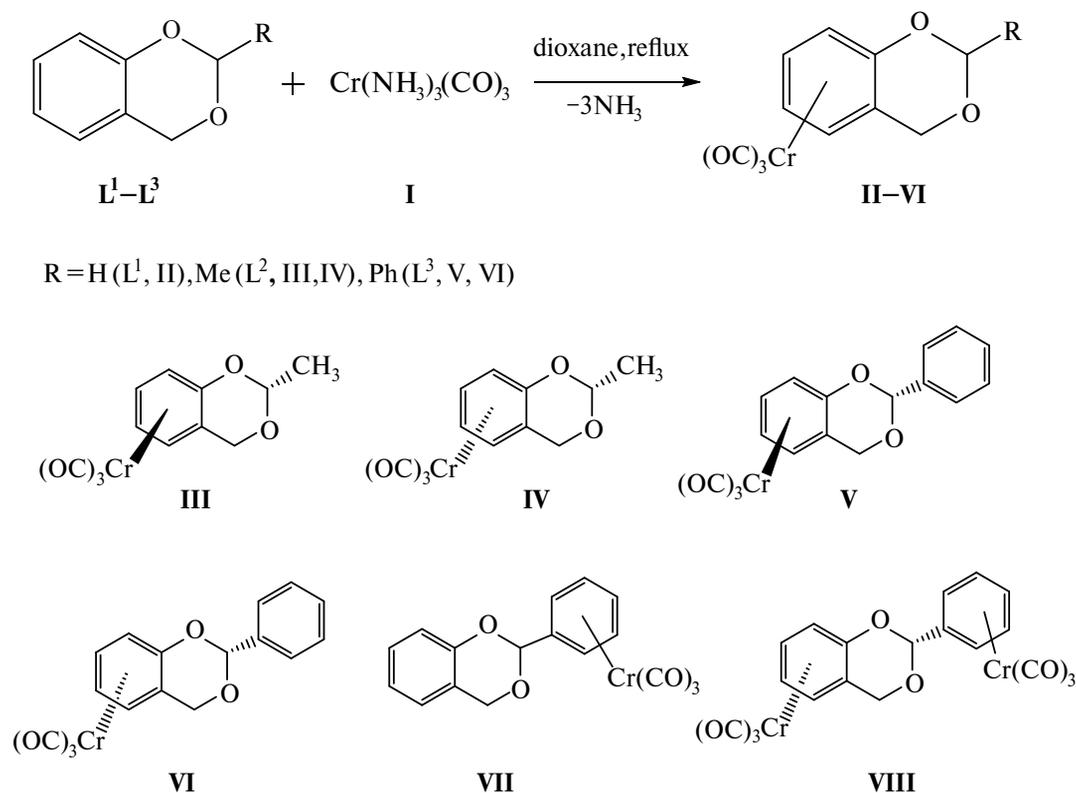


Схема 1.

(экзо-изомер) и IV (эндо-изомер), — отличающихся взаимным расположением метильного заместителя и ХТ группы относительно 1,3-бензодиоксановой системы (см. схему 1). В результате проведенной нами реакции образовались оба ожидаемых продукта с общим выходом 71%. На хроматограмме реакционной смеси, полученной методом ВЭЖХ, найдены два сигнала со схожими УФ-спектрами (см. экспериментальную часть). Продукты III и IV удалось разделить методом колоночной хроматографии на силикагеле. Они были получены с близкими выходами (см. табл. 2). В ПМР спектре соединения экзо-строения III присутствовало два близстоящих дублета с химическими сдвигами 4.82 и 4.87 м.д. (разница между сигналами 0.05 м.д.), в то время как в спектре эндо-изомера IV дублеты метиленовых протонов отстояли друг от друга на 0.44 м.д. и имели химические сдвиги 4.55 и 4.99 м.д. соответственно. Такое различие обусловлено значительно большей магнитной неэквивалентностью метиленовых протонов в эндо-изомере по сравнению с экзо-изомером, что является удобным инструментом для определения диастереомерного состава продуктов реакций, ведущих к получению подобных гетероциклических соединений [39, 40].

Строение соединения IV подтверждалось нами также методом РСА (рис. 1, табл. 3). Показано, что данный комплекс состоит из двух связанных между собой колец: (η^6 -фенилен)хромтрикарбонильного фрагмента и насыщенного шестичленного гетероцикла с двумя атомами кислорода, в котором метильный заместитель занимает экваториальное положение. Гетероциклическое кольцо не является плоским, его конформация близка к «конверту». Наиболее сильное отклонение от плоскости наблюдается на участке sp^3 -гибридизованного атома кислорода O(5), ориентированного в сторону хромтрикарбонильной группы. Величина угла C(11)O(5)C(10) составляет 110.33° . Атом кислорода O(4) сопряжен с фениленовым кольцом, на это указывает величина валентного угла C(4)O(4)C(11), равная 115.82° и длина связи C(4)–O(4), составляющая 1.3561 \AA , в то время как длины связей C(10)O(5) и C(11)–O(5), не участвующих в сопряжении, составляют $1.4351(17)$ и $1.4016(19) \text{ \AA}$ соответственно. Конформация ХТ-группы близка к заклоненной. Величины углов OCrCO находятся в диапазоне $88.41^\circ\text{--}90.07^\circ$.

Взаимодействие фенилсодержащего гетероцикла L³ с соединением I давало смесь продук-

тов V–VIII, выделенных с общим выходом 84%. Комплексы V и VI получены при координации ХТ-фрагмента на фенолиновом кольце лиганда L^3 , они представляют собой диастереомеры *экзо*- и *эндо*-строения соответственно, в то время как продукт VII — их региоизомер, он образован при координации ХТ-группы на фенольном заместителе, расположенном при C(2) атоме углерода 1,3-бензодиоксанового кольца (схему 1). Продукт VIII является комплексом *эндо*-строения с двумя ХТ-группами в составе (схема 1), он получен за счет атаки металлтрикарбонильного фрагмента на оба ароматических кольца, имеющих в молекуле лиганда. Нами показано, что соединения V–VII образуются в данной реакции в эквимольных количествах, в то время как доля продукта VIII значитель-

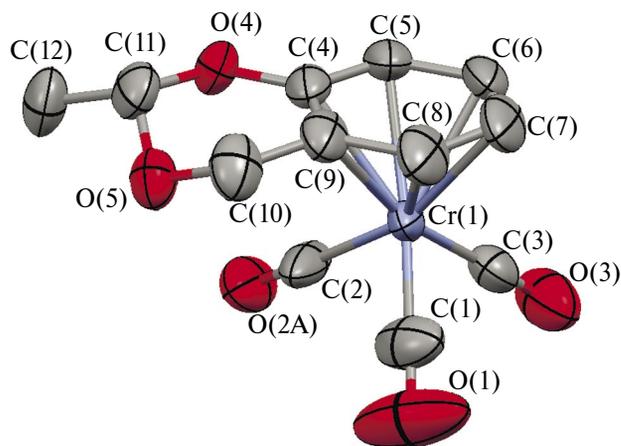


Рис. 1. Молекулярная структура *эндо*-2-метил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (IV).

Таблица 3. Основные длины связей и углы в структурах IV–VI

Связь	IV	V	VI
	<i>d</i> , Å		
C(4)–O(4)	1.3561	1.369	1.359
C(4)–C(9)	1.412	1.400	1.403
C(10)–C(9)	1.502	1.507	1.502
C(10)–O(5)	1.4351	1.435	1.426
C(11)–O(5)	1.4016	1.404	1.405
C(11)–O(4)	1.4538	1.450	1.456
C(4)–C(5)	1.409	1.418	1.418
C(5)–C(6)	1.418	1.394	1.398
C(6)–C(7)	1.403	1.418	1.416
C(7)–C(8)	1.402	1.398	1.403
C(8)–C(9)	1.420	1.421	1.417
C(4)–C(9)	1.412	1.400	1.403
Cr(1)–C(4)	2.2737	2.252	2.274
Cr(1)–C(5)	2.2328	2.224	2.233
Cr(1)–C(6)	2.2047	2.210	2.210
Cr(1)–C(7)	2.2186	2.212	2.219
Cr(1)–C(8)	2.1952	2.203	2.203
Cr(1)–C(9)	2.2469	2.252	2.241
Угол		ω , град	
C(11)O(5)C(10)	110.33	111.10	110.15
O(5)C(10)C(9)	108.76	109.29	109.57
C(10)C(9)C(4)	118.17	119.15	118.59
C(9)C(4)O(4)	121.94	121.98	122.00
C(4)O(4)C(11)	115.82	113.57	114.40
O(4)C(11)O(5)	111.06	109.56	110.32
C(1)Cr(1)C(2)	90.07	87.36	89.10
C(2)Cr(1)C(3)	88.42	90.28	91.55
C(1)Cr(1)C(3)	88.41	88.80	90.01

но ниже (табл.2). Выделение соединений V–VIII из реакционной смеси производилось с помощью колоночной хроматографии на силикагеле при использовании в качестве элюента смеси петролейный эфир–этилацетат в соотношении 4 : 1. В этих условиях происходило легкое отделение комплексов VI и VIII, в то время как продукты V и VII выходили из колонки в виде единой фракции даже при использовании более жесткого элюента (6 : 1). ПМР-спектроскопия данной фракции четко указывала на наличие в ней эквимольной смеси, в которой одно из веществ содержит ХТ-группу, координированную на фенолиновом кольце, а другое — на фенольном заместителе. В спектре этой смеси (рис. 2) найдены сигналы четырех протонов хромо-

державшего фенолинового кольца соединения V при 5.35, 5.62, 5.77, 5.87 м.д., пяти протонов хромодержавшего фенольного кольца соединения VII в диапазоне 5.64–5.95 м.д., а также сигналы свободного фенолинового (6.91, 6.99, 7.12, 7.22 м.д., комплекс VII) и фенольного колец (7.42–7.52 и 7.54–7.64 м.д., комплекс V). Открытым оставался вопрос о принадлежности как сигналов метиновых групп, так и метиловых протонов тому или иному комплексу, для решения которого был проведен встречный синтез соединения VII по реакции конденсации (η^6 -бензальдегид)хромтрикарбонила с салициловым спиртом (схема 2). В качестве катализатора данного процесса была выбрана борная кислота [41].

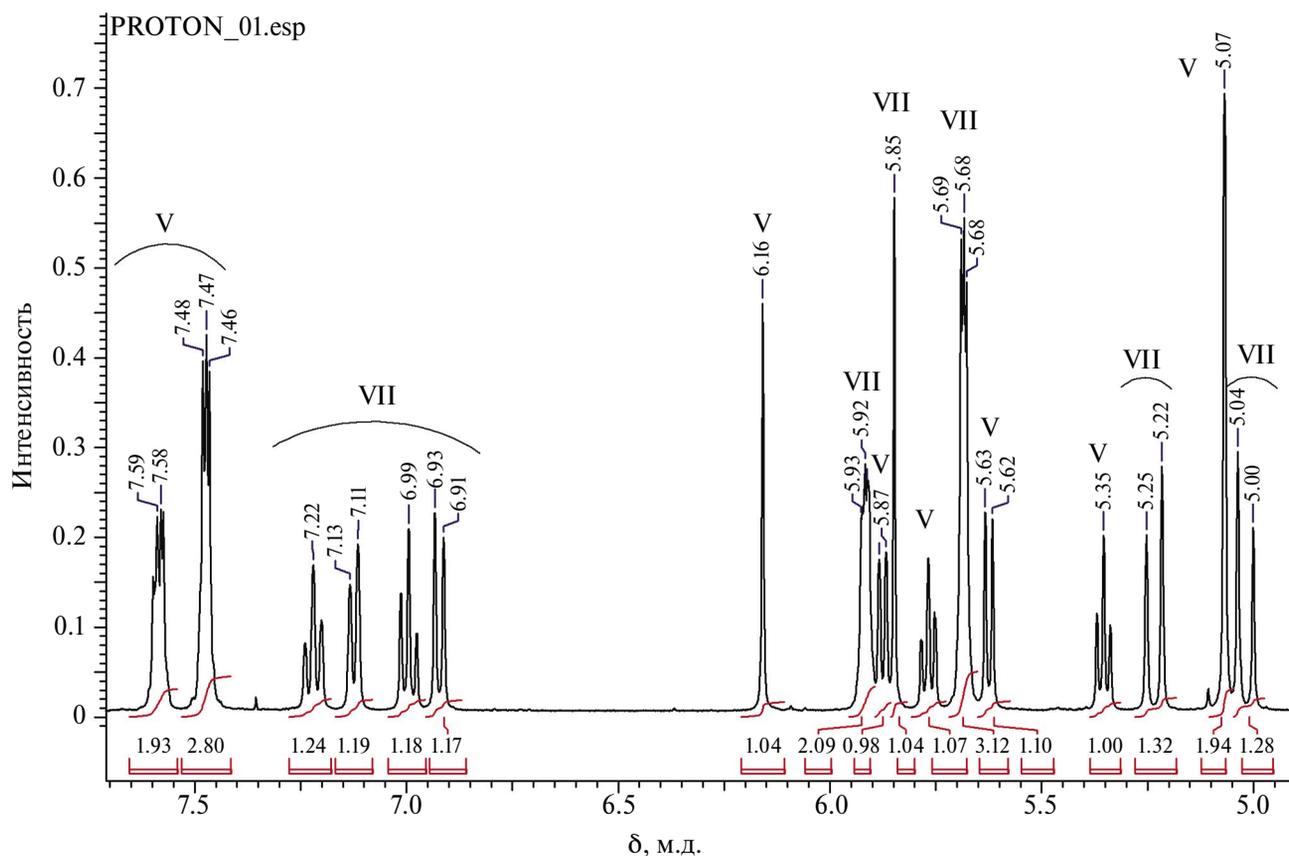


Рис. 2. ПМР-спектр смеси комплексов V и VII.

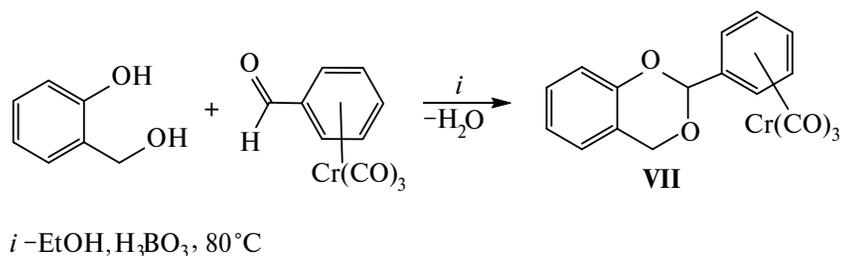


Схема 2.

Полученный в данной реакции в качестве единственного продукта комплекс VII был выделен из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии, перекристаллизован ($T_{пл} = 130–131^\circ\text{C}$) и проанализирован методом ПМР-спектроскопии. В его спектре найдены два дублета метиленовой группы при 5.02 и 5.23 м.д., а также синглет метинового протона при 5.85 м.д. Исходя из полученных данных и картины ПМР-спектра смеси комплексов V и VII (рис. 2), сделан вывод, что синглет CH_2 -группы при 5.07 м.д. и синглет CH -группы при 6.16 м.д. принадлежал соединению V.

Кристаллы комплексов V и VI были проанализированы методом РСА (рис. 3, 4, табл. 3). Рентгеноструктурный эксперимент показал, что органические фрагменты молекул V и VI имеют весьма схожее строение, значения длин связей и валентных углов в них близки (см. табл. 3). Атомы гетероциклического кольца O(4), C(4), C(9), C(10) обсуждаемых структур лежат практически в одной плоскости, в то время как атомы C(11) и O(5) выходят из нее. Существенным отличием в строении молекул V и VI явилось взаимное расположение фенильного заместителя и ХТ-фрагмента: в *экзо*-комплексе V данные группы находятся по разные стороны 1,3-бензодиоксановой системы, а в соединении VI — по одну. Конформация ХТ-группы в обеих молекулах близка к заторможенной, что вызывает альтернацию связей С–С в фениленовых кольцах, т.е. чередование более коротких (1.394–1.403 Å) и более длинных (1.416–1.421 Å) связей

(табл. 3). Минимальный двугранный угол C_A -центр кольца CrCO составляет 21.94° для комплекса V и 19.46° для комплекса VI. Величины углов OCCrCO близки к 90° и лежат в диапазоне $87.36^\circ–91.55^\circ$.

Для синтезированных (арен)ХТ-комплексов II–VII были проведены антимикробные испытания. В качестве тест-культур микроорганизмов были использованы штаммы бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 и *Bacillus subtilis* ATCC 6051 и штаммы грибов *Chaetomium globosum* F-109, *Penicilium chrysogenum* F-245, *Aspergillus niger* F-1119 и *Aspergillus terreus* F-1025. ДМСО был выбран в качестве растворителя для испытания антимикробной активности хромовых комплексов. Перед началом испытаний было показано, что ДМСО не проявляет фунгицидной и бактерицидной активности по отношению к исследуемым грибам и бактериям (размер зоны ингибирования равен 0). Показано, что растворы комплексов I–VII в среде ДМСО не имели противогрибковой активности по отношению ко всем используемым штаммам грибов; соединения II и III незначительно подавляли рост бактерий *S. aureus* и *B. subtilis*, в то время как комплексы IV–VI не проявили антимикробной активности к исследуемым штаммам бактерий.

Антимикробные свойства комплексов II, III представлены ниже:

Соединение	Диаметр зоны ингибирования роста микроорганизмов, мм			
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. subtilis</i>
II	3,8	0	0	2,7
III	1,3	0	0	6,2

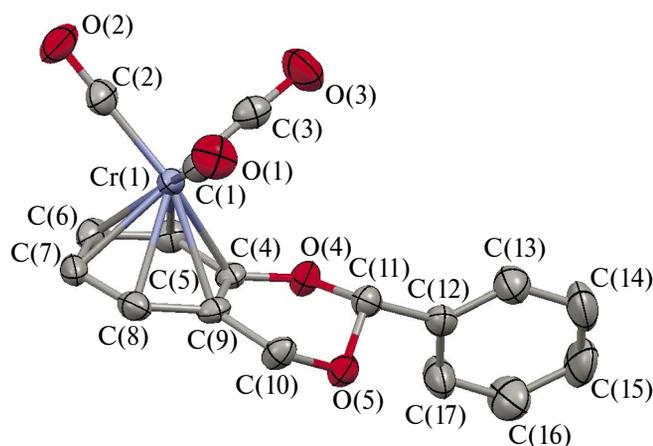


Рис. 3. Молекулярная структура *экзо*-2-фенил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (V).

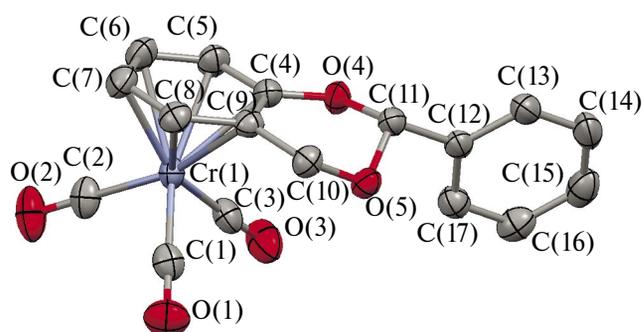


Рис. 4. Молекулярная структура *эндо*-2-фенил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила (VI).

Таким образом, в результате проведенных исследований получены, выделены и охарактеризованы новые (η^6 -арен)хромтрикарбонильные комплексы на основе 1,3-бензодиоксанов. Показано, что реакция гетероциклических лигандов с триамминхромтрикарбонилем является общим методом получения соединений данного класса. Установлена возможность координации хромтрикарбонильной группы на разных сторонах C(2)-замещенных 1,3-бензодиоксанов L² и L³, ведущая к получению диастереомерных продуктов *экзо*- и *эндо*-строения, а также возможность координации Cr(CO)₃-фрагмента на фенильном заместителе лиганда L³. Для (η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила и *экзо*-2-метил-(η^6 -1,3-бензодиоксан)хромтрикарбонила установлено наличие антибактериальных свойств в отношении штаммов бактерий *S. aureus* и *B. subtilis*.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ведущего инженера ННГУ им. Н.И. Лобачевского В.И. Фаермана за регистрацию масс-спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00128).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysts / Ed. Kündig E.P. Berlin: Springer-Verlag, 2004. V. 7. 232 p. <https://doi.org/10.1007/b76615>
- Schmalz H.-G., Dehmel F. Transition Metals for Organic Synthesis. / Eds. Beller M., Bolm C. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. V. 1. P. 601. <https://doi.org/10.1002/9783527619405>
- Pape A.R., Kaliappan K.P., Kündig E.P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2917. <https://doi.org/10.1021/cr9902852>
- Davies S.G., McCarthy T.D. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. P. 1039. <https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00135-0>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II. / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 979. <https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00133-7>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 1017. <https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00134-9>
- Rosillo M., Domínguez G, Pe' rez-Castells J. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1589. <https://doi.org/10.1039/B606665H>
- Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. // Журн. орган. химии. 2022. Т. 58. № 06. С. 555 (Grishina N.Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N. // Russ. J. Org. Chem. 2022. V. 58. № 06. P. 727). <https://doi.org/10.1134/S107042802206001X>
- Биометаллоорганическая химия / Под ред. Жауэна Ж. Москва: Бином, 2015. 505 с. (Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine. / Ed. Jaouen G. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 444 p). <https://doi.org/10.1002/3527607692>
- Baldoly C., Maiorana S., Licandro E. et al. // Org. Lett. 2002. V. 4. P. 4341. <https://doi.org/10.1021/ol026994a>
- Baldoly C., Giannini C., Licandro E. et al. // Synlett. 2004. V. 6. P. 1044. <https://doi.org/10.1055/s-2004-822886>
- Baldoly C., Cerea P., Giannini C. et al. // Synlett. 2005. V. 13. P. 1984. <https://doi.org/10.1055/s-2005-871950>
- Varenne A., Vessières A., Brossier P., Jaouen G. // Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 1994. V. 84. P. 81.
- Solladié-Cavallo A., Quazzotti S., Colonna S. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. 1992. V. 3. P. 287. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)80208-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)80208-6)
- Colonna S., Manfredi A., Solladié-Cavallo A., Quazzotti S. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 6185. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97020-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97020-5)
- Ratni H., Kündig E.P. // Org. Lett. 1999. V. 1. P. 1997. <https://doi.org/10.1021/ol991158v>
- Semmelhack M.F., Knochel P., Singleton T. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 5051. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)60673-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60673-1)
- Kamikawa K., Tachibana A., Sugimoto S., Uemura M. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 2033. <https://doi.org/10.1021/ol010076f>
- Patra M., Ingram K., Pierroz V et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 2232. <https://doi.org/10.1002/chem.201204291>
- Kamikawa K., Watanabe T., Daimon A., Uemura M. // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2325. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)01115-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)01115-1)
- Uemura M., Daimon A., Hayashi Y. // Chem. Commun. 1995. P. 1943. <https://doi.org/10.1039/C39950001943>
- Batuecas M., Luo J., Gergelítsová I. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 5268. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00918>

23. Han J.W., Son S. Uk, Chung Y.K. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 8264.
https://doi.org/10.1021/jo9712761
24. Patent EP 0094738 B1. 1986.
25. Shah S.U.A., Ashraf N., Soomro Z.H. et al. // Inflammation Res. 2012 V. 61. P. 875.
https://doi.org/10.1007/s00011-012-0480-4
26. Сазонова Е. В., Артемов А.Н., Фаерман В.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 1. С. 171 (Sazonova E.V., Artemov A.N., Faerman V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2021. V. 70. № 1. P. 171).
https://doi.org/10.1007/s11172-021-3073-y
27. Nikitin K., Bothe C., Müller-Bunz H. et al. // Organometallics. 2012. V. 31, P. 6183.
https://dx.doi.org/10.1021/om300512z
28. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. 519 с. (Weissberger A., Proskauer E., Riddick J.A., Toops E.E. Jr. Organic Solvents; Physical Properties and Methods of Purification, Intersci. New York–London: Publ. Inc., 1955. 552 p.)
29. Huang L., Su T., Shan W. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 9. P. 3038.
https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.02.059
30. Богомазова А.А., Кунакова Р.В., Злотский С.С. // Башкирский хим. журн. 2010. Т. 17. № 3. С. 19.
31. Choudhury P.K., Almeha J., Foubelo F., Yus M. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 51. P. 17373.
https://doi.org/10.1016/s0040-4020(97)10161-2
32. Adams R., Fogler M.F., Kreger C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1922. V. 44. № 5. P. 1126.
https://doi.org/10.1021/ja01426a026
33. Drehfahl G., Horhold H.H., Kuhne K. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 1826.
https://doi.org/10.1002/cber.19650980622
34. Rausch M. D., Moser G. A., Zaiko E. S., Lipman A. L. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. P. 185.
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
36. Hübschle C. B., Sheldrick G. M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281.
https://doi.org/10.1107/S0021889811043202
37. Busing W.R., Levy H.A. // Acta Crystallogr. A. 1957. V. 10. P. 180
https://doi.org/10.1107/S0365110X57000584
38. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Crystallogr. A. 1995. V. 51. № 6. P. 887.
https://doi.org/10.1107/S0108767395007367
39. Coutouli-Argyropoulou E., Trakossas S. // Tetrahedron. 2011. V. 67. P. 1915.
https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.020
40. Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н., Фукин Г.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 7. С. 1790 (Zarovkina N. Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N., Fukin G.K. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2016. V. 65. № 7. P. 1790).
https://doi.org/10.1007/s11172-016-1512-y
41. Karimi-Jaberi Z., Amiri M. // E.-J. Chem. 2012. V. № 1. P. 167.
https://doi.org/10.1155/2012/793978

Synthesis of (η^6 -Arene)tricarboylchromium Complexes of 1,3-Benzodioxanes

N. Yu. Grishina^{a,*}, E. V. Sazonova^a, P. S. Ushakova^a, N. V. Somov^a,
E. A. Medvedeva^a, A. Yu. Shishkin^a, and A. N. Artemov^a

^a Lobachevskii National Research State University, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: zarovkinan@mail.ru

The reactions of triamminotricarbonylchromium (I) with 1,3-benzodioxane (L¹), 2-methyl-1,3-benzodioxane (L²), and 2-phenyl-1,3-benzodioxane (L³) afford new complexes: (η^6 -C₈H₈O₂)Cr(CO)₃ (II), *exo*- and *endo*-[2-Me-(η^6 -C₈H₇O₂)]Cr(CO)₃ (III, IV), *exo*- and *endo*-[2-Ph-(η^6 -C₈H₇O₂)]Cr(CO)₃ (V, VI), [2-(η^6 -Ph)-C₈H₇O₂)]Cr(CO)₃ (VII), and *endo*-[2-(η^6 -Ph)]Cr(CO)₃-[η^6 -C₈H₇O₂)]Cr(CO)₃ (VIII). The structures, compositions, and purity of the synthesized products are proved by UV, IR, and ¹H NMR spectroscopy, HPLC, and mass spectrometry. The molecular structures of complexes IV–VI are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2263301 (IV), 2295552 (V), and 2237106 (VI)). A possibility of coordination of the tricarbonylchromium group at different sides of the phenylene ring of ligands L² and L³ and on the phenyl substituent of ligand L³ is shown.

Keywords: heterocyclic compounds, (arene)tricarboylchromium complexes, 1,3-benzodioxane, diastereomers, regioisomers

REFERENCES

- Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysts / Ed. Kündig E.P. Berlin: Springer-Verlag, 2004. V. 7. 232 p.
<https://doi.org/10.1007/b76615>
- Schmalz H.-G., Dehmel F. Transition Metals for Organic Synthesis. / Eds. Beller M., Bolm C. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. V. 1. P. 601.
<https://doi.org/10.1002/9783527619405>
- Pape A.R., Kaliappan K.P., Kündig E.P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2917.
<https://doi.org/10.1021/cr9902852>
- Davies S.G., McCarthy T.D. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. P. 1039.
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00135-0>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II. / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 979.
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00133-7>
- Semmelhack M.F. Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon, 1995. V. 12. P. 1017.
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00134-9>
- Rosillo M., Domínguez G, Pe'rez-Castells J. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1589.
<https://doi.org/10.1039/B606665H>
- Grishina N.Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N. // Russ. J. Org. Chem. 2022. V 58. № 06. P. 727.
<https://doi.org/10.1134/S107042802206001X>
- Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine. / Ed. Jaouen G. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 444 p.
<https://doi.org/10.1002/3527607692>
- Baldoly C., Maiorana S., Licandro E. et al. // Org. Lett. 2002. V. 4. P. 4341.
<https://doi.org/10.1021/ol026994a>
- Baldoly C., Giannini C., Licandro E. et al. // Synlett. 2004. V. 6. P. 1044.
<https://doi.org/10.1055/s-2004-822886>
- Baldoly C., Cerea P., Giannini C. et al. // Synlett. 2005. V. 13. P. 1984.
<https://doi.org/10.1055/s-2005-871950>
- Varenne A., Vessières A., Brossier P., Jaouen G. // Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 1994. V. 84. P. 81.
- Solladié-Cavallo A., Quazzotti S., Colonna S. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. 1992. V. 3. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)80208-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)80208-6)
- Colonna S., Manfredi A., Solladié-Cavallo A., Quazzotti S. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 6185.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97020-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97020-5)
- Ratni H., Kündig E.P. // Org. Lett. 1999. V. 1. P. 1997.
<https://doi.org/10.1021/ol991158v>
- Semmelhack M.F., Knochel P., Singleton T. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 5051.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)60673-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60673-1)
- Kamikawa K., Tachibana A., Sugimoto S., Uemura M. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 2033.
<https://doi.org/10.1021/ol010076f>
- Patra M., Ingram K., Pierroz V et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 2232.
<https://doi.org/10.1002/chem.201204291>
- Kamikawa K., Watanabe T., Daimon A., Uemura M. // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2325.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)01115-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)01115-1)
- Uemura M., Daimon A., Hayashi Y. // Chem. Commun. 1995. P. 1943.
<https://doi.org/10.1039/C39950001943>
- Batuecas M., Luo J., Gergelitsová I. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 5268.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00918>
- Han J.W., Son S. Uk, Chung Y.K. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 8264.
<https://doi.org/10.1021/jo9712761>
- Patent EP 0094738 B1. 1986.
- Shah S.U.A., Ashraf N., Soomro Z.H. et al. // Inflammation Res. 2012 V. 61. P. 875.
<https://doi.org/10.1007/s00011-012-0480-4>
- Sazonova E.V., Artemov A.N., Faerman V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2021. V. 70. № 1. P. 171.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3073-y>
- Nikitin K., Bothe C., Müller-Bunz H. et al. // Organometallics. 2012. V. 31, P. 6183.
<https://dx.doi.org/10.1021/om300512z>
- Weissberger A., Proskauer E., Riddick J.A., Toops E.E. Jr. Organic Solvents; Physical Properties and Methods of Purification, Intersci. New York–London: Publ. Inc., 1955. 552 p.
- Huang L., Su T., Shan W. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 9. P. 3038.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.02.059>
- Bogomazova, A.A., Kunakova, R.V., and Zlatskii S.S., Bashkirskii Khim. Zh., 2010, vol. 17, no. 3, p. 19.
- Choudhury P.K., Almena J., Foubelo F., Yus M. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 51. P. 17373.
[doi:10.1016/S0040-4020\(97\)10161-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)10161-2)
- Adams R., Fogler M.F., Kreger C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1922. V. 44. № 5. P. 1126.
<https://doi.org/10.1021/ja01426a026>
- Drehfahl G., Horhold H.H., Kuhne K. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 1826.
<https://doi.org/10.1002/cber.19650980622>
- Rausch M. D., Moser G. A., Zaiko E. S., Lipman A. L. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. P. 185.

35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
36. Hübschle C. B., Sheldrick G. M., Dittrich B. // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281. <https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
37. Busing W.R., Levy H.A. // *Acta Crystallogr. A*. 1957. V. 10. P. 180. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57000584>
38. Clark R.C., Reid J.S. // *Acta Crystallogr. A*. 1995. V. 51. № 6. P. 887. DOI: 10.1107/S0108767395007367
39. Coutouli-Argyropoulou E., Trakossas S. // *Tetrahedron*. 2011. V. 67. P. 1915. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.020>
40. Zarovkina N.Yu., Sazonova E.V., Artemov A.N., Fukin G.K. // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)* 2016. V. 65. № 7. P. 1790. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1512-y>
41. Karimi-Jaberi Z., Amiri M. // *E.-J. Chem.* 2012. V. № 1. P. 167. <https://doi.org/10.1155/2012/793978>

УДК 541.49; 546.47; 546.02

2D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Zn(II) С ДИАНИОНАМИ ДИЭТИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-БИПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2024 г. А. С. Чистяков¹, Е. Н. Зорина-Тихонова^{1,*}, А. В. Вологжанина², М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко^{1,2}

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

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

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Синтезированы два новых координационных соединения цинка(II) с анионами диэтилмалоновой кислоты ($\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$) и 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy): $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) и $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). По данным рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2323336 (I), 2323337 (II)), оба соединения представляют собой 2D-полимеры с топологией **sql** и **bey** соответственно. Было показано, выбор исходной соли цинка(II) и растворителя при соблюдении близких условий синтеза определяют состав и строение полимеров.

Ключевые слова: координационные полимеры, диэтилмалоновая кислота, цинк(II), замещенные малонаты, дикарбоксилаты, 4,4'-бипиридин

DOI: 10.31857/S0132344X24080027, **EDN:** MRKRSG

Класс координационных полимеров 3d-металлов привлекает большое внимание со стороны исследователей благодаря многообразию их свойств и обширному спектру областей применения. Такие соединения могут обладать каталитическими [1, 2], магнитными [3–5], люминесцентными [6, 7] свойствами. Особое внимание привлекает возможность их использования для разделения промышленных газов и жидкостных смесей [8–10]. Для синтеза координационных полимеров распространено применение различных дикарбоксилатных лигандов, поскольку наличие двух карбоксильных групп способствует их мостиковой координации [11, 12].

Смешаннолигандные координационные полимеры цинка(II), содержащие в своем составе анионы различных дикарбоновых кислот и N-донорные лиганды, активно изучаются в качестве сорбционных и люминесцентных материалов [13–16], служат основой для изучения фотохимических реакций [17–19]. Малонатные координационные полимеры цинка с дополнительными N-донорными лигандами

представлены в большей степени соединениями с анионами незамещенной малоновой кислоты [20–34], однако использование ее замещенных аналогов позволяет получать комплексы иного строения. Кроме того, в зависимости от природы заместителей и, соответственно, вариантов упаковки в кристалле возможно варьирование химико-физических свойств таких молекул [35–38]. В настоящее время химия диэтилмалонатных координационных полимеров цинка с дополнительными N-донорными лигандами ограничивается единичными примерами [39], также описаны некоторые смешаннолигандные диэтилмалонаты меди(II) и марганца(II) [40, 41].

В данной работе продемонстрированы два способа получения координационных полимеров цинка(II) с диэтилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) и 4,4'-бипиридином (**4,4'-bipy**) (в качестве мостикового N-донорного лиганда: $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) и $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II)), изучены структурные и топологические особенности полученных соединений, а также выявлено, что для данной системы воз-

можно разнообразие продуктов при использовании различных исходных солей и растворителей в процессе кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез всех соединений проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды. Также в работе использовали следующие коммерчески доступные реагенты: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч., «Химмед»), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч., «РЕАХИМ»), диэтилмалоновая кислота (H_2Et_2mal , 98%, Sigma Aldrich), KOH (х.ч., «Химмед»), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (98%, Sigma Aldrich), 4,4'-бипиридин (4,4'-bipy, 98%, Alfa Aesar), этанол (EtOH, 96%), ацетонитрил (х.ч., «Химмед»). ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin Elmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 cm^{-1} .

Синтез $\{[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)] \cdot 0.5C_2H_5OH \cdot 1.5H_2O\}_n$ (I). Синтез проводили методом медленного смешения. Навески диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.1 ммоль) и KOH (0.011 г, 0.2 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляли навеску $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.030 г, 0.1 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Полученную смесь помещали на дно пробирки. Затем аккуратно наслаивали 2 мл дистиллированной воды, потом 5 мл EtOH. В 10 мл EtOH растворяли навеску 4,4'-бипиридина (0.031 г, 0.2 ммоль) и полученный светло-желтый раствор аккуратно наслаивали сверху. Через 3 нед. получали бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы I выделяли фильтрованием, промывали холодным MeCN ($T = 5^\circ C$) и высушивали на воздухе. Выход 0.016 г (36% в расчете на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3520 сл, 3182 сл. ш, 2968 сл, 2877 сл, 1661 сл, 1597 с, 1518 ср, 1465 ср, 1411 ср, 1369 ср, 1254 сл, 1222 сл, 1183 сл, 1152 сл, 1067 сл, 1046 сл, 1010 сл, 945 сл, 864 сл, 817 с, 770 сл, 723 ср, 689 ср, 633 ср, 585 ср, 527 сл, 470 ср, 425 сл.

Синтез $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (II). Синтез проводили методом медленного смешения. Навески диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.1 ммоль), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.020 г, 0.1 ммоль) и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.030 г, 0.1 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды при постоянном

перемешивании на плитке при температуре $75^\circ C$ в течение 30 мин. Наблюдали образование белого осадка $BaSO_4$. Осадок отфильтровывали, маточный раствор помещали на дно пробирки. Наслаивали 3 мл дистиллированной воды и затем 5 мл MeCN. В 10 мл MeCN растворяли навеску 4,4'-бипиридина (0.031 г, 0.2 ммоль) и полученный светло-желтый раствор аккуратно наслаивали сверху. Через 3 нед. получали бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы II выделяли фильтрованием, промывали холодным MeCN ($T = 5^\circ C$) и высушивали на воздухе. Выход 0.019 г (49% в расчете на $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3270 ср. ш, 2963 сл, 2935 сл, 2835 сл, 2360 сл, 1527 с, 1442 ср, 1413 ср, 1385 ср, 1315 ср, 1296 ср, 1219 сл, 1178 сл, 1071 сл, 1005 сл, 987 сл, 935 сл, 811 с, 772 ср, 733 ср, 694 с, 656 с, 625 с, 570 с, 510 с.

РСА. Кристаллы соединений I и II получали из реакционной смеси. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Apex 2 CCD. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [42] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [43] по F^2 по всем данным с помощью программы OLEX2 [44]. Одна из молекул воды и молекула этанола в структуре I и одна из молекул воды в структуре II разупорядочены по двум положениям и уточнены с половинной заселенностью. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели «наездника» с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{iso} = 1.2U_{eq}(C)$ или $1.5U_{eq}(O)$, где $U_{eq}(X)$ – эквивалентные, изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения приведены в табл. 1. Топология базовых сеток координационных полимеров установлена с помощью комплекса программ ToposPro [45], как описано в [46].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2323336 (I), 2323337 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Таблица 1.

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₇ Zn	C ₅₈ H ₈₀ N ₆ O ₂₄ Zn ₄
Молекулярная масса	447.78	1506.76
T, К	120.0(2)	120.0(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	C2/c	P $\bar{1}$
Z	8	1
a, Å	18.3417(18)	7.7240(15)
b, Å	17.5199(17)	10.511(2)
c, Å	12.9134(12)	20.330(4)
α , град	90	93.12(3)
β , град	100.475(2)	92.53(3)
γ , град	90	91.34(3)
V, Å ³	4080.5(7)	1646.0(6)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.458	1.520
μ , мм ⁻¹	1.245	1.522
F(000)	1872	782
Число измеренных отражений	35146	29533
Число независимых отражений (R_{int})	8737 (0.062)	10060 (0.123)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5045	5917
Количество уточняемых параметров	253	418
R_1	0.068	0.087
wR_2	0.163	0.187
GOOF	1.06	1.07
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	1.87/–2.13	1.40/–1.60

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии нитрата цинка с диэтилмалонатом калия или диэтилмалоната цинка с 4,4'-бипиридином в условиях медленного смешения реагентов образуются 2D-полимеры $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) или $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) соответственно. Условия синтеза I и II отличаются выбором исходной соли цинка(II) и растворителя, этанола и ацетонитрила соответственно. Ранее нами были описаны два диэтилмалоната цинка(II) с 4,4'-бипиридином $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})] - (\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot 4,4'\text{-bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, при этом в случае использования в качестве исходной соли нитрата цинка(II) в отсутствие основания не наблюдалось координации анионов кислоты к атомам цинка: они присутствовали в кристалле в качестве анионов [39].

В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксильных групп анионов диэтилмалоновой кислоты в области 1597, 1369 и 1527, 1385 см⁻¹ для соединений I и II соответственно. Широкие пики в области 3270 и 3182 см⁻¹ для I и II присутствуют, поскольку оба соединения содержат координированные и сольватные молекулы воды. Сильные полосы при 817 и 811 см⁻¹ для I и II соответствуют деформационным колебаниям групп C–H гетероароматических фрагментов 4,4'-бипиридина.

Кристаллическое и молекулярное строение комплексов I и II было определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Независимые части их ячеек приведены на рис. 1. В структуре I содержатся два типа атомов цинка, один анион, молекула 4,4'-бипиридина, координированная атомом Zn(2) молекула воды, две сольватные мо-

лекулы воды (одна с полной, другая с половинной заселенностью) и наполовину заселенная молекула этанола. Дикарбоксилат-анион является хелатно-мостиковым лигандом, координированным через два атома кислорода к атому Zn(1) и через третий атом O — к атому Zn(2). 4,4'-Бипиридин и вода в составе комплекса играют роль мостикового и концевых лигандов. В результате комплекс имеет состав $[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)]$ (рис. 2а). Атомы цинка в нем образуют

координационные полиэдры ZnO_4N_2 в виде искаженного октаэдра, аксиальные связи которого образованы атомами азота молекул бипиридина, а экваториальная — четырьмя атомами кислорода двух хелатных Et_2mal -анионов (Zn(1)) или двумя молекулами воды и двумя атомами кислорода от Et_2mal -анионов (Zn(2)). Длины связей Zn–N при этом больше, чем у связей Zn–O, самые короткие из которых — с хелатно-координированными Et_2mal -анионами (табл. 2).

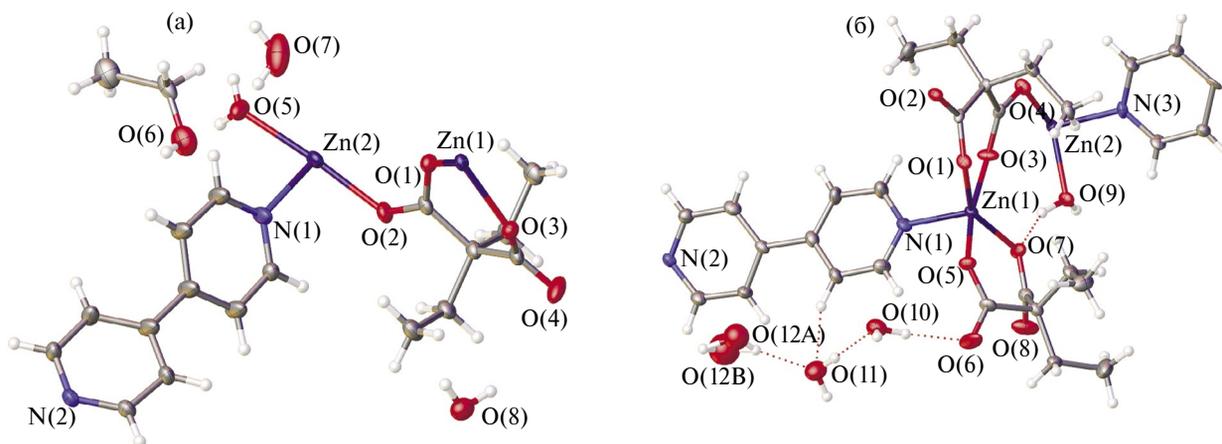


Рис. 1. Независимая часть ячейки I (а) и II (б) в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (изображены с вероятностью $p = 50\%$).

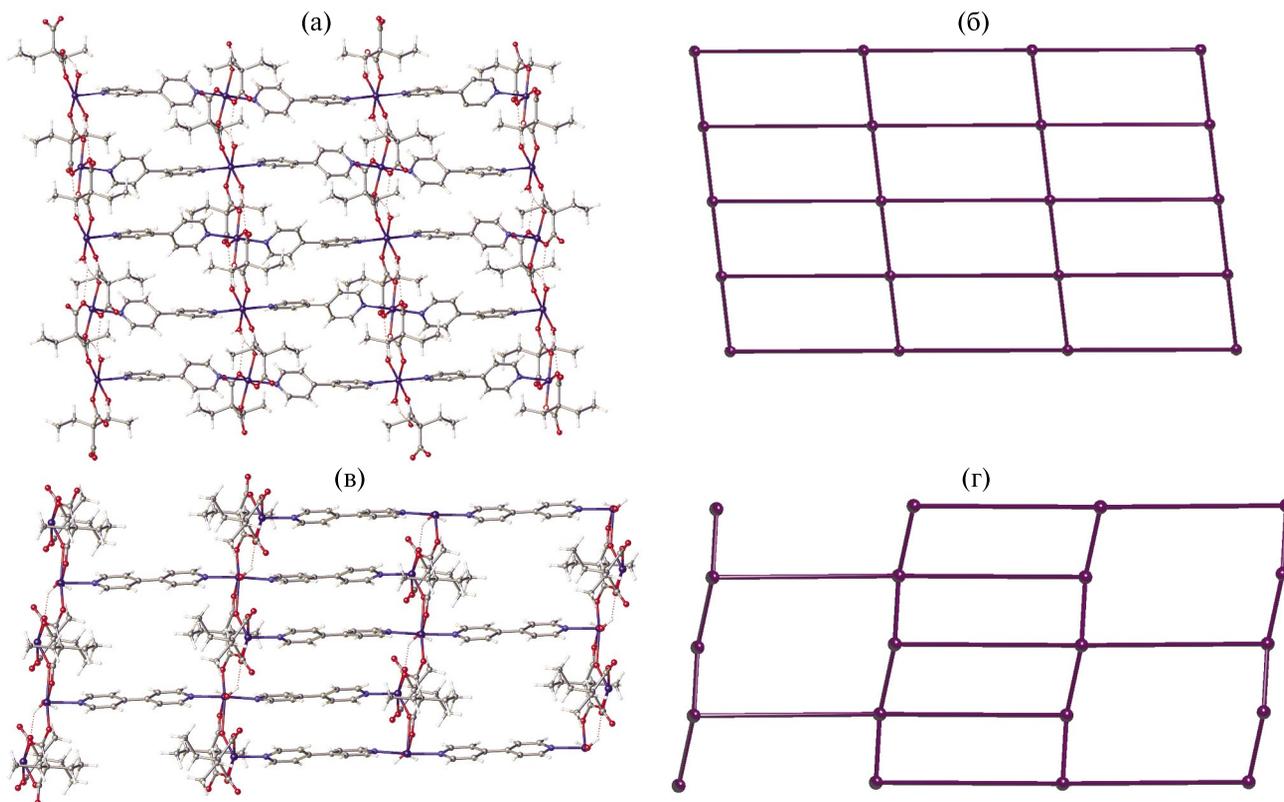


Рис. 2. Фрагменты слоев состава $[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)]$ и $[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4]$ в I (а) и II (в) и сетки, полученных упрощением этих структур с топологией **sql** (б) и **bey** (г) соответственно.

Таблица 2. Длины связей (Å) в комплексах I и II

Комплекс	Центральный атом	Связь		
		Zn–N(4,4'-bipy)	Zn–O(H ₂ O)	Zn–O(Et ₂ mal)
I	Zn(1)	2.224(2)	2.151(2)	2.026(2)–2.030(2)
	Zn(2)	2.155(2)		2.087(2)
II	Zn(1)	2.061(5)	2.060(4)	1.954(4)–2.038(4)
	Zn(2)	2.132(5)–2.173(5)		2.022(4)–2.357(4)

Независимая часть ячейки в структуре II содержит по два катиона цинка и Et₂mal-аниона, полторы молекулы 4,4'-бипиридина, одну координированную и три некоординированные молекулы воды. Один из Et₂mal-анионов — хелатный, а другой — хелатно-мостиковый, которые используют для координации, соответственно, два и четыре своих атома O. 4,4'-Бипиридин и вода в составе комплекса также являются мостиковым и концевым лигандами соответственно. Состав комплекса без учета сольватных молекул воды — [Zn₄(H₂O)₂(4,4'-bipy)₃(Et₂mal)₄], строение слоистое (рис. 2в). Атом Zn(1) имеет координационный полиэдр состава ZnO₄N в виде искаженной квадратной пирамиды с атомом N в вершине и атомом металла, на 0.414(2) Å выходящим из плоскости, образованной атомами кислорода. Несмотря на разную природу атомов, образующих этот пятивершинник и большую вариацию длин связей (табл. 2), суммарное отклонение атомов, оцененное по алгоритму, описанному в [47], составляет всего 0.838 Å. Координационный полиэдр атома Zn(2) — искаженный октаэдр состава ZnO₄N₂, в экваториальной плоскости ко-

торого расположены молекула воды, по два и одному атому O от двух разных Et₂mal-анионов. Для пентакоординированного атома цинка соответствующие длины координационных связей заметно короче, чем для гексакоординированного.

Оба комплекса, [Zn(H₂O)(4,4'-bipy)(Et₂mal)] и [Zn₄(H₂O)₂(4,4'-bipy)₃(Et₂mal)₄], являются слоистыми, что нехарактерно для комплексов цинка(II) с анионами малоновых кислот и аналогами 4,4'-бипиридина [39]. Более того, им отвечает топология базовой сетки, соответственно, **sql** и ее производной **bey** (рис. 2б и 2г) в обозначениях базы данных Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR, [48]). Ранее среди комплексов цинка(II) был обнаружен лишь один координационный полимер с топологией плоско-квадратной сетки **sql**, [Zn(4,4'-bipy)(Ph(CH₂)₃mal)(H₂O)] · 4H₂O [49], а топология **bey** не наблюдалась. Наоборот, оба типа координационных полимеров были ранее получены среди комплексов меди(II) [50]. Бесконечные слои [Zn(H₂O)(4,4'-bipy)(Et₂mal)] связаны между собой водородными связями с участием

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи в структурах I и II*

Комплекс	D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D–H	H...A	D...A	
I	O(5)–H(5A)...O(1) ⁱ	0.86	1.939	2.683(3)	143.4
	O(5)–(H5B)...O(7) ⁱ	0.86	1.999	2.716(4)	167.6
	O(6)–(H6)...O(4) ⁱⁱ	0.84	1.767	2.599(7)	170.3
	O(7)–(H7E)...O(6)	0.85	2.243	3.061(8)	161.4
	O(7)–(H7D)...O(8) ⁱⁱ	0.85	1.973	2.617(6)	131.8
II	O(9)–(H9A)...O(7)	0.88	1.962	2.747(6)	148.1
	O(9)–(H9B)...O(5) ⁱⁱⁱ	0.88	1.815	2.694(5)	178.9
	O(10)–(H10A)...O(8) ^{iv}	0.87	1.880	2.725(6)	163.2
	O(10)–(H10B)...O(6)	0.87	1.875	2.736(7)	170.3
	O(11)–(H11C)...O(2) ^v	0.87	2.060	2.894(6)	160.2
	O(11)–(H11D)...O(10)	0.88	1.800	2.676(7)	173.3
	O(12A)–H12D)...O(11)	0.77	2.053	2.809(14)	166.8

* Операции симметрии: ⁱ 1–x, y, 3/2–z; ⁱⁱ 3/2–x, –1/2+y, 3/2–z; ⁱⁱⁱ –1+x, y, z; ^{iv} 1+x, y, z; ^v x, –1+y, z.

координированных и некоординированных молекул растворителя, параметры которых приведены в табл. 3. В случае $[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4]$ сольватные молекулы воды поддерживают строение слоев за счет водородных связей (табл. 3), тогда как межслойные невалентные взаимодействия представлены преимущественно гидрофобными взаимодействиями Н...Н.

В результате были получены два новых координационных полимера цинка(II) с анионами диэтилмалоновой кислоты и 4,4'-бипиридином в качестве мостикового N-донорного лиганда: $\{[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)] \cdot 0.5C_2H_5OH \cdot 1.5H_2O\}_n$ (I) и $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (II). По данным топологического анализа было показано, что происходит формирование нехарактерных для малонатных полимеров цинка(II) слоистых структур с топологиями **sql** и **bey**, для I и II соответственно. Отметим, что топология **bey**, ранее не наблюдавшаяся для координационных полимеров цинка, была успешно получена в этой работе при замене кристаллизационной смеси растворителей с H_2O : EtOH на H_2O : MeCN и использовании в качестве исходной соли сульфата цинка в методе медленного смешения растворителей. Данные результаты подчеркивают важность подбора условий синтеза для управления структурой координационных полимеров и открывают перспективы для дальнейших исследований в области дизайна новых молекулярных материалов с заданными свойствами.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектроскопия выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгеновские данные получены в рамках государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // J. CO2 Util. 2021. V. 53. P. 101718.
2. Biradha K., Das S.K., Bu X.-H. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. № 4. P. 2043.
3. Shao D., Moorthy S., Yang X., Yang J., Shi L., Singh S. K., Tian Z. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 2. P. 695.
4. He C.J., Wang Y.F., Li S.H. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 4. P. 1004.
5. Yambulatov D.S., Voronina J.K., Goloveshkin A.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 215.
6. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D. et al. // Materials, 2020. V. 13. № 12. P. 2699.
7. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 5. P. 857.
8. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 453. P. 139642.
9. Gu Y., Zheng J.J., Otake K.I. et al. // Nat. Commun. 2023. V. 14 № 1. P. 4245.
10. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20561.
11. Demakov P.A. // Polymers. 2023. V. 15. № 13. P. 2891.
12. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. et al. // Журн. структур. химии. 2019. V. 60. № 6. P. 893.
13. Su Y., Otake K.I., Zheng J.J. et al. // Nature. 2022. V. 611. № 7935. P. 289.
14. Buasakun J., Srilaoong P., Chainok K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 511. P. 119839.
15. Wang X.W., Su Y.Q., Blatov V.A., Cui G.H. // J. Mol. Struct. 2023. V. 1272. P. 134239.
16. Matveevskaya V.V., Pavlov D.I., Ryadun A.A. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. № 7. P. 264.
17. Sezer G.G., Yeşilel O.Z., Şahin O. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1143. P. 355.
18. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // IUCrJ. 2018. V. 5. № 3. P. 293–303.
19. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13861.
20. Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 48. P. 280.
21. Liu K., Hu H., Sun J. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 174.
22. Hu M., Peng D.L., Zhao H. et al. // J Coord Chem. 2015. V. 68. № 11. P. 1947.
23. Zhao W., Fan J., Okamura T.A. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 7. P. 2358.
24. Jiang C.H., Qi Y.M., Sun Y. et al. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1017. P. 65.
25. Zhu H.L., Zheng Y.Q. // Synth. react. inorg. met.-org. chem. 2012. V. 42. № 5. P. 736.
26. Hyun M.Y., Hwang I.H., Lee M.M. et al. // Polyhedron. 2013. V. 53. P. 166.
27. Zhang Y., Kang X., Guo P et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 8 P. 103955.

28. Zhang X., Lu C., Zhang Q. et al. // *EurJIC*. 2003. V. 2003. № 6. P. 1181.
29. Ni T., Xing F., Shao M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 7. P. 2999.
30. Liu Q., Li Y.Z., Song Y., Liu H., Xu Z. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 12. P. 4701.
31. Zhang X., Xia B., Li X.Y et al. // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 287. P. 121374.
32. Huang Q., Wang X., Li T., Meng X. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 1. P. 88.
33. Yang J.X., Qin Y.Y., Cheng J.K et al. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. № 5. P. 2223.
34. Basu T., Sparkes H.A., Bhunia M.K., Mondal R. // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 8. P. 3488.
35. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. // *New J Chem.* 2010. V. 34. № 11. P. 2515.
36. Zhang M.L., Wang J.J., Chen X.L. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. P. 879.
37. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. et al. // *C. R. Chim.* 2012. V. 15. № 10. P. 911.
38. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38 P. 386.
39. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // *IUCrJ*. 2018. V. 5. P. 293.
40. Deniz M., Pasan J., Rasines B. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. № 8. P. 13842.
41. Deniz M., Hernandez-Rodriguez I., Pasan J. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 9. P. 4505.
42. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
43. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
45. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
46. Shevchenko A.P., Blatov, V.A. // *Struct. Chem.* 2021. V. 32. P. 507.
47. Alvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Lluell M., Avnir D. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 17–18. P. 1693.
48. O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 12. P. 1782.
49. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. P. 386.
50. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A. et al. // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 19. P. 2859.

2D Coordination Polymers of Zn(II) with Diethylmalonic Acid Dianions and 4,4'-bipyridine: Synthesis and Structures

A. S. Chistyakov^a, E. N. Zorina-Tikhonova^{a,*}, A. V. Vologzhanina^b, M. A. Kiskin^a, and I. L. Eremenko^{a,b}

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

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Two new coordination compounds of zinc(II) with diethylmalonic acid anions (Et₂mal²⁻) and 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) are synthesized: {[Zn(H₂O)(4,4'-bipy)(Et₂mal)]·0.5C₂H₅OH·1.5H₂O}_n (I) and {[Zn₄(H₂O)₂(4,4'-bipy)₃(Et₂mal)₄]·6H₂O}_n (II). According to the XRD data (CIF files CCDC nos. 2323336 (I) and 2323337 (II)), both compounds are 2D polymers with the sql and bey topology, respectively. The choice of the initial zinc salt and solvent predetermines the compositions and structures of the polymers under similar synthesis conditions.

Keywords: coordination polymers, diethylmalonic acid, zinc(II), substituted malonates, dicarboxylates, 4,4'-bipyridine

REFERENCES

1. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 53. P. 101718.
2. Biradha K., Das S.K., Bu X.-H. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 4. P. 2043.
3. Shao D., Moorthy S., Yang X., Yang J., Shi L., Singh S.K., Tian Z. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 2. P. 695.
4. He C.J., Wang Y.F., Li S.H. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. № 4. P. 1004.
5. Yambulatov D.S., Voronina J.K., Goloveshkin A.S. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 215.
6. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D. et al. // *Materials*, 2020. V. 13. № 12. P. 2699.
7. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 5. P. 857.

8. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 453. P. 139642.
9. Gu Y., Zheng J.J., Otake K.I. et al. // *Nat. Commun.* 2023. V. 14 № 1. P. 4245.
10. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. № 46. P. 20561.
11. Demakov P.A. // *Polymers.* 2023. V. 15. № 13. P. 2891.
12. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. et al. // *Журн. структур. химии.* 2019. V. 60. № 6. P. 893.
13. Su Y., Otake K.I., Zheng J.J. et al. // *Nature.* 2022. V. 611. № 7935. P. 289.
14. Buasakun J., Srilaoong P., Chainok K. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 511. P. 119839.
15. Wang X.W., Su Y.Q., Blatov V.A., Cui G.H. // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1272. P. 134239.
16. Matveevskaya V.V., Pavlov D.I., Ryadun A.A. et al. // *Inorganics.* 2023. V. 11. № 7. P. 264.
17. Sezer G.G., Yeşilel O.Z., Şahin O. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1143. P. 355.
18. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // *IUCrJ.* 2018. V. 5. № 3. P. 293–303.
19. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 98. P. 13861.
20. Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al. // *CrystEngComm.* 2003. V. 5. № 48. P. 280.
21. Liu K., Hu H., Sun J. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. P. 174.
22. Hu M., Peng D.L., Zhao H. et al. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 11. P. 1947.
23. Zhao W., Fan J., Okamura T.A. et al. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 7. P. 2358.
24. Jiang C.H., Qi Y.M., Sun Y. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1017. P. 65.
25. Zhu H.L., Zheng Y.Q. // *Synth. react. inorg. met.-org. chem.* 2012. V. 42. № 5. P. 736.
26. Hyun M.Y., Hwang I.H., Lee M.M. et al. // *Polyhedron.* 2013. V. 53. P. 166.
27. Zhang Y., Kang X., Guo P. et al. // *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. № 8. P. 103955.
28. Zhang X., Lu C., Zhang Q. et al. // *EurJIC.* 2003. V. 2003. № 6. P. 1181.
29. Ni T., Xing F., Shao M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 7. P. 2999.
30. Liu Q., Li Y.Z., Song Y., Liu H., Xu Z. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 12. P. 4701.
31. Zhang X., Xia B., Li X.Y. et al. // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 287. P. 121374.
32. Huang Q., Wang X., Li T., Meng X. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 1. P. 88.
33. Yang J.X., Qin Y.Y., Cheng J.K. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. № 5. P. 2223.
34. Basu T., Sparkes H.A., Bhunia M.K., Mondal R. // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 8. P. 3488.
35. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. // *New J Chem.* 2010. V. 34. № 11. P. 2515.
36. Zhang M.L., Wang J.J., Chen X.L. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. P. 879.
37. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. et al. // *C. R. Chim.* 2012. V. 15. № 10. P. 911.
38. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. P. 386.
39. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // *IUCrJ.* 2018. V. 5. P. 293.
40. Déniz M., Pasán J., Rasines B. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. № 8. P. 13842.
41. Deniz M., Hernandez-Rodriguez I., Pasan J. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 9. P. 4505.
42. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
43. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
45. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
46. Shevchenko A.P., Blatov, V.A. // *Struct. Chem.* 2021. V. 32. P. 507.
47. Alvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Llunell M., Avnir D. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 17–18. P. 1693.
48. O’Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 12. P. 1782.
49. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. P. 386.
50. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A. et al. // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 19. P. 2859.

УДК 546.654:547.581

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ С 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2024 г. М. А. Кискин¹, О. В. Конник², В. Ф. Шульгин^{2,*}, А. Н. Гусев²

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

²Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Крым

*e-mail: shuvic@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Синтезированы соединения трех типов: $[\text{LnL}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (I), Sm (II), Eu (III)), $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (IV), Tb (V)) и $[\text{DyL}_2(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ (VI) при взаимодействии нитрата соответствующего лантаноида с NaL ($\text{L}^- =$ анион 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) в этаноле. Состав и строение I–VI исследованы методами элементного и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (№ 2311578 (I), 2311579 (II), 2311580 (III), 2311581 (IV), 2311582 (VI)). Все соединения имеют одномерную полимерную структуру, в которой атомы металлов соединены мостиковыми карбоксилатными группами. За счет реализации π – π -взаимодействий и межмолекулярных контактов между цепочками формируется трехмерная супрамолекулярная структура.

Ключевые слова: карбоксилаты, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, лантаноиды, невалентные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S0132344X24080033, **EDN:** MRFOUG

Координационные соединения на основе трехвалентных катионов редкоземельных металлов вызывают большой интерес благодаря проявлению свойств молекулярных магнитов [1], узкополосной люминесценции [2–5] и протонной проводимости [6]. Металлорганические каркасы лантаноидов широко используются в дисплеях и осветительном оборудовании [7–11], люминесцентных термометрах [12], флуоресцентных датчиках, при защите от подделок и хранении информации [13–16]. При этом проявляются такие преимущества, как экологичность, энергосбережение, высокая эффективность и длительный срок службы [17]. Особое внимание при конструировании материалов данного типа уделяется органическому лиганду, его способности не только формировать кластер [18], но и образовывать межкластерные связи. Одним из подобных лигандов является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (**HL**), склонная к реализации π – π -супрамолекулярных взаимодействий и разветвленной сети межмолекулярных контактов [19]. Анализ особенностей кристаллических структур 2,4-дихлорфеноксиацетатов f -элементов [20–24] и их способности реализовывать стэкинг-вза-

модействия позволил выделить несколько соединений, проявляющих данный тип межмолекулярного взаимодействия. В работах [23, 24] для построения супрамолекулярных структур вводили дополнительные бипиридиновые лиганды. При системном исследовании 2,4-дихлорфеноксиацетатов ряда лантаноидов, полученных из ДМФА, стэкинг-взаимодействие с участием ароматических систем не обнаружено [25]. Представляет интерес изучить состав и строение солей лантаноидов и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, полученных из менее полярных растворителей, в первую очередь из водного этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении работы использованы коммерчески доступные нитраты лантаноидов квалификации «х.ч.», 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (>99%) и этанол (96%) без дополнительной отчистки.

Синтез солей лантанидов и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (общая методика). Исследуемые соединения получены взаимодействием

0.35 ммоль нитрата соответствующего лантаноида в 10 мл 96%-ного водного этанола с раствором 1.05 ммоль 2,4-дихлорфеноксиацетата натрия в 40 мл этанола. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке при нагревании до 70°C в течение 30 мин и оставляли охлаждаться до образования кристаллического вещества. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством этанола и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта составил около 60% в расчете на соль лантаноида.

[NdL₃(C₂H₅OH)] (I). ИК (ν , см⁻¹): 3425, 1666, 1594, 1561, 1477, 1459, 1426, 1391, 1335, 1285, 1265, 1246, 1230, 1104, 1073, 1063, 1036, 940, 869, 838, 802, 769, 715, 698, 646, 603, 558, 466, 442, 407.

Найдено, %: С 36.37; Н 1.97.
Для C₂₆H₂₁O₁₀Cl₆Nd
вычислено, %: С 36.72; Н 2.48.

[SmL₃(C₂H₅OH)] (II). ИК (ν , см⁻¹): 3353, 1652, 1571, 1476, 1449, 1424, 1390, 1334, 1287, 1263, 1233, 1105, 1075, 1045, 937, 869, 839, 800, 767, 717, 696, 647, 605, 557, 468, 441.

Найдено, %: С 36.17; Н 2.71.
Для C₂₆H₂₁O₁₀Cl₆Sm
вычислено, %: С 36.46; Н 2.47.

[EuL₃(C₂H₅OH)] (III). ИК (ν , см⁻¹): 3368, 1650, 1592, 1573, 1475, 1450, 1432, 1382, 1333, 1287, 1268, 1255, 1233, 1102, 1075, 1045, 937, 864, 839, 803, 715, 698, 663, 645, 603, 556, 462. Найдено, %: С 36.30; Н 2.63.

Для C₂₆H₂₁O₁₀Cl₆Eu
вычислено, %: С 36.39; Н 2.47.

[GdL₃(H₂O)] (IV). ИК (ν , см⁻¹): 3283, 1637, 1589, 1573, 1475, 1450, 1429, 1390, 1335, 1286, 1263, 1255, 1226, 1104, 1077, 1043, 926, 875, 838, 801, 716, 696, 647, 606, 556, 465, 439.

Найдено, %: С 34.21; Н 2.28.
Для C₂₄H₁₇O₁₀Cl₆Gd
вычислено, %: С 34.51; Н 2.05.

[TbL₃(H₂O)] (V). ИК (ν , см⁻¹): 3293, 1650, 1584, 1554, 1475, 1451, 1430, 1417, 1391, 1334, 1286, 1264, 1252, 1227, 1154, 1104, 1078, 1044, 956, 942, 864, 838, 802, 766, 716, 647, 606, 556, 475, 440, 414.

Найдено, %: С 34.46; Н 2.27.
Для C₂₄H₁₇O₁₀Cl₆Tb
вычислено, %: С 34.44; Н 2.05.

[DyL₂(NO₃)(C₂H₅OH)₂] (VI). ИК (ν , см⁻¹): 3407, 1650, 1585, 1577, 1554, 1507, 1479, 1454, 1434, 1398,

1338, 1286, 1273, 1253, 1225, 1161, 1123, 1107, 1074, 1034, 1027, 927, 878, 839, 805, 793, 768, 741, 713, 646, 593, 577, 558, 470, 450, 416.

Найдено, %: С 31.97; Н 2.67; N 1.80.

Для C₂₀H₂₂NO₁₁Cl₄Dy
вычислено, %: С 31.74; Н 2.93; N 1.85.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Термогравиметрические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 6000 в атмосфере азота, скорость нагрева 10°C/мин.

РСА. Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы отобраны из основной массы полученного вещества. РСА монокристаллов проведен на дифрактометрах Bruker Smart APEX II (для I–III, V и VI) и Bruker D8 Venture (для IV), оборудованных CCD-детектором и источником монокроматического излучения (MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) с использованием стандартных процедур [26]. Для всех структур введена полуэмпирическая поправка на поглощение [27]. В структурах I–IV наблюдается остаточная электронная плотность в ближайшем окружении атомов лантаноидов, что может быть обусловлено несовершенством коррекции поглощения и малыми размерами кристаллов игольчатой формой. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программ SHELX-2014/2015 [28] и Olex2 [29]. При решении структур использовались ограничения RIGU (в II для фрагмента O(4)–C(9)–C(10)–O(5) и ISOR (в II для атома O(8) и IV для атома O(7)). Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника", положение атома H при атоме O молекулы этанола в I–III и VI фиксировалось ограничением AFIX 43, положение атомов H в молекуле воды в V — AFIX 7. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [30]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры приведены в табл. 1.

Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений депонированы в Кембриджском банке структурных данных

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для соединений I–VI

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	VI
Брутто-формула	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₀ Cl ₆ Nd	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₀ Cl ₆ Sm	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₀ Cl ₆ Eu	C ₂₄ H ₁₇ O ₁₀ Cl ₆ Gd	C ₂₀ H ₂₂ NO ₁₁ Cl ₄ Dy
<i>M</i>	850.37	856.48	858.09	835.32	756.68
Размер кристалла, мм	0.1×0.01×0.01	0.12×0.01×0.01	0.4×0.05×0.05	0.25×0.08×0.02	0.3×0.01×0.01
<i>T</i> , К	150(2)	100(2)	100(2)	100	100
Пр. группа; <i>Z</i>	<i>P</i> 1; 2	<i>P</i> 1; 2	<i>P</i> 1; 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> ; 4	<i>C</i> 2/ <i>c</i> ; 4
<i>a</i> , Å	7.8856(6)	7.8287(9)	7.8044(7)	10.0979(10)	25.871(2)
<i>b</i> , Å	12.8511(9)	12.7987(15)	12.8035(9)	35.341(2)	10.8251(10)
<i>c</i> , Å	15.3511(14)	15.3489(18)	15.3632(12)	7.9104(6)	9.3742(8)
α , град	80.273(3)	80.250(4)	80.188(2)	90	90
β , град	77.621(3)	77.618(3)	77.613(3)	96.800(2)	98.339(3)
γ , град	87.484(3)	87.350(3)	87.271(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1497.6(2)	1480.4(3)	1477.4(2)	2803.1(4)	2597.6(4)
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.886	1.921	1.929	1.969	1.935
μ , мм ⁻¹	2.324	2.581	2.722	2.978	3.347
Область сбора данных по θ , град	1.94–26.73	2.29–28.28	2.29–28.28	2.03–33.14	2.91–30.51
Диапазоны <i>hkl</i> индексов	$-9 \leq h \leq 9$	$-10 \leq h \leq 9$	$-10 \leq h \leq 10$	$-16 \leq h \leq 18$	$-27 \leq h \leq 34$
	$-16 \leq k \leq 12$	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 14$	$-53 \leq k \leq 50$	$-9 \leq k \leq 15$
	$-19 \leq l \leq 16$	$-20 \leq l \leq 20$	$-20 \leq l \leq 19$	$-12 \leq l \leq 12$	$-11 \leq l \leq 13$
Число измеренных/независимых отражений	9783/6116	12015/7237	13683/7264	32330/10031	6999/3803
Число отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3986/389	5398/388	6616/389	8249/371	3335/171
<i>R</i> _{int}	0.0639	0.0610	0.0490	0.0590	0.0292
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5438/0.7461	0.5391/0.7461	0.4506/0.7466	0.3914/0.7465	0.5278/0.7465
<i>S</i>	1.083	1.032	1.051	1.094	1.038
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0690, 0.0896	0.0692, 0.1074	0.0474, 0.1255	0.0542, 0.1129	0.0290, 0.0559
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все значения)	0.1226, 0.1032	0.0996, 0.1177	0.0517, 0.1292	0.0717, 0.1198	0.0364, 0.0585
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, е/Å ³	-2.316/1.884	-3.358/3.035	-4.999/3.223	-5.798/2.650	-0.932/0.865

(CCDC № 2311578 (I), 2311579 (II), 2311580 (III), 2311581 (IV), 2311582 (VI); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Изоструктурность соединений V и IV определена на основании анализа параметров элементарной ячейки для монокристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме образцов I–III в диапазоне температур от 90 до 140°C происходит уменьшение массы на 4–5%, сопровождающееся эндотермическим эффектом на кривой ДСК. Это достаточно хорошо согласуется с потерей одной

молекулы этанола (теоретический расчет 5.4%). Соединения стабильны до температуры 185°C. Для комплексов IV и V потеря 3% массы происходит в диапазоне температур 120–155°C, что соответствует потере внутрисферной молекулы воды. Удаление молекулы этанола, входящей в состав комплекса VI, происходит в интервале температур 30–80°C. При более высокой температуре наблюдается медленная потеря массы, область термической стабильности вещества отсутствует.

В ИК-спектрах исследуемых карбоксилатов при координации аниона кислоты катионом лантаноида наблюдается смещение в низкочастот-

ную область полосы, которую можно приписать ассиметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона (область от 1594 до 1554 см^{-1}). Симметричные колебания карбоксилат-аниона проявляются в диапазоне 1477–1418 см^{-1} . При этом наблюдается расщепление на две полосы поглощения каждого из валентных колебаний. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}} - \nu_{\text{с}} = 130\text{--}170 \text{ см}^{-1}$ характерна для хелатирующей функции карбоксилат-аниона. Полосы поглощения валентных ассиметричных и маятниковых колебаний группировки Ag–O–C лежат в области 1287–1225 см^{-1} . Серию полос в области частот 1107–1034 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям группы Ag–O–C, а также к колебаниям связи хлор–углерод бензольного кольца (сильная полоса в диапазоне 1073–1078 см^{-1}). Многочисленные полосы поглощения в области 900–760 см^{-1} характерны для плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний связей углерод–водород бензольного кольца. Широкие полосы с максимумами поглощения в диапазоне 3425–3293 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связанной OH-группы молекул этанола и воды.

В ИК-спектре образца VI отсутствует очень сильная полоса поглощения в области 1400–

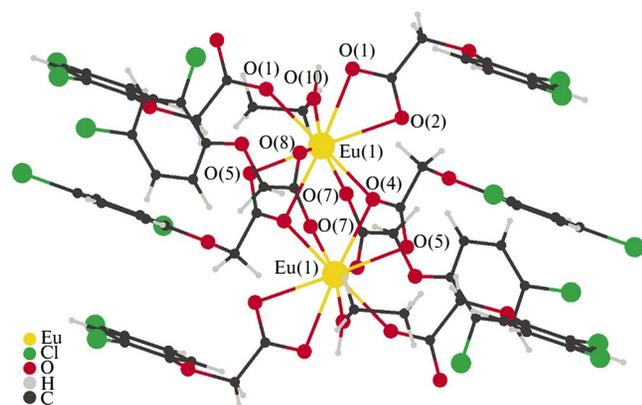


Рис. 1. Центросимметричный димерный фрагмент полимерной цепи в III (показаны разные способы координации карбоксилат-аниона).

1350 см^{-1} . При этом проявляются новые, не характерные для других соединений, полосы — 1507, 1273, 1027 и 793 см^{-1} , что свидетельствует в пользу координации нитрат-аниона катионом металла [31].

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов показали, что все соединения являются одномерными полимерами, которые можно разделить на три структурные группы. В первую входят изоструктурные координационные полимеры неодима, самария и европия. В каждом из них одномерный полимер состоит из димерных повторяющихся звеньев $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, соединенных друг с другом (рис. 1). Карбоксилатные лиганды демонстрируют два типа координации: мостиковый бидентатный и тридентатный хелатно-мостиковый. Таким образом, наблюдается отличие в способе координации одного карбоксилат-аниона по сравнению с аквакомплексом неодима с 2,4-дихлорфеноксиацетат-анионом [21], в котором он проявляет бидентатную функцию. Молекула этанола дополняет координационное число центрального атома до 9. Координационный полиэдр соответствует одношапочной тетрагональной антипризме. Основные длины связей в координационном полиэдре и расстояния между центральными атомами в I–VI приведены в табл. 2. Сокращение расстояния между катионами металлов связано с уменьшением радиуса иона в ряду лантаноидов.

В координационных полимерах гадолиния IV и тербия V девятое место занято молекулой воды (рис. 2). При сохранении тридентатной хелатно-мостиковой функции двух карбоксилат-анионов третий проявляет бидентатную функцию. Геометрия координационного полиэдра соответствует одношапочной тетрагональной антипризме. Несмотря на уменьшение радиусов ионов металлов, расстояние, между центральными атомами увеличивается. Это связано с заменой бидентатно-мостиковой на бидентатную функцию третьего лиганда.

Таблица 2. Основные длины связей, расстояния между центральными атомами (Å) в I–VI

Связь	I	II	III	IV	VI
Ln–O($\eta_1\mu$ -O ₂ CR)	2.413(5)–2.578(5)	2.392(5)–2.539(5)	2.386(3)–2.526(3)	2.374(4)–2.487(4)	
Ln–O($\eta_1\mu$ -O ₂ CR/ η_1 -O ₂ NO)				2.393(4), 2.464(4)	2.494(2)
Ln–O(μ -O ₂ CR)	2.393(4), 2.567(5)	2.357(5), 2.553(5)	2.347(3), 2.527(3)		2.254(2), 2.3490(18)
Ln–O(C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O)	2.481(5)/-	2.443(5)/-	2.433(3)/-	-/2.438(5)	2.3882(19)/-
Ln...Ln	4.0419(10), 4.1811(10)	4.0113(9), 4.1522(9)	3.9996(5), 4.1425(5)	4.064(4)	4.8905(6)

Соединение диспрозия VI кардинально отличается составом от вышеописанных. Координационный полиэдр центрального атома имеет геометрию квадратной антипризмы с координационным числом центрального атома, равным 8 (рис. 3). Два карбоксилат-аниона выполняют бидентатно-мостиковую функцию, нитрат-анион координирован бидентатно. Два остальных места в координационном полиэдре заняты молекулами этанола. Все это приводит к увеличению расстояния между катионами диспрозия до 4.890 Å.

Координационный полимер имеет линейное зигзагообразное строение.

Отличительной особенностью кристаллической структуры исследуемых соединений является наличие внутрицепочных π ... π -взаимодействий (стэкинг) в I–III и межцепочечных π ... π -контактов во всех соединениях, приводящих к формированию слоистой (для I–IV) или трехмерной (для VI) супрамолекулярной структуры (рис. 4–6). Параметры стэкинг-взаи-

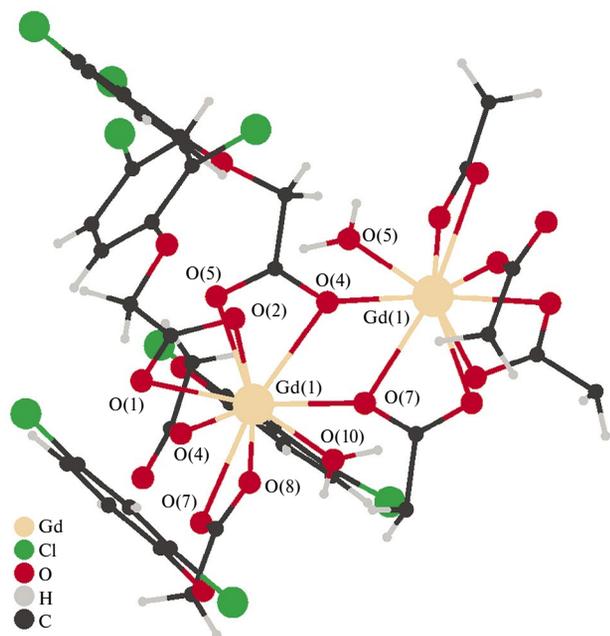


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи в IV (показаны разные способы координации карбоксилат-аниона).

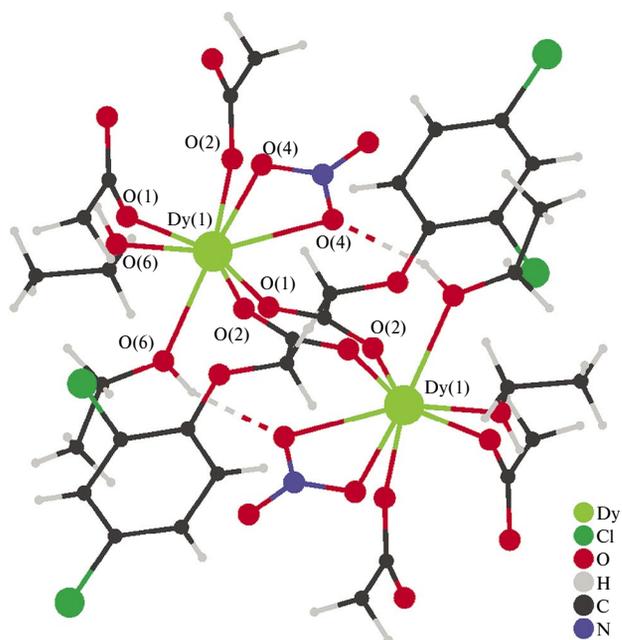


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи в VI.

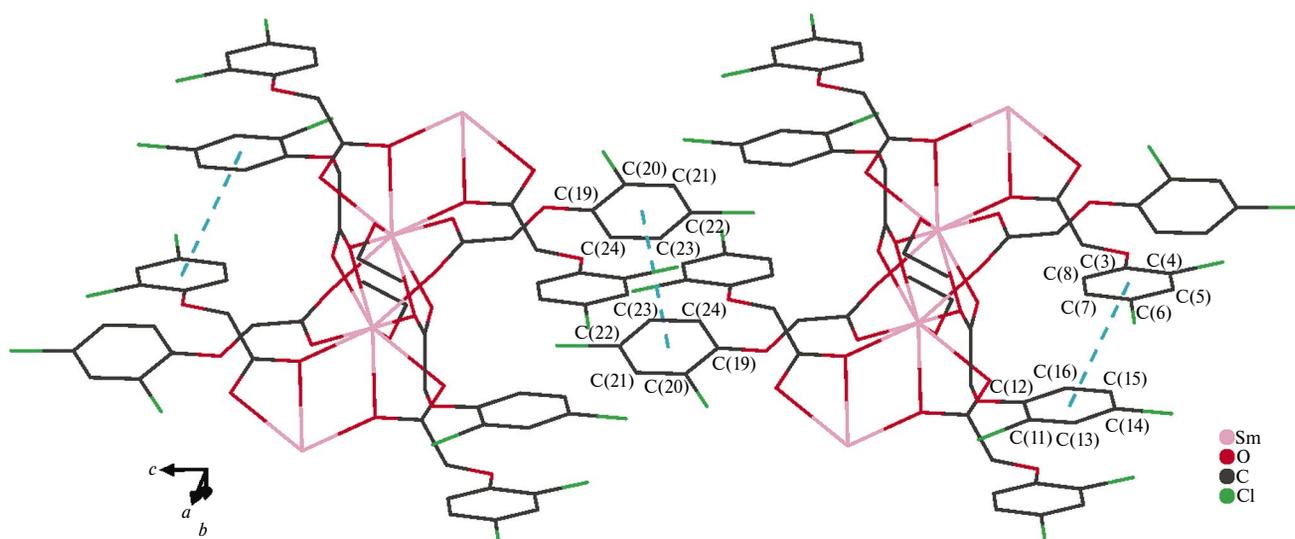


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки II (пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных π ... π -взаимодействиями).

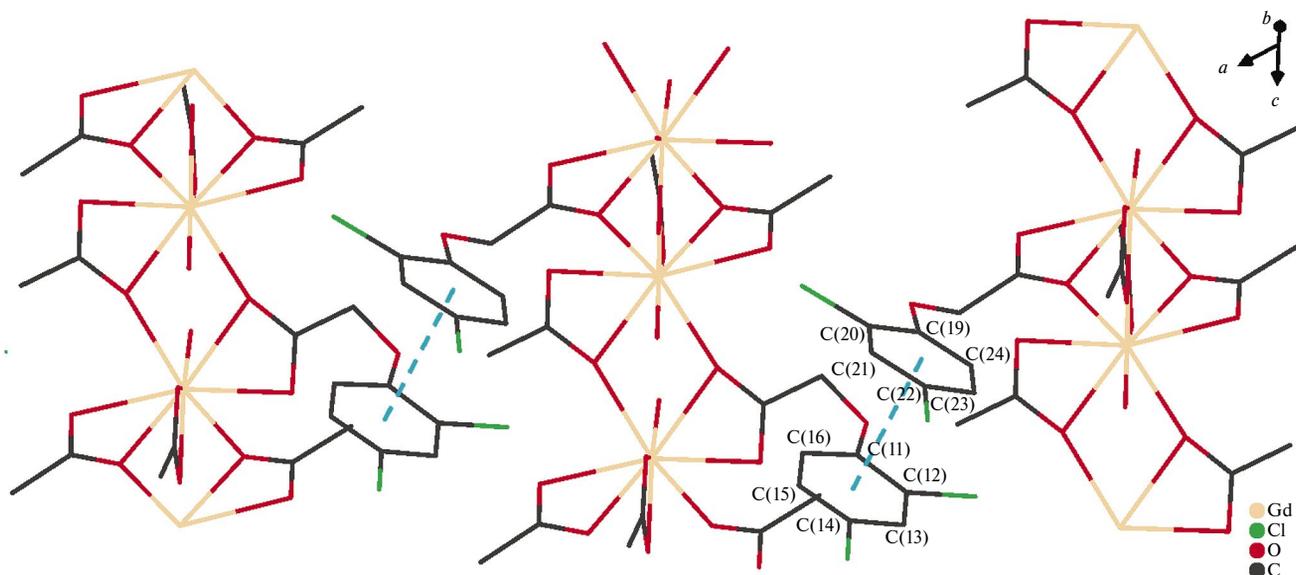


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки IV (пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных π...π-взаимодействиями).

модействий приведены в табл. 3. Дополнительно кристаллическая структура соединений обусловлена контактами С–Cl...л для I–III и С–Н...л для VI (табл. 4) и Н-связями О–Н...О для всех, С–Н...О для I–III и IV и С–Н...Cl для I–III (табл. 5).

Таблица 3. Параметры π...π-взаимодействий в кристаллических структурах I–VI (Cg_i — центроид фенильного цикла; Cg –Perp — кратчайшее расстояние от Cg_i до j -плоскости соседнего цикла, α — угол между вектором Cg_i – Cg_j и нормалью к j -плоскости, сдвиг — расстояние между Cg_i и перпендикулярной проекцией Cg_j на i -плоскость)

Взаимодействие Cg_i ... Cg_j (элемент симметрии)	Cg_i ... Cg_j , Å	Cg –Perp, Å	α , град	Сдвиг, Å
I				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C11-C16)$ (1–x, 1–y, 1–z)	3.893(5)	3.376(4)	3.5(4)	1.804
$Cg(C19-C24)$... $Cg(19-C24)$ (1–x, 1–y, –z)	3.905(5)	3.621(4)	0	1.463
II				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C11-C16)$ (1–x, 1–y, 1–z)	3.874(5)	3.355(3)	3.7(4)	1.760
$Cg(C19-C24)$... $Cg(19-C24)$ (1–x, 1–y, 2–z)	3.899(5)	3.599(3)	0	1.499
III				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C11-C16)$ (1–x, 1–y, 1–z)	3.865(3)	3.347(2)	3.6(2)	1.766
$Cg(C19-C24)$... $Cg(19-C24)$ (1–x, 1–y, 2–z)	3.898(3)	3.600(2)	0	1.496
IV				
$Cg(C11-C16)$... $Cg(C19-C24)$ (–1+x, y, 1+z)	3.631(9)	3.571(2)	8.0(3)	0.236
VI				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C3-C8)$ (1/2–x, 3/2–y, 1–z)	3.7152(16)	3.3628(11)	0.02(13)	1.579

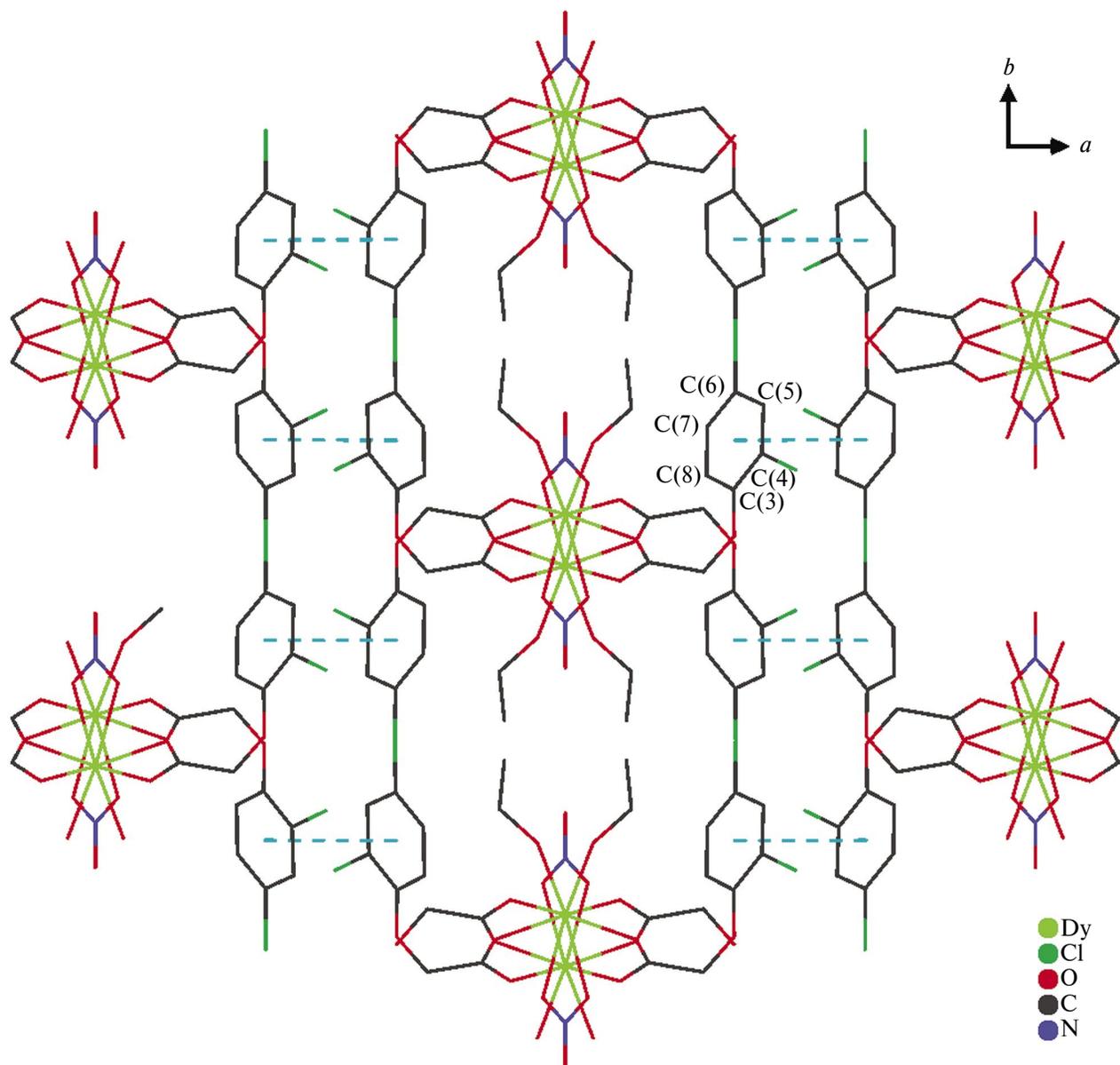


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки VI (пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных π...π-взаимодействиями).

Таким образом, показано, что взаимодействие нитратов неодима(III), самария(III), европия(III), гадолиния(III), тербия(III) и диспрозия(III) с натриевой солью дихлорфеноксиуксусной кислоты (HL) в этаноле в одинаковых условиях приводит к кристаллизации 1D-полимеров, состав и строение которых определяется радиусом иона металла: $[\text{LnL}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$) и $[\text{DyL}_2(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. На исследованной серии соединений показано, как уменьшение радиуса иона металла от неодима(III) к диспрозию(III) определяет изменение

его координационного окружения в результате конкуренции анионов и нейтральных молекул. Сначала две молекулы этанола в I–III замещаются на две меньшие по размеру молекулы воды в IV и V, и при переходе к IV молекулы этанола опять же находятся в координационной сфере металла в результате замещения одного из карбоксилат-анионов на нитрат-анион, способствующего стерической доступности координационных позиций при атоме диспрозия.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 4. Параметры Y–X...л-взаимодействий в кристаллической упаковке I–VI (Cg_i — центроид фенильного цикла; X/Y...Cg — расстояние от центроида до атома, X–Perp — кратчайшее расстояния от атома X до плоскости цикла, γ — угол между вектором Cg_i –X и нормалью к i -плоскости, Y–X...Cg — угол)

Взаимодействие	X...Cg, Å	X–Perp, Å	γ , град	Y–X...Cg, град	Y...Cg, Å
I					
C–C12...Cg(C11–C16) (2–x, 1–y, 1–z)	3.718(4)	3.479	20.67	77.6(3)	3.752(9)
C–C14...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	3.757(4)	3.338	25.59	68.3(3)	3.507(10)
C–C14...Cg(C19–C24) (x, 1+y, z)	3.543(4)	3.499	9.07	113.2(3)	4.523(11)
II					
C–C12...Cg(C11–C16) (–x, 1–y, 1–z)	3.728(4)	3.479	21.05	76.7(3)	3.736(10)
C–C14...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	3.765(4)	3.362	26.76	67.4(3)	3.489(10)
C–C14...Cg(C19–C24) (x, –1+y, z)	3.514(4)	3.470	9.05	113.7(3)	4.513(10)
III					
C–C12...Cg(C11–C16) (–x, 1–y, 1–z)	3.742(2)	3.486	21.28	76.09(17)	3.730(5)
C–C14...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	3.770(2)	3.364	26.84	67.23(17)	3.488(5)
C–C14...Cg(C19–C24) (x, –1+y, z)	3.515(2)	3.468	9.33	112.78(18)	4.489(5)
IV					
C9–H...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	2.68	2.67	6.30	147	3.556(3)

Таблица 5. Параметры H-связей в кристаллах I–VI

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H–A, град
	D–Y	D...A	H...A	
I				
O(10)–H(10)...O(8) (1+x, y, z)	0.95	1.89	2.824(7)	166
C(2)–H(2B)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.99	2.49	3.356(9)	147
C(16)–H(16)...Cl(6) (1–x, 1–y, –z)	0.95	2.83	3.691(9)	152
C(18)–H(18A)...Cl(6) (1–x, 1–y, –z)	0.99	2.81	3.608(8)	138
C(25)–H(25B)...O(7)	0.99	2.59	3.260(10)	125
C(26)–H(26B)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.98	2.43	3.231(11)	139
II				
O(10)–H(10)...O(8) (–1+x, y, z)	0.95	1.90	2.845(7)	171
C(2)–H(2A)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.99	2.48	3.350(10)	146
C(16)–H(16)...Cl(6) (1–x, 1–y, 2–z)	0.95	2.80	3.664(9)	152
C18–H18B...Cl6 (1–x, 1–y, 2–z)	0.99	2.80	3.599(8)	138
C(25)–H(25A)...O(7)	0.99	2.55	3.207(10)	124
C(26)–H(26B)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.98	2.40	3.203(11)	139
III				
O(10)–H(10)...O(8) (–1+x, y, z)	0.95	1.89	2.829(4)	169
C(2)–H(2A)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.99	2.46	3.327(5)	146
C(16)–H(16)...Cl(6) (1–x, 1–y, 2–z)	0.95	2.81	3.660(5)	150
C(18)–H(18B)...Cl(6) (1–x, 1–y, 2–z)	0.99	2.81	3.602(4)	137
C(25)–H(25A)...O(7)	0.99	2.56	3.207(6)	123
C(26)–H(26A)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.98	2.38	3.192(6)	139
IV				
O(10)–H(10A)...O(2) (x, 1/2–y, –1/2+z)	0.89	1.95	2.705(8)	142
O(10)–H(10B)...O(1) (x, 1/2–y, 1/2+z)	0.89	2.40	3.180(9)	147
C(10)–H(10C)...O(5) (x, 1/2–y, 1/2+z)	0.97	2.59	3.001(8)	106
C(18)–H(18A)...O(8) (x, 1/2–y, –1/2+z)	0.97	2.57	3.050(9)	111
VI				
O(6)–H(6)...O(4) (x, 1–y, –1/2+z)	0.84	2.04	2.844(3)	159

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за пользование рентгеновскими дифрактометрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hou S.L., Dong J., Tang M.H. et al. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 5455.
- Wen G.X., Wu Y.P., Dong W.W. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 10114.
- Yan W., Wang L., Yangxiao K. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 4518.
- Wei J.H., Yi J.W., Han M.L. et al. // *Chem. Asian J.* 2020. V. 14. P. 3694.
- Zeng M.H., Yin Z., Tan Y.X. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 4680.
- Zhou L.J., Deng W.H., Wang Y.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 6271.
- Kim T.H., White A.R., Sirdarta J.P. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 33102.
- Chen D., Xu W., Zhou Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 738.
- Fan Y., Guo X., Zhang Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 31863.
- Ji W.-Q., Zhang Q.-H., Wang C.-F. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 11700.
- Shang M., Li C., Lin J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1372.
- Zhao D., Rao X., Yu J. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 11193.
- Andres J., Hersch R.D., Moser J.-E. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 5029.
- De Bastiani M., Saidaminov M., Dursun I. et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29, P. 3367.
- Lin J., Lai M., Dou L. et al. // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 261.
- Kang X.M., Hu H.S., Wu Z.L. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 16610.
- D'Andrade B.W., Forrest S.R. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 1585.
- Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 92. P. 29.
- Smith G., Kennard C.H.L., White A.H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1976. № 7. P. 791.
- Dendrinou-Samara C., Drosou D., Iordanidis L. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2002. V. 92. P. 156.
- Guo J., Liang W.J., Song W.D. // *Acta Crystallogr. E.* 2007. V. 63. P. 1595.
- Shi S.M., Chen Z.F., Liu L. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. P. 2725.
- Ma D., Qin L., Zhao H. et al. // *Synthetic Metals.* 2012. V. 162. P. 2282.
- Ma D., Lu K., Guo H. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1021. P. 179.
- Gusev A.N., Konnik O.V., Shul'gin V.F. et al. // *Polyhedron.* 2023. 116749.
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 1907.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 42. P. 339.
- Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 1291.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 183.

Crystal Structure of Lanthanide Salts with 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid

M. A. Kiskin ^a, O. V. Konnik ^b, V. F. Shul'gin ^{b,*}, and A. N. Gusev ^b

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

^b Vernadsky Crimea Federal University, Simferopol, Crimea, Russia

*e-mail: shuvic@gmail.com

Compounds of three types, [LnL₃(C₂H₃OH)] (Ln = Nd (I), Sm (II), Eu (III)), [LnL₅(H₂O)] (Ln = Gd (IV), Tb (V)), and [DyL₂(NO₃)(C₂H₃OH)₂] (VI), were obtained by reactions of lanthanide nitrate with NaL (L⁻ = 2,4-dichlorophenoxyacetate anion) in ethanol. The composition and structure of complexes I–VI were investigated by elemental and thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, and X-ray diffraction (nos. 2311578 (I), 2311579 (II), 2311580 (III), 2311581 (IV), 2311582 (VI)). All compounds have a one-dimensional polymer structure in which metal atoms are connected by bridging carboxylate groups. The π–π interactions and intermolecular contacts between the chains give rise to a three-dimensional supramolecular structure.

Keywords: carboxylates, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, lanthanides, noncovalent interactions, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

1. Hou S.L., Dong J., Tang M.H. et al. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 5455.
2. Wen G.X., Wu Y.P., Dong W.W. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 10114.
3. Yan W., Wang L., Yangxiao K. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 4518.
4. Wei J.H., Yi J.W., Han M.L. et al. // *Chem. Asian J.* 2020. V. 14. P. 3694.
5. Zeng M.H., Yin Z., Tan Y.X. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 4680.
6. Zhou L.J., Deng W.H., Wang Y.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 6271.
7. Kim T.H., White A.R., Sirdarta J.P. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 33102.
8. Chen D., Xu W., Zhou Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 738.
9. Fan Y., Guo X., Zhang Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 31863.
10. Ji W.-Q., Zhang Q.-H., Wang C.-F. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 11700.
11. Shang M., Li C., Lin J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1372.
12. Zhao D., Rao X., Yu J. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 11193.
13. Andres J., Hersch R.D., Moser J.-E. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 5029.
14. De Bastiani M., Saidaminov M., Dursun I. et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29, P. 3367.
15. Lin J., Lai M., Dou L. et al. // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 261.
16. Kang X.M., Hu H.S., Wu Z.L. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 16610.
17. D'Andrade B.W., Forrest S.R. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 1585.
18. Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 92. P. 29.
19. Smith G., Kennard C.H.L., White A.H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1976. № 7. P. 791.
20. Dendrinou-Samara C., Drosou D., Iordanidis L. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2002. V. 92. P. 156.
21. Guo J., Liang W.J., Song W.D. // *Acta Crystallogr. E.* 2007. V. 63. P. 1595.
22. Shi S.M., Chen Z.F., Liu L. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. P. 2725.
23. Ma D., Qin L., Zhao H. et al. // *Synthetic Metals.* 2012. V. 162. P. 2282.
24. Ma D., Lu K., Guo H. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1021. P. 179.
25. Gusev A.N., Konnik O.V., Shul'gin V.F. et al. // *Polyhedron.* 2023. 116749.
26. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
27. Krause L., Herbst-Irmer R., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 1907.
28. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 42. P. 339.
30. Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 1291.
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 183.

УДК 546.742; 547.442; 548.737

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

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

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

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

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

⁴Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

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

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

DOI: 10.31857/S0132344X24080045, EDN: MREYTE

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

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

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

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

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

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

шенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

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

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

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

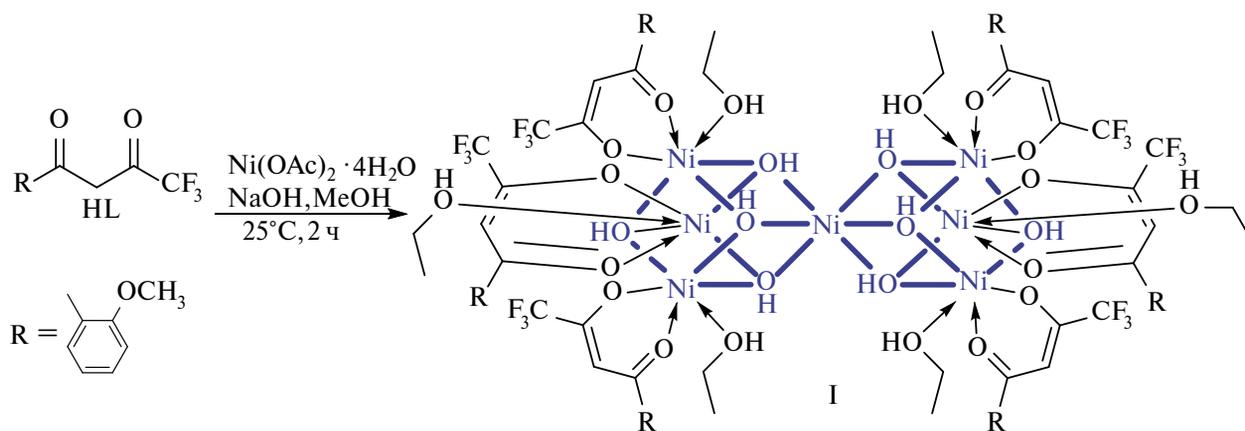


Схема 1.

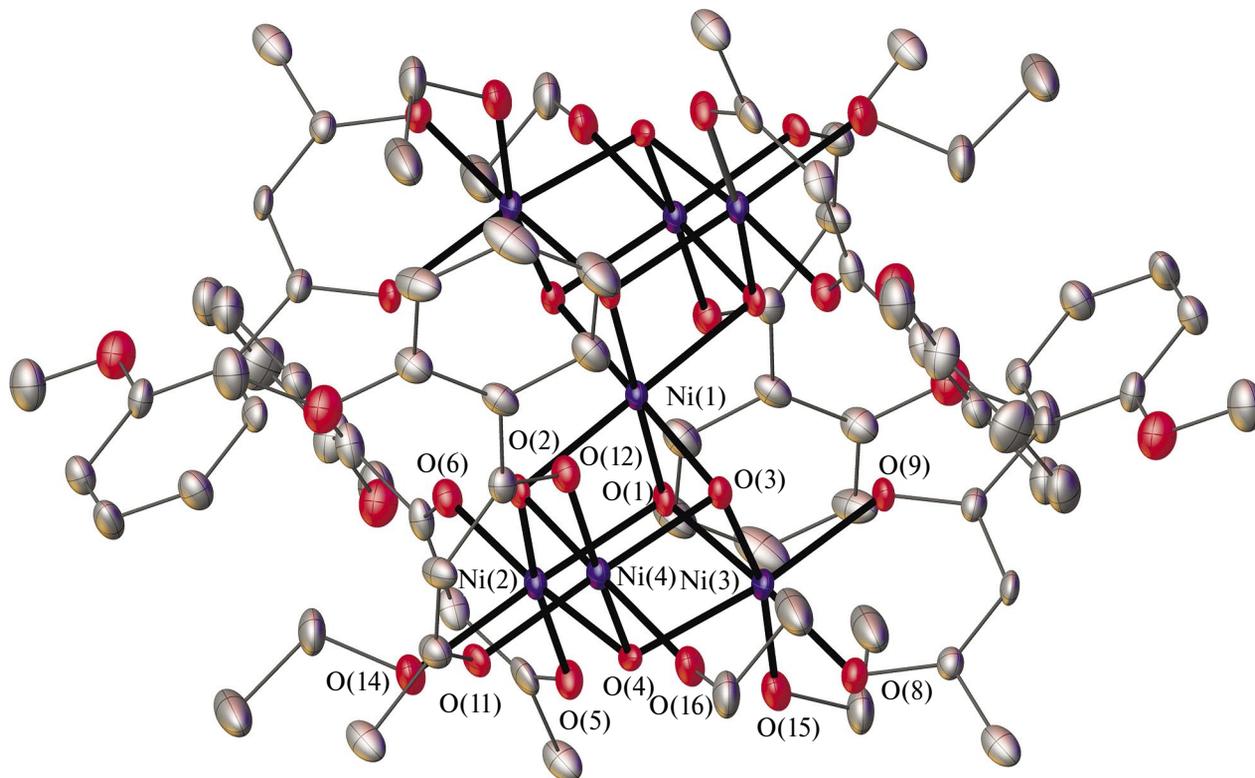


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I в тепловых эллипсоидах 30%-ной вероятности. Атомы водорода и сольватная молекула воды не изображены. Для разупорядоченных групп приведены только мажорные компоненты.

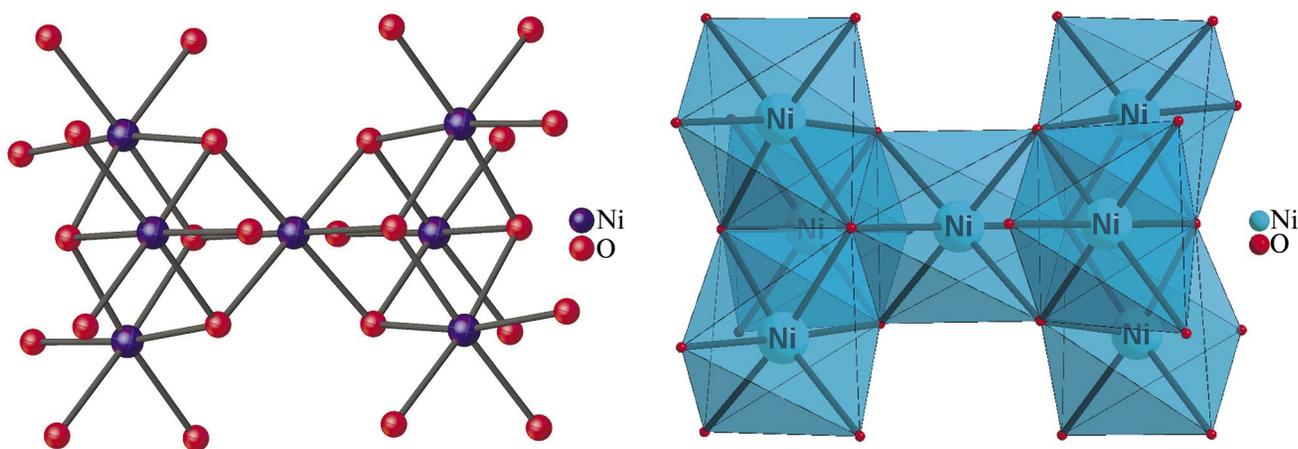


Рис. 2. Строение неорганического ядра и координационного полиэдра комплекса I по данным РСА.

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

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

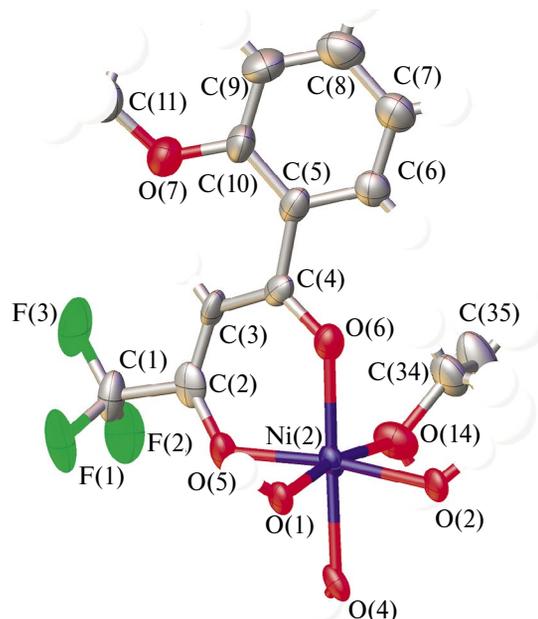


Рис. 3. Координационное окружение периферического металлоцентра в комплексе I по данным РСА.

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

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

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

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

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

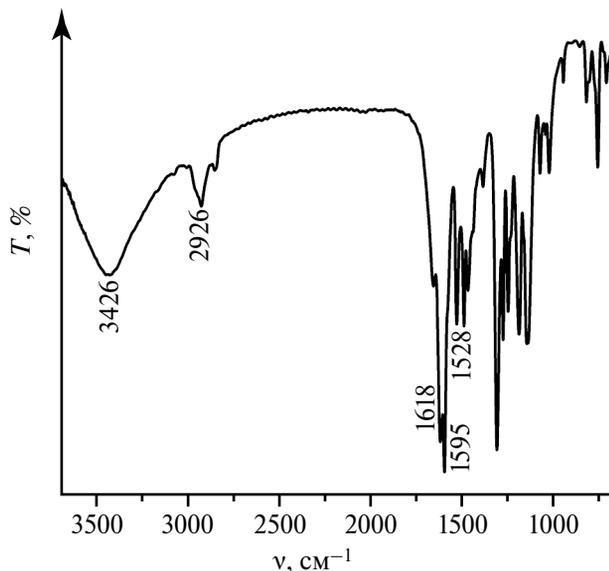


Рис. 4. ИК-Фурье спектр комплекса I.

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

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

The first homometal dicubane nickel(II) complex based on unsymmetrically substituted 1,3-diketone (1,1,1-trifluoro-4-(2-methoxyphenyl)butan-2,4-dione) was synthesized and studied by X-ray diffraction using synchrotron radiation (CCDC no. 861889). In the crystal of the complex, nickel atoms are joined into tetrahedra sharing a common vertex with Ni...Ni distances of 3.026–3.127 Å; the geometry is completed to a distorted dicubane by μ_3 -bridging oxygen atoms of the hydroxyl groups. The coordination environment of each metal center is a distorted octahedron, the ligand is deprotonated and performs a bidentate function, forming six-membered chelate rings.

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

REFERENCES

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

УДК 546.772; 543.429.23; 535.372

МЕТИЛСУЛЬФАТНЫЙ КОМПЛЕКС $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛАБИЛЬНОСТЬ ЛИГАНДОВ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ

© 2024 г. М. А. Михайлов^{1,*}, Т. С. Сухих¹, Д. Г. Шевень¹, А. С. Березин¹,
М. Н. Соколов^{1,2}, Н. Б. Компаньков¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 03.03.2024 г.

Принята к публикации 06.03.2024 г.

При взаимодействии $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ с диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ получен новый метилсульфатный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ (I). По данным РСА, атомы молибдена координированы монодентатными метилсульфатными лигандами. В растворе ДМСО комплекс претерпевает сольволиз, сопровождающийся полным замещением метилсульфатных лигандов на молекулы растворителя. Порошковый образец кластерного комплекса I люминесцирует (фосфоресценция) с максимумом эмиссии при длине волны 620 нм (77 К). Повышение температуры до 300 К приводит к смещению максимума эмиссии до 650 нм и уменьшению интегральной интенсивности в 1.6 раза.

Ключевые слова: кластеры, молибден, метилсульфат, кристаллическая структура, люминесцентные свойства, сольволиз

DOI: 10.31857/S0132344X24080057, EDN: MQZBSP

Октаэдрические иодидные кластеры молибдена и вольфрама $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ представляют собой новый класс материалов, обладающих сильной эмиссией. При возбуждении светом с длиной волн в ближнем ультрафиолетовом и видимом (до ~470 нм) диапазонах $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ переходят в долгоживущие триплетные состояния с последующим испусканием красной фосфоресценции и переходом в основное (синглетное) состояние [1–5]. Она деактивируется в присутствии молекулярного кислорода за счет образования синглетного кислорода с высоким выходом. Благодаря способности к фотогенерации синглетного кислорода кластеры $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ и материалы на их основе обладают фотоиндуцируемой цитотоксичностью и бактерицидным действием. К настоящему времени разработаны универсальные методики, позволяющие получить соединения с заданным составом и свойствами в зависимости от лиганда L [1, 6]. Высокие квантовые выходы и большие времена эмиссии являются общим свойством кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ с концевыми лигандами — ани-

онами сильных оксокислот L, таких как сульфаты (PhSO_3^- , $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) [7], фосфинаты (R_2PO_2^-) [8, 9], фторированные карбоксилаты (R_fCOO^-) [10, 11] и нитрат (NO_3^-) [12]. Можно было ожидать проявления аналогичного эффекта при координации метилсульфата ($\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$), поскольку pK_a метилсерной кислоты $\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ (–3.4...–3.6) лежит посередине между значениями pK_a для $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (–5.1...–5.9) и для ароматических сульфокислот PhSO_3H (–2.8) и $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (–2.7) [13]. Следует отметить, что алкил и арилсерные кислоты крайне редко используются в качестве лигандов, поскольку их анионы рассматриваются как слабо координирующие. Например, легкодоступный этилсульфат 1-этил-3-метилимидазолия рассматривается как самая дешевая ионная жидкость с некоординирующим анионом [14]. В настоящее время известно небольшое число комплексов с метил- и этилсульфатными лигандами, в которых алкилсульфат играет роль координированного противоиона в гетеролептических катионных комплексах с нейтральными лиган-

дами [15–24]. Примеры координации металлоцентров исключительно алкилсульфатами неизвестны.

В настоящей работе мы сообщаем о первом комплексе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$, содержащем исключительно алкилсульфатные терминальные лиганды, который был получен при обработке κ^1 -С-метилпропионатного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ диметилсульфатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ синтезировали по опубликованной методике [25]. Органические растворители очищали по стандартным процедурам. ИК-спектры записывали на спектрометре SCIMITAR FTS 2000 ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на CHNS-анализаторе Euro EA 3000. Спектры протонного магнитного резонанса записывали на спектрометре ЯМР 500 МГц, Bruker Avance 500 plus. Масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе — масс-спектрометре (LC-MS) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс $350\text{--}3000$ а.е.м. как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Осушителем служил поток газообразного азота, температура 350°C , скорость потока 7 л/мин; давление на распылителе (азот) 60 фунтов на кв. дюйм; напряжение на капилляре 4000 В. С целью сохранить слабо связанные формы в масс-спектрах напряжение на фрагменторе было нулевым во всех экспериментах. Раствор исследуемого соединения (5 мкл) в дейтерированном ацетонитриле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ г/мл вводили в подвижную фазу (ацетонитрил «ос.ч.») со скоростью потока 0.4 мл/мин, распыляли и ионизировали. Экспериментальные пики сравнивали с расчетными, в том числе и по изотопному распределению. Для расчетов использовали программу Molecular Weight Calculator by Matthew Monroe.

Корректированные спектры люминесценции записывали на спектрометре Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon, оборудованным охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с ФЭУ R2658; двумя двойными монохроматорами по схеме Черни–Тернера; ксеноновой лампой непрерывного действия (450 Вт) и импульсной ксеноновой лампой (50 Вт). Квантовый выход

люминесценции записывался в аэрированных условиях с помощью приставки Quanta-ф. Температурные зависимости были получены с помощью приставки Optistat-DN.

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ (I). К порошку $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ (0.20 г, 0.077 ммоль), помещенному в стеклянную виалу с завинчивающейся пластмассовой крышкой, добавляли 10 мл $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и помещали магнитный перемешивающий элемент. Реакционную смесь в закрытой виале перемешивали 3 сут на магнитной мешалке с подогревом при 100°C , обернув виалу алюминиевой фольгой для предотвращения теплопотери. Помутневший реакционный раствор центрифугировали, переливали в коническую колбу, продукт высадили добавлением диэтилового эфира с последующим выдерживанием смеси в морозильной камере. Раствор декантировали с образовавшегося масла, которое растворяли в 7 мл ацетонитрила. Из полученного раствора диэтиловым эфиром высадили I в виде оранжевого поликристаллического порошка. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали эфиром и высушивали на фильтре. Выход 130 мг (61%).

ИК-спектр (KBr; ν , см^{-1}): 2963 ср, 2876 ср, 1472 ср, 1462 ср, 1383 сл, 1317 пл. с, 1304 с, 1182 пл. с, 1169 с, 1026 с, 976 с, 928 пл. ср, 878 ср, 831 сл, 777 с, 735 пл. ср, 617 ср, 584 ср, 542 ср, 436 ср. Электроспрей-масс-спектр (CH_3CN , m/z): пики максимальной интенсивности в найденных изотопных распределениях при 1129.7 и 2500.9; рассчитанные положения максимумов 1129.8 (для $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$) и 2500.8 (для $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]\}^-$). Спектр ПМР (ДМСО- d_6 ; δ , м.д., нормировано на 24 протона CH_3 -групп Bu_4N^+): 3.62 (с., 18 H, CH_3 -группы метилсульфата).

Найдено, %: C 16.4; H 3.3; N 1.02; S 6.8.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_{24}\text{S}_6\text{I}_8\text{Mo}_6$ вычислено, %: C 16.6; H 3.3; N 1.02; S 6.9.

Монокристаллы, пригодные для PCA, получены диффузией паров диэтилового эфира в растворе комплекса в дихлорметане.

PCA монокристалла I проведен в ЦКП ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{CuK}\alpha$ (излучение $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$), фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллическая структура решена с помощью SHELXT [26] и уточнена с помощью программ SHELXL [27]

с графическим интерфейсом OLEX2 [28]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и уточнены в модели «наездника». Основные межатомные расстояния в структуре I приведены в табл. 1.

Кристаллографические характеристики, детали уточнения структуры $C_{38}H_{90}N_2O_{24}S_6I_8Mo_6$ ($M = 2742.31$ г/моль): пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 11.8067(6)$, $b = 13.0653(6)$, $c = 13.9005(7)$ Å, $\alpha = 106.648(2)^\circ$, $\beta = 109.815(2)^\circ$, $\gamma = 97.882(2)^\circ$, $V = 1866.34(16)$ Å³, $Z = 1$, $T = 150(2)$ К, $\mu(MoK\alpha) = 4.519$ мм⁻¹, $\rho(\text{выч.}) = 2.440$ г/см³, измерено 22490 рефлексов ($4.374^\circ \leq 2\theta \leq 54.264^\circ$), 8191 уникальных ($R_{\text{int}} = 0.0337$, $R_\sigma = 0.0409$). $R_1 = 0.0334$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0766$ (все данные), $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 1.49/-0.96$ e/Å³.

Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2312454; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе предпринята попытка алкилирования κ^1 -С-метилпропионатного комплекса $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]$ диметилсульфатом. Предполагалось, что алкилированию подвергнется карбонильный атом кислорода лиганда с образованием винилиденового лиганда: $C=C=C(OCH_3)_2$. Конечным продуктом оказался, однако, метилсульфатный комплекс $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(O_3SOCH_3)_6]$ (I). Его образование можно объяснить, если предположить алкилирование метилпропионатного лиганда по атому углерода с образованием более стабильного продукта — $CH_3C\equiv C-C(O)OCH_3$, который покидает координационную сферу. Образующийся в результате переноса метильной группы от диметилсульфата метилсульфатный анион $CH_3OSO_3^-$ координируется монодентатно по κ^1 -O-типу к кластерному ядру. Примечательно, что в мягких условиях (CH_2Cl_2 , нитробензол, $(CH_3)_2SO_4$, комнатная температура) реакция метилирования не проходит, в масс-спектре (в отрицательной области значений m/z) продукта фиксируются

Таблица 1. Длины связей Mo–Mo, Mo–I и Mo–O в структуре I*

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Mo(1)–Mo(2)	2.6613(6)	I(2) ¹ –Mo(2) ¹	2.7716(5)
Mo(1) ¹ –Mo(2) ¹	2.6613(6)	I(2)–Mo(3)	2.7773(5)
Mo(1)–Mo(3)	2.6509(6)	I(2) ¹ –Mo(3) ¹	2.7773(5)
Mo(1) ¹ –Mo(3) ¹	2.6509(6)	I(3)–Mo(1)	2.7807(5)
Mo(1)–Mo(2) ¹	2.6558(6)	I(3) ¹ –Mo(1) ¹	2.7807(5)
Mo(1) ¹ –Mo(2)	2.6558(6)	I(3)–Mo(2)	2.7716(5)
Mo(1)–Mo(3) ¹	2.6542(6)	I(3) ¹ –Mo(2) ¹	2.7716(5)
Mo(1) ¹ –Mo(3)	2.6542(6)	I(3)–Mo(3) ¹	2.7788(6)
Mo(2)–Mo(3)	2.6630(6)	I(3) ¹ –Mo(3)	2.7788(6)
Mo(2) ¹ –Mo(3) ¹	2.6630(6)	I(4)–Mo(1)	2.7796(5)
Mo(2)–Mo(3) ¹	2.6622(6)	I(4) ¹ –Mo(1) ¹	2.7796(5)
Mo(2) ¹ –Mo(3)	2.6622(6)	I(4)–Mo(2) ¹	2.7863(5)
I(1)–Mo(1)	2.7806(5)	I(4) ¹ –Mo(2)	2.7863(5)
I(1) ¹ –Mo(1) ¹	2.7806(5)	I(4)–Mo(3)	2.7825(5)
I(1)–Mo(2)	2.7638(5)	I(4) ¹ –Mo(3) ¹	2.7825(5)
I(1) ¹ –Mo(2) ¹	2.7638(5)	Mo(1)–O(1)	2.126(4)
I(1)–Mo(3)	2.7565(6)	Mo(1) ¹ –O(1) ¹	2.126(4)
I(1) ¹ –Mo(3) ¹	2.7565(6)	Mo(2)–O(9)	2.157(3)
I(2)–Mo(1) ¹	2.7724(5)	Mo(2) ¹ –O(9) ¹	2.157(3)
I(2) ¹ –Mo(1)	2.7724(5)	Mo(3)–O(5)	2.140(3)
I(2)–Mo(2)	2.7716(5)	Mo(3) ¹ –O(5) ¹	2.140(3)

* Коды симметрии: ¹1 – x, 1 – y, 1 – z.

сигналы от исходного метилпропионатного комплекса $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]^{2-}$. Если проводить реакцию метилирования при повышенной температуре (90°C и выше) в нитробензоле, то даже при 48-кратном мольном избытке $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ на моль $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ реакция не протекает до конца. Поэтому наилучшим способом проведения реакции является использование $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ одновременно в качестве раствора и реагента, что гарантирует смещение равновесия реакции вправо с образованием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ как единственного продукта.

Насколько нам известно, кластерный комплекс $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$ – первый пример алкилсульфатного комплекса, в котором данный тип лигандов занимает все терминальные позиции. В недавней работе [29] было показано, что попытка получить соответствующий винилиденный комплекс метилированием фенилацетиленидного лиганда в $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})](\text{SbF}_6)$ метилтрифлатом также привела к элиминированию алкинильного лиганда, а конечным продуктом оказался метилсульфатный комплекс $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{O}_3\text{SOCH}_3)](\text{SbF}_6)$.

Целевое соединение I в виде порошка получают высаживанием из реакционного раствора в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ добавлением к нему диэтилового эфи-

ра, при необходимости вещество можно повторно высадить из CH_2Cl_2 также добавлением Et_2O .

Фрагмент кристаллической решетки показаны на рис. 1а. В кристалле I отсутствуют сольватные молекулы и специфические взаимодействия между частицами, пространство равномерно заполнено электростатически взаимодействующими кластерными анионами и тетрабутиламмонийными катионами. Каждый атом молибдена монодентатно координирован шестью лигандами через атом кислорода метилсульфатного лиганда, что является типичным способом координации лигандов в комплексах вида $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{X} = \text{галоген}$), независимо от количества и типа донорных атомов лигандов. Среднее расстояние $\text{Mo}-\text{O}$ в I составляет 2.14 \AA , что сопоставимо со средними расстояниями $\text{Mo}-\text{O}$ (2.13 \AA) в тозилатном комплексе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [30] со средними расстояниями $\text{Mo}-\text{O}$ (2.11 \AA) в сольватах тозилатных хлоридных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [31] и со средними расстояниями $\text{Mo}-\text{O}$ (2.17 \AA) в трифлатном комплексе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SCF}_3)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [4]. Расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$, $\text{Mo}-\text{I}$ в комплексе I приведены в табл. 1 и являются характерными расстояниями для кластерных ядер типа $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ [30, 32, 33] (рис. 1б).

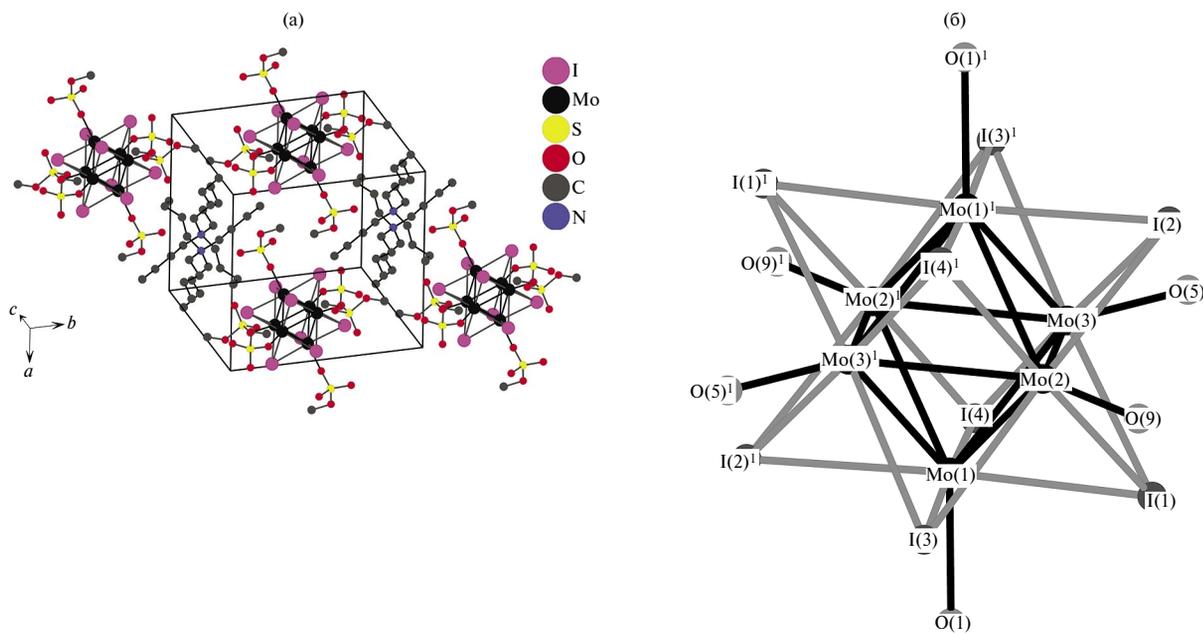


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры кластерного комплекса I, атомы водорода не показаны (а); фрагмент кластерного аниона I, в скобках указаны кристаллографически эквивалентные атомы Mo, I, O, верхний индекс над скобками обозначает соответствующий центрально симметричный атом (б).

Известно, что такие лиганды, как трифлат CF_3SO_3^- , и тозилат (*para*-толуолсульфонат, Pts) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ являются лабильными, поэтому следовало ожидать схожую лабильность и для метилсульфатных лигандов в растворах комплекса I по отношению к донорным растворителям. В ацетонитриле не происходит немедленного замещения метилсульфатных лигандов, в электроспрей-масс-спектре в области отрицательных значений m/z ацетонитрильного раствора I наблюдаются сигналы (с максимумами в изотопных распределениях при 1129.7 и 2500.9), соответствующие комплексу $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$ и ионному ассоциату $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]\}^-$; на рис. 2 показано наложение найденных и рассчитанных изотопных распределений для указанных анионов.

Для количественной оценки степени сольволиза $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ (I) в ДМСО- d_6 была использована спектроскопия ПМР с получением серии спектров при разных температурах и временах выдержки. В растворе I при комнатной температуре в основном присутству-

ет незамещенный $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$. Интегральное отношение сигналов от протонов лигандов (синглет, $\delta = 3.62$ м.д.) и от метильных протонов тетрабутиламмонийных катионов (триплет, $\delta = 1.08$ м.д.) равно $0.14/0.10 = 1.4 \approx 24/18$ и соответствует наличию шести метилсульфатных лигандов (18 протонов) и двух тетрабутиламмонийных катионов (24 метильных протона) в растворе I в ДМСО- d_6 . Процесс замещения метилсульфатных лигандов начинается при 40°C и выше. Выше 40°C появляется новый сигнал ($\delta = 3.38$ м.д.), соответствующий протонам свободного метилсульфата (рис. 3), сигналы $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ при разных T отмечены оранжевым овалом), причем интенсивность этого сигнала при дальнейшем нагревании сначала увеличивается (достигая максимума при 60°C), затем уменьшается ввиду гидролиза свободных трифлатных анионов следами воды в растворителе: $\text{CH}_3\text{OSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + \text{CH}_3\text{OH}$. Соответственно, интенсивность сигнала от протонов метильной группы метанола ($\delta = 3.22$ м.д.), который появляется при $T = 60^\circ\text{C}$, по мере прохождения гидролиза нарастает; этот сигнал (отмечен красным овалом в прямоугольнике на рис. 3) и перекрывается с мультиплетом

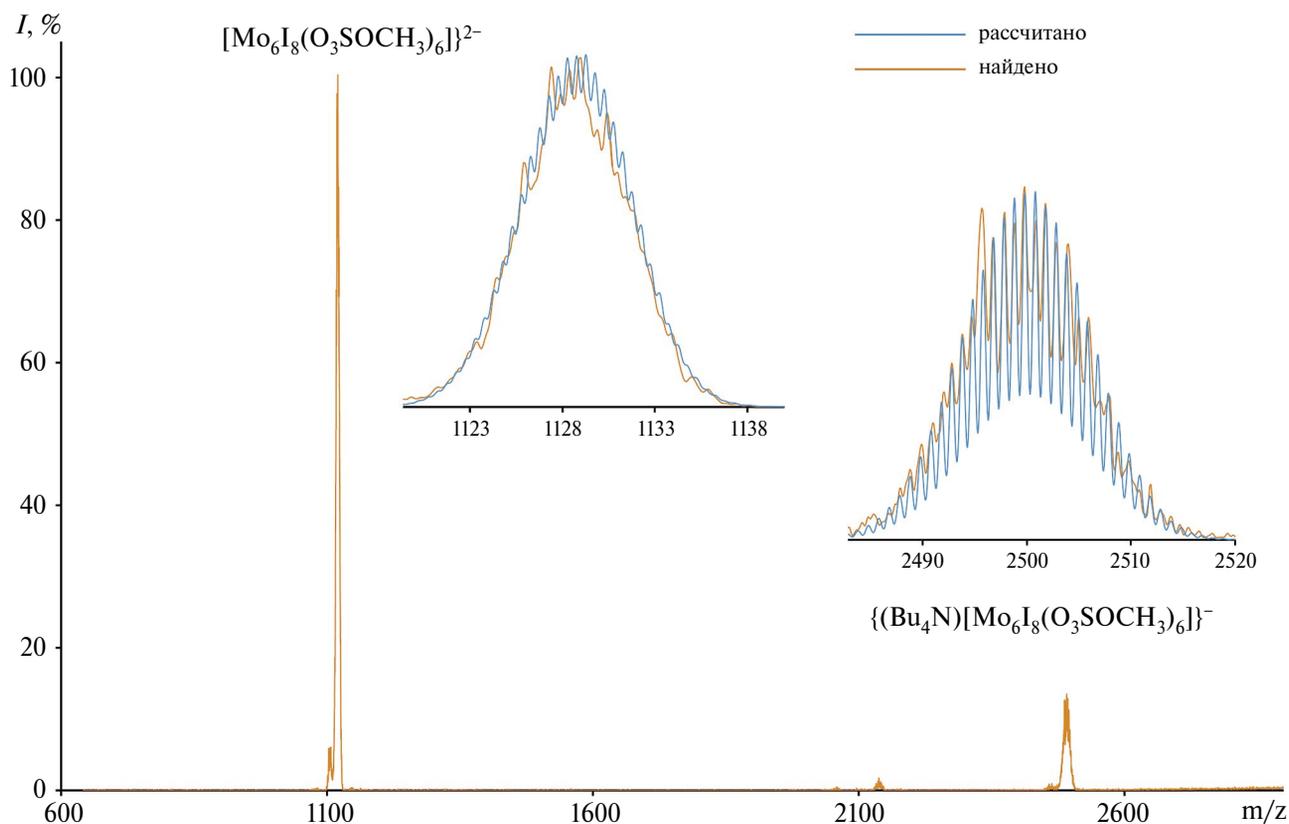


Рис. 2. Найденное и рассчитанное изотопные распределения в отрицательной области m/z , соответствующие $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]^{2-}$ и $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]\}^-$.

протонов метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$) тетрабутиламмонийных катионов (сигналы отмечены прямоугольниками). Замещение метилсульфатных лигандов на диметилсульфоксид практически полностью завершается при 60°C за 45 мин. Как и в случае сольволиза тозилатных лигандов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) в растворе DMCO-d_6 , значения химических сдвигов от протонов координированных лигандов нечувствительны к степени замещения; изменяется лишь соотношение интегральных интенсивностей сигналов (от протонов координированных ионов L (в формах $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_{6-x}(\text{DMCO-d}_6)_x]^{-(2-x)}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и некоординированных ионов ($\text{L} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$) [30]. Интенсивность нерасщепленного сигнала с центром при $\delta = 3.62$ м.д. (от протонов координированных метилсульфатных лигандов) уменьшается по мере замещения их на молекулы DMCO-d_6 : при до-

стижении 60°C в растворе наблюдается равное количество свободных и координированных метилсульфатных ионов; сигнал от протонов координированных лигандов практически полностью исчезает при дальнейшем выдерживании раствора **I** при 60°C ; при достижении 80°C и дальнейшем выдерживании образца **I** в течение 45 мин гидролизует 67% свободного метилсульфата. При охлаждении растворов до комнатной температуры обратной координации метилсульфатных лигандов не происходит.

На основе полученных данных можно утверждать, что в реакциях сольволиза метилсульфатные лиганды кластерного комплекса $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ более лабильны, чем тозилатные: сольволиз последнего, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$, в диметилсульфоксиде приводит к сосуществованию катионных комплексов $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

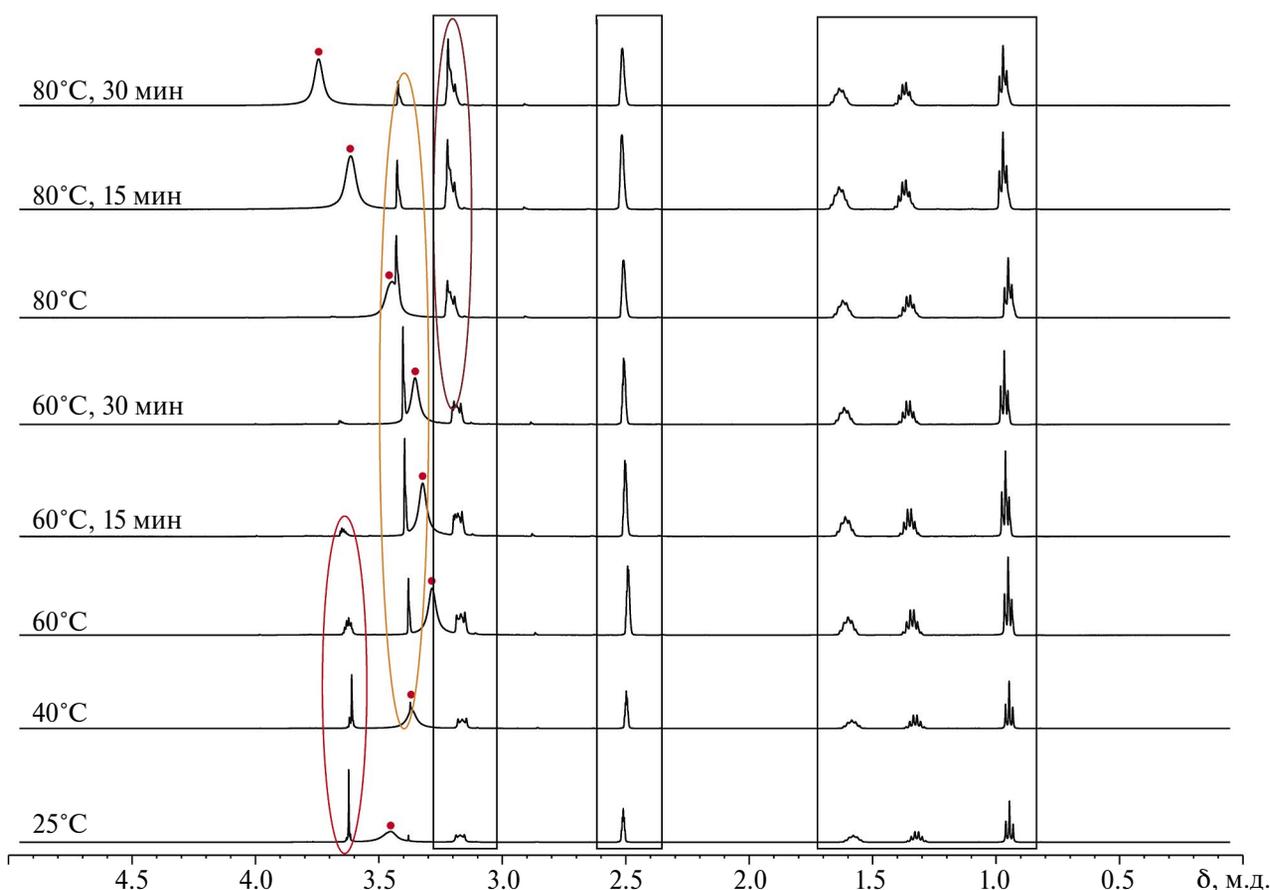


Рис. 3. Спектры ПМР **I** в DMCO-d_6 при разных температурах. Химические сдвиги сигналов от протонов катионов Bu_4N^+ и DMCO (2.5 м.д.) отмечены прямоугольниками; красным овалом внутри прямоугольника — от метильных протонов молекул метанола; оранжевым овалом — от протонов свободных метилсульфатных анионов; красным овалом — от протонов координированных метилсульфатных анионов; мигрирующий (в диапазоне 3.31–3.74 м.д.) уширенный сигнал, отмеченный красной точкой, отнесен к протонам H_2O .

(ДМСО)₅]³⁺ с небольшой долей [Mo₆I₈(ДМСО)₆]⁴⁺ после выдерживания раствора при 100 °С в течение 14.5 ч, тогда как замещение метилсульфатных лигандов происходит полностью с образованием диметилсульфоксидного комплекса [34].

Порошковый образец кластерного комплекса I демонстрирует долгоживущую люминесценцию (фосфоресценцию) с максимумом при 620 нм при 77 К. Повышение температуры до 300 К приводит к красному смещению максимума эмиссии до 650 нм; одновременно с этим интегральная интенсивность уменьшается в 1.6 раза (рис. 4). Спектр возбуждения при комнатной температуре представляет собой широкую линию в области 250–600 нм с максимумом при 450 нм и двумя слабовыраженными дополнительными максимумами, ширина линий для которых уменьшается с понижением температуры до 77 К, одновременно с гипсохромным смещением этих максимумов к 440, 500 и 575 нм (рис. 5). Спектр люминесценции I не может быть хорошо описан одной функцией Гаусса в прямых энергетических величинах. По-видимому, это связано с наличием различных спектрально-неразрешенных полос люминесценции. Такое поведение характерно для кластерных эмиттеров с ядром {M₆X₈}, для которых могут иметь место переходы с четырех подуровней возбужденного триплетного состояния [35]. В то же время наблюдаемое моноэкспоненциальное затухание люминесценции можно объяснить усреднением констант скорости переходов с разных возбужденных подуровней. Затухание люминесценции хорошо описывается моноэкспоненциальной

функцией с независимым временем жизни люминесценции $\tau = 170$ мкс. Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции может быть выражена следующей формулой:

$$I(T) = I_0 / (1 + C \times e^{-\Delta E/kT}),$$

где I_0 — не зависящая от температуры интенсивность, C — безразмерный параметр и ΔE — энергия активации термического тушения люминесценции, $\Delta E = 700$ К (487 см⁻¹) (рис. 6). Квантовый выход люминесценции I составляет 29% при 300 К и возбуждении длиной волны 440 нм. Обычно тушение фосфоресценции кислородом происходит гораздо сильнее для растворных образцов, чем для образцов в твердом состоянии, что может быть связано с тем, что диффузия молекул кислорода к люминесцентным центрам в твердом веществе более затруднена, чем в растворах. Например, в случае комплексов (V₄N)₂[M₆I₈(CF₃COO)₆] (M = Mo, W), растворенных в насыщенных кислородом воздуха ацетонитрильных растворах, тушение люминесценции происходит практически полностью, тогда как квантовые выходы люминесценции чистых поликристаллических образцов достигают 4% (W) и 12% (Mo) [5]. Различие же размеров частиц (агломератов) на макроскопическом уровне (сотни микрометров) в порошковых образцах не оказывает влияния на тушение люминесценции кислородом воздуха согласно данным экспериментов по измельчению, проверки размеров частиц (сканирующим электронным микроскопом) в сочетании с повторными спектроскопическими измерениями [4].

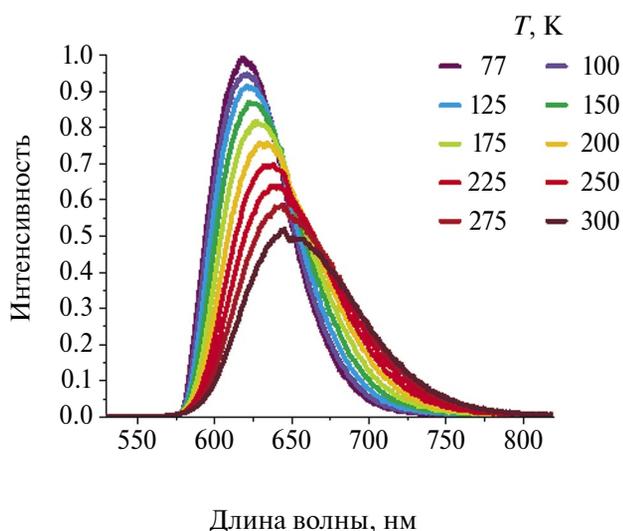


Рис. 4. Температурная зависимость люминесценции порошкового образца I при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм.

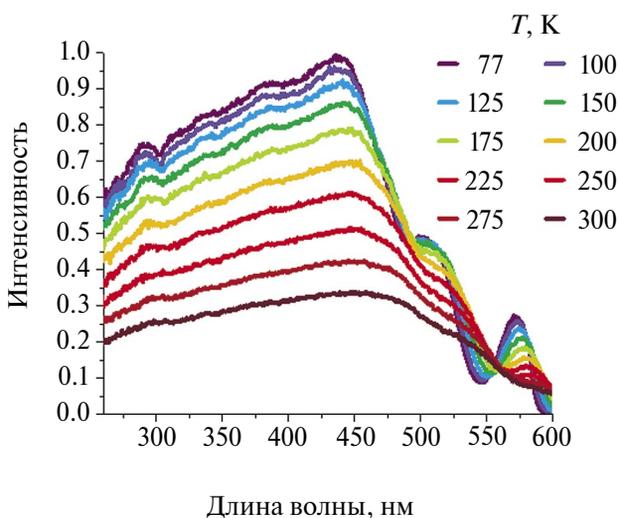


Рис. 5. Температурная зависимость спектра возбуждения порошка кластерного комплекса I с максимумом люминесценции при $\lambda_{\text{em}} = 620$ нм.

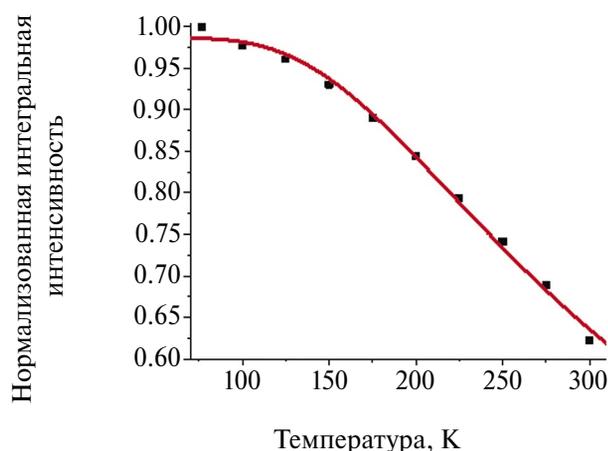


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности люминесценции I при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 39–40. P. 4181.
- Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 9. P. 1351.
- Hummel T., Ströbele M., Schmid D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 31. P. 4938-5076. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600926>
- Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 37. P. 4259.
- Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 15500.
- Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 500. P. 215543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215543>.
- Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 39. P. 15427.
- Mironova A.D., Mikhajlov M.A., Sukhikh T.S. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. V. 645. № 18–19. P. 1135.
- Kirakci K., Demel J., Hunek J. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 16546.
- Vorotnikova N.A., Alekseev A.Y., Vorotnikov Y.A. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 105. P. 110.
- Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 8437.
- Svezhentseva E.V., Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 1670.
- Stewart R. The Proton: Applications to Organic Chemistry. Elsevier, 1985. V. 46. P. 9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-670370-2.50006-2>
- Schmeisser M., Heinemann F.W., Illner P. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 6685.
- Blösl S., Schwarz W., Schmidt A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. V. 495. P. 177.
- Seebacher J., Mian J., Vahrenkamp H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. P. 409.
- Li Y., Lu J., Cui X.B. et al. // Pol. J. Chem. 2004. V. 78. № 6. P. 779.
- Belokon' Y.N., Clegg W., Harrington R.W. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3801.
- Song, L. Iyoda T. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2009. V. 19. P. 124.
- Wu J.Y., Zhong M.-S., Chiang M.-H. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 7238.
- Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
- Vimala T.M., Swaminathan S. // Curr. Sci. 1969. V. 38. P. 362.
- Chifotides H.T., Hess J.S., Angeles-Boza A.M. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 4426.
- Blake A.J., Hubberstey P., Suksangpanya U., Wilson C.L. // Dalton Trans. 2000. P. 3873. <https://doi.org/10.1039/B003427O>
- Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 12477.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Soto E., Helmink K.L., Chin C.P. // Organometallics. 2022. V. 41. P. 2688.
- Михайлов М.А., Гуцин А.Л., Галлямов М.Р. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 3. С. 184 (Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Gallyamov M.R. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 172). <https://doi.org/10.1134/S107032841702004X>
- Соколов М.Н., Михайлов М.А., Абрамов П.А., Федин В.П. // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. № 1. С. 200.
- Bruckner P., Preetz W., Punjer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. P. 8.
- Kirakci K., Cordier S., Roisnel T. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2005. V. 220. P. 116.
- Pronina E.V., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s00775-021-01914-3>
- Михайлов М.А., Берёзин А.С., Сухих Т.С. и др. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 12. С. 2016.

Methylsulfate Complex $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$: Synthesis, Structure, Lability of Ligands, and Phosphorescence

M. A. Mikhaylov ^{a, *}, T. S. Sukhikh ^a, D. G. Sheven' ^a, A. S. Berezin ^a,
M. N. Sokolov ^{a, b}, and N. B. Kompan'kov ^a

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

New methylsulfate complex $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SOCH}_3)_6]$ (I) is synthesized by the reaction of $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ with dimethyl sulfate $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. According to the XRD data, the molybdenum atoms are coordinated by the monodentate methylsulfate ligands. In a DMSO solution, the complex undergoes solvolysis accompanied by the complete substitution of the methylsulfate ligands by the solvent molecules. A powder sample of cluster I luminesces (phosphorescence) with the emission maximum at a wavelength of 620 nm (77 K). Increasing temperature to 300 K results in the shift of the emission maximum to 650 nm and a decrease in the integral intensity by 1.6 times.

Keywords: clusters, molybdenum, methyl sulfate, crystal structure, luminescence properties, solvolysis

REFERENCES

- Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 39–40. P. 4181.
- Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 9. P. 1351.
- Hummel T., Ströbele M., Schmid D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 31. P. 4938–5076. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600926>
- Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 37. P. 4259.
- Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 15500.
- Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 500. P. 215543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215543>.
- Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 39. P. 15427.
- Mironova A.D., Mikhajlov M.A., Sukhikh T.S. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. V. 645. № 18–19. P. 1135.
- Kirakci K., Demel J., Hynek J. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 16546.
- Vorotnikova N.A., Alekseev A.Y., Vorotnikov Y.A. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 105. P. 110.
- Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 8437.
- Svezhentseva E.V., Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 1670.
- Stewart R. The Proton: Applications to Organic Chemistry. Elsevier, 1985. V. 46. P. 9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-670370-2.50006-2>
- Schmeisser M., Heinemann F.W., Illner P. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 6685.
- Blösl S., Schwarz W., Schmidt A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. V. 495. P. 177.
- Seebacher J., Mian J., Vahrenkamp H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. P. 409.
- Li Y., Lu J., Cui X.B. et al. // Pol. J. Chem. 2004. V. 78. № 6. P. 779.
- Belokon' Y.N., Clegg W., Harrington R.W. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3801.
- Song L., Iyoda T. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2009. V. 19. P. 124.
- Wu J.Y., Zhong M.-S., Chiang M.-H. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 7238.
- Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
- Vimala T.M., Swaminathan S. // Curr. Sci. 1969. V. 38. P. 362.
- Chifotides H.T., Hess J.S., Angeles-Boza A.M. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 4426.
- Blake A.J., Hubberstey P., Suksangpanya U., Wilson C.L. // Dalton Trans. 2000. P. 3873. <https://doi.org/10.1039/B0034270>
- Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 12477.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Soto E., Helmink K.L., Chin C.P. // Organometallics. 2022. V. 41. P. 2688.
- Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Gallyamov M.R. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 172. <https://doi.org/10.1134/S107032841702004X>

31. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Abramov P.A., and Fedin V.P., J. Struct. Chem., 2012, vol. 53, no. 1, p. 200.
32. Bruckner P., Preetz W., Punjer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. P. 8.
33. Kirakci K., Cordier S., Roisnel T. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2005. V. 220. P. 116.
34. Pronina E.V., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s00775-021-01914-3>
35. Mikhailov, M.A., Berezin, A.S., Sukhikh, T.S., et al., J. Struct. Chem., 2021, vol. 62, no. 12, p. 1896.

УДК 54-386 + 546.683 + 543.429.23 + 548.73 + 544.016.2 + 543.427.34

ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ ДИ-ИЗО-АМИЛДИТИОФОСФАТ ТАЛЛИЯ(I), [Tl{S₂P(O-ИЗО-C₅H₁₁)₂}]: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА (РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Tl...S И Tl...O В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2024 г. О. А. Бредюк¹, И. А. Луценко², Ю. В. Нелюбина³, С. В. Зинченко⁴,
А. В. Иванов^{1,*}

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁴ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Получен кристаллический псевдополимерный ди-ИЗО-амилдитиофосфат (Dtph) таллия(I) состава [Tl{S₂P(O-ИЗО-C₅H₁₁)₂}] (I), детально охарактеризованный методами РСА (CIF file CCDC № 2296421), СТА, ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P) и ИК-спектроскопии. В построении структуры соединения I участвует два вида неэквивалентных молекул (1 : 1), включающих атомы Tl(1) и Tl(2), далее молекулы A и B соответственно. В обеих молекулах S,S'-анизобидентатная координация лигандов Dtph (длина связей Tl–S 3.006–3.092 Å) приводит к формированию малоразмерных четырехчленных металлоциклов [TlS₂P] (конформации «бабочка») с существенно усредненными длинами связей P–S 1.966–1.985 Å. Структурное упорядочение молекул A и B реализуется при построении двух видов супрамолекулярных цепей (…A…A…A…) и (…B…B…B…) и по длине которых чередуются противоположно направленные структурные единицы, объединяемые парными вторичными взаимодействиями Tl…S и Tl…O. В свою очередь, между молекулами A и B, принадлежащими двум соседним псевдополимерным цепям, также проявляются парные вторичные (но более слабые) взаимодействия Tl…S, множественность которых обеспечивает формирование сдвоенных супрамолекулярных лент. Термическое поведение I изучено методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона. В качестве единственного финального продукта термолита I идентифицирован тетраиофосфат таллия(I), Tl₃PS₄. Для изучения остаточного вещества был использован метод рентгено-спектрального микроанализа и растровая электронная микроскопия.

Ключевые слова: ди-ИЗО-амилдитиофосфат таллия(I), кристаллическая структура, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные взаимодействия (Tl…S, Tl…O), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X24080063, **EDN:** MQYTHS

В целом для соединений таллия характерна высокая токсичность [1]. Однако у ряда комплексов таллия(III) с производными дикарбоновых кислот была обнаружена селективная противораковая активность [2]. В связи с высоким сродством к сере таллий проявляет склонность к образованию устойчивых соединений с дитиореагентами, в частности с дитиокарбаматными и дитиофосфатными лигандами. При этом дитиокарбаматы как таллия(I), так и таллия(III) характеризуются

высокой степенью изученности, обнаруживая свойства перспективных прекурсоров различного рода микрокристаллических и пленочных сульфидов таллия при получении в одностадийных термических процессах [например, 3–5]. Однако, в отличие от дитиокарбаматов, дитиофосфатные комплексы таллия(I) изучены в значительно меньшей степени: структурная информация, имеющаяся в научной периодике, ограничивается всего лишь несколькими публикациями [6–10].

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24080063

В продолжение этих исследований в настоящей работе препаративно выделен и детально

охарактеризован (методами РСА, ИК- и ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии) новый кристаллический псевдополимерный комплекс *катена*-поли-[(О,О'-ди-изо-амилдитиофосфато-S,S,S',S')таллий(I)], $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$ (I). Показано, что в структуре I неэквивалентные молекулы комплекса, A — Tl(1) и B — Tl(2), за счет вторичных взаимодействий Tl...S и Tl...O выстраивают два вида псевдополимерных цепей, попарное объединение которых приводит к формированию супрамолекулярных лент. Термическое поведение полученного соединения изучено методом синхронного термического анализа (СТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}]$ (I). К раствору, содержащему 0.281 г (1.055 ммоль) TlNO_3 (Merck) в 10 мл воды, при перемешивании приливали раствор 0.342 г (1.109 ммоль) $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}$ (Ia) (CHEMINOVA AGRO A/S) в 20 мл воды при комнатной температуре. Мелкокристаллический осадок белого цвета, созревающий в течение суток, отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход 97%. Для проведения РСА кристаллы I (бесцветные прозрачные иглы, $T_{\text{пл}} = 73\text{--}74^\circ\text{C}$) получали из раствора в ацетоне—этанол (1 : 1).

ИК-спектр I (ν , см^{-1}): 2952, 2900, 2870 $\nu(\text{C-H})$, 954 $\nu[(\text{P})\text{—O—C}]$, 780 $\nu[\text{P—O—(C)}]$, 665 $\nu_{\text{ас}}(\text{PS}_2)$, 571 $\nu_{\text{с}}(\text{PS}_2)$.

Спектр ПМР I (CDCl_3 ; δ , м. д.): 4.08 т. (д., $^3J_{\text{H-P}} = 8.8$ Гц; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.83–1.69 м. (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.62–1.57 кв. (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.93 д. (12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ , м.д.): 65.28 (д., $^2J_{\text{C-P}} = 8.2$ Гц, $-\text{OCH}_2-$); 38.99 (д., $^3J_{\text{C-P}} = 8.4$ Гц, $-\text{CH}_2-$); 24.96 ($-\text{CH}<$); 22.64 ($-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ): 97.89 м. д.

Найдено, %: C 25.43; H 4.73; S 12.91.

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ptl}$ (I)

вычислено, %: C 25.35; H 4.68; S 13.54.

Использованный в синтезе $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}$ (Ia) также был сравнительно охарактеризован по данным ИК- и ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P) спектроскопии.

ИК-спектр Ia (ν , см^{-1}): 2955, 2905, 2874 $\nu(\text{C-H})$, 973 $\nu[(\text{P})\text{—O—C}]$, 780 $\nu[\text{P—O—(C)}]$, 693 $\nu(\text{P=S})$, 583 $\nu(\text{P—S})$.

Спектр ПМР Ia (CDCl_3 ; δ , м.д.): 4.00 т. (д., $^3J_{\text{H-P}} = 8.4$ Гц; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.76–

1.63 м. (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.61–1.56 кв. (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.93 д. (12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; δ , м.д.): 65.73 (д., $^2J_{\text{C-P}} = 7.8$ Гц, $-\text{OCH}_2-$); 39.30 (д., $^3J_{\text{C-P}} = 8.0$ Гц, $-\text{CH}_2-$); 25.18 ($-\text{CH}<$), 22.79 ($-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ): 110.98 м.д.

ИК-спектры регистрировали с кристаллов исследуемых соединений I и Ia на ИК-спектрометре PerkinElmer Spectrum 65 с Фурье-преобразованием методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Элементный анализ проводили на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108.

Спектры ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса I и исходной соли Ia в растворе CDCl_3 –99.8% (х.ч., Сольвекс) регистрировали на спектрометре BRUKER Avance 400 с рабочими частотами 400.13/100.62/161.98 МГц, сверхпроводящим магнитом — $B_0 = 9.4$ Тл и Фурье-преобразованием. Изотропные хим. сдвиги (δ , м.д.) ядер ^1H , $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ даны относительно TMS/85% H_3PO_4 .

РСА монокристаллов I проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [11, 12] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [13] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . В структуре I значительная часть атомов статистически распределена между двумя структурными положениями. Так, для атомов Tl(1)/Tl(1)', S(1)/S(1)', S(2)/S(2)', O(1)/O(1)', O(2)/O(2)', C(6)/C(6)'–C(9)/C(9)' характерны одинаковые заселенности позиций (0.5). Тогда как для атомов углерода C(17)–C(20) и C(17)'–C(20)' заселенности составляют 0.706(9) и 0.294(9) соответственно. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели «наездника».

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I представлены в табл. 1, длины связей и углы — в табл. 2.

Координаты атомов, длины связей и валентные углы структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2296421; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_5\text{H}_{11})_2\}$ (I)

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{PTi}$
M	473.73
T , К	100
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
Z	8
a , Å	16.4794(4)
b , Å	26.0884(6)
c , Å	7.36360(10)
α , град	90
β , град	91.7150(10)
γ , град	90
V , Å ³	3164.35(11)
ρ (выч.), г/см ³	1.989
μ , см ⁻¹	105.6
$F(000)$	1808
Размер кристалла, мм	0.22×0.08×0.07
Область сбора данных по θ , град	1.991–25.997
Интервалы индексов отражений h/k	$-16 \leq h \leq 20, -32 \leq k \leq 32, -9 \leq l \leq 9$
Измерено отражений	29576
Независимых отражений (R_{int})	6193 (0.0457)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5236
Переменных уточнения	343
GOOF	1.067
R_1, wR_2 (по $F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0358, 0.0839
R_1, wR_2 (по всем отражениям)	0.0459, 0.0886
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-1.125/1.881

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

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Молекула A			
Ti(1)–S(1)′	3.089(4)	Ti(1)′–S(1)	3.074(4)
Ti(1)–S(2)′	3.062(4)	Ti(1)′–S(2)	3.092(4)
Ti(1)⋯S(1) ^b	3.317(5)	Ti(1)′ ^b ⋯S(2)′	3.189(4)
Ti(1)⋯S(2) ^a	3.409(4)	Ti(1)′ ^a ⋯S(1)′	3.408(5)
Ti(1)⋯O(1) ^a	3.04(2)	Ti(1)′ ^b ⋯O(1)′	3.04(2)
S(1)′–P(1)′	1.976(6)	S(1)–P(1)	1.985(6)
S(2)′–P(1)′	1.984(6)	S(2)–P(1)	1.970(6)
P(1)′–O(1)′	1.588(2)	P(1)–O(1)	1.59(2)
P(1)′–O(2)′	1.631(12)	P(1)–O(2)	1.61(1)
O(1)′–C(1)	1.53(2)	O(1)–C(1)	1.43(3)
O(2)′–C(6)′	1.45(2)	O(2)–C(6)	1.43(2)

Таблица 2. Окончание

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Молекула <i>B</i>			
Tl(2)–S(3)	3.063(2)	S(3)–P(2)	1.978(2)
Tl(2)–S(4)	3.006(2)	S(4)–P(2)	1.966(2)
Tl(2)⋯S(3) ^a	3.2410(15)	P(2)–O(3)	1.607(4)
Tl(2)⋯S(4) ^b	3.2996(15)	P(2)–O(4)	1.595(5)
Tl(2)⋯O(3) ^a	3.259(5)	O(3)–C(11)	1.458(8)
Tl(2)⋯O(4) ^b	3.290(4)	O(4)–C(16)	1.443(8)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
Молекула <i>A</i>			
S(2)'Tl(1)S(1)'	66.13(11)	S(1)Tl(1)'S(2)	65.64(10)
P(1)'S(1)'Tl(1)	85.9(2)	P(1)S(1)Tl(1)'	84.1(2)
P(1)'S(2)'Tl(1)	86.5(2)	P(1)S(2)Tl(1)'	83.9(2)
S(1)'P(1)'S(2)'	115.9(3)	S(2)P(1)S(1)	115.4(3)
O(1)'P(1)'S(1)'	112.1(9)	O(1)P(1)S(1)	112.4(9)
O(1)'P(1)'S(2)'	105.8(9)	O(1)P(1)S(2)	106.0(9)
O(2)'P(1)'S(1)'	111.5(5)	O(2)P(1)S(1)	110.6(5)
O(2)'P(1)'S(2)'	110.1(5)	O(2)P(1)S(2)	113.1(5)
O(1)'P(1)'O(2)'	100.2(6)	O(1)P(1)O(2)	98.0(6)
C(1)O(1)'P(1)'	121.8(16)	C(1)O(1)P(1)	121.8(17)
C(6)'O(2)'P(1)'	119.8(9)	C(6)O(2)P(1)	123.9(9)
Молекула <i>B</i>			
S(4)Tl(2)S(3)	67.79(4)	O(4)P(2)S(3)	111.3(2)
P(2)S(3)Tl(2)	85.20(7)	O(4)P(2)S(4)	104.8(2)
P(2)S(4)Tl(2)	86.99(7)	O(4)P(2)O(3)	104.2(2)
S(4)P(2)S(3)	118.22(11)	C(11)O(3)P(2)	118.4(4)
O(3)P(2)S(3)	105.1(2)	C(16)O(4)P(2)	122.6(5)
O(3)P(2)S(4)	112.4(2)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Молекула <i>A</i>			
Tl(1)S(2)'S(1)'P(1)'	152.9(3)	Tl(1)'S(2)S(1)P(1)	141.8(3)
S(2)'Tl(1)P(1)'S(1)'	156.5(3)	S(2)Tl(1)'P(1)S(1)	147.6(3)
Молекула <i>B</i>			
Tl(2)S(4)S(3)P(2)	164.4(1)	S(4)Tl(2)P(2)S(3)	166.8(1)

* Симметрические преобразования: ^a $x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^b $x, 3/2 - y, -1/2 + z$.

Термическое поведение I изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (фирмы NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении

образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°C/мин до 700°C в атмосфере аргона. Масса исследуемых образцов 4.832–11.352 мг. Точность измерения температуры ±0.9°C, изменения массы ±1 · 10⁻⁴ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости

нагрева. Независимое определение температуры плавления I проводили на приборе ПТП(М) (ОАО «Химлаборприбор»).

Дисперсность и морфологические особенности частиц финального вещества, образовавшегося в результате термолитического разложения комплекса I, исследовали на растровом электронном микроскопе SIGMA (Zeiss) с аналитическим модулем рентгеноспектрального микроанализа Aztec X-Max 80 с дисперсией по энергиям (разрешение 124 эВ). Микроснимки получены при напряжении 20 кэВ, изображение в режиме обратно рассеянных электронов (ВЕИ). Образцы размещались на токопроводящем покрытии специализированных столиков с нанесением углеродного слоя методом вакуумного термического распыления на установке ВУП-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах комплекса I и исходной соли Ia, полосы в области 2955–2870 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями связей С–Н в алкильных заместителях DtpH лиганда [14]. Высокоинтенсивные полосы поглощения при 954/973 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям связей (P)–O–C в соединениях I/Ia [15, 16]. Полоса средней интенсивности ν [P–O–(C)] проявляется в спектрах обоих обсуждаемых соединений при 780 см⁻¹ [17]. Тогда как узкий интенсивный пик при 693 см⁻¹, связанный с колебаниями связи P=S тиофосфорильной группы, а также полоса средней интенсивности ν (P–S) при 583 см⁻¹ регистрируются только в ИК-спектре калиевой соли, указывая на преимущественно ионный характер соединения Ia [15, 17, 18]. В спектре комплекса I, напротив, присутствуют только колебания $\nu_{as}(P–S)/\nu_s(P–S)$ при 665/571 см⁻¹ [9, 10, 15, 18], что может объясняться усреднением длины связей P–S в DtpH лиганде при связывании с таллием(I).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} и ¹³P{¹H} комплекса I (рис. S1–S3) в растворе CDCl₃ (см. дополнительные материалы к статье; на рис. S4–S6 также приведены соответствующие спектры ЯМР исходной соли Ia) прямо подтверждают индивидуальность исследуемого соединения и отсутствие примесей. Химические группы алкильных заместителей ди-изо-амилдитиофосфатного лиганда (–OCH₂–, –CH₂–, –CH<, –CH₃) в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} представлены ожидаемыми группами резонансных сигналов. При этом протонные сигналы характеризуются соответствующей

мультиплетностью; дополнительное расщепление триплетов (1 : 2 : 1) –OCH₂– групп обусловлено дополнительным ССВ этих протонов с ядром ³¹P (*I* = 1/2): константы ³J_{H–P} = 8.8/8.4 Гц (I/Ia). По этой же причине группы –OCH₂– и –CH₂– в спектрах ЯМР ¹³C{¹H} соединений I/Ia обнаруживают дублетные (1 : 1) сигналы: ²J_{C–P} = 8.2/7.8 Гц; ³J_{C–P} = 8.4/8.0 Гц. Для I значение $\delta(^{31}\text{P}) = 97.89$ м.д. согласуется с соответствующими данными для диэтил- и ди-изо-пропилдитиофосфатов таллия(I), опубликованными ранее [18]. При этом сравнительный анализ значений хим. сдвигов ³¹P и ¹³C соответственных химических групп в исследуемых соединениях (I и Ia) позволяет отметить систематически меньшие значения для комплекса таллия. Можно сделать вывод, что связывание ди-изо-амилдитиофосфатного лиганда атомом металла приводит к смещению электронной плотности последнего на лиганд DtpH, в направлении группы из пяти высоко электроотрицательных атомов серы, фосфора и кислорода [S₂PO₂]. Следствием такого перераспределения электронной плотности является повышение степени электронного экранирования ядра ³¹P, проявляющееся в уменьшении значения $\delta(^{31}\text{P})$, что отмечалось нами и ранее в диалкилдитиофосфатных комплексах таких металлов как, золото(I) [19], платина(II) [20], свинец(II) [21], кадмий [22] и никель [23]. По этой же причине в комплексе таллия(I) эффективность смещения электронной плотности с атомов углерода алкильных заместителей в направлении кислорода понижается, что сопровождается систематическим уменьшением значений хим. сдвигов ¹³C (в сравнении с исходной солью Ia).

В состав элементарной ячейки комплекса I входит восемь формульных единиц [Ti{S₂P(O-изо-C₅H₁₁)₂}] (табл. 1, рис. 1). Молекулы, включающие атомы Ti(1) и Ti(2), структурно неэквивалентны (далее молекулы *A* и *B* соответственно). При этом в молекуле *A* большинство атомов, кроме C(1)–C(5) и C(10), разупорядочены между двумя структурными положениями с одинаковой заселенностью (рис. 2а, 2б). В молекуле *B* эффект структурного разупорядочения проявляется только для части атомов углерода, C(17)–C(20), в одной из цепей алкильных заместителей (рис. 2в). В обсуждаемых молекулах лиганды DtpH координированы таллием S,S'-анизобидентатно, длина связей Ti–S лежит в диапазоне 3.006(2)–3.092(4) Å с образованием четырехчленных металлоциклов [TiS₂P], хотя различие в длине связей Ti–S вну-

три каждого из циклов относительно невелико (0.018–0.057 Å). Необходимо отметить, что приведенные для связей Tl–S значения занимают промежуточное положение между длиной идеальной ковалентной связи (как суммы ковалентных радиусов атомов таллия и серы — 2.45 Å) и вторичной связи¹ (как суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов — 3.76 Å [25, 26]²), что может отражать пониженный вклад ковалентной составляющей в эти связи.

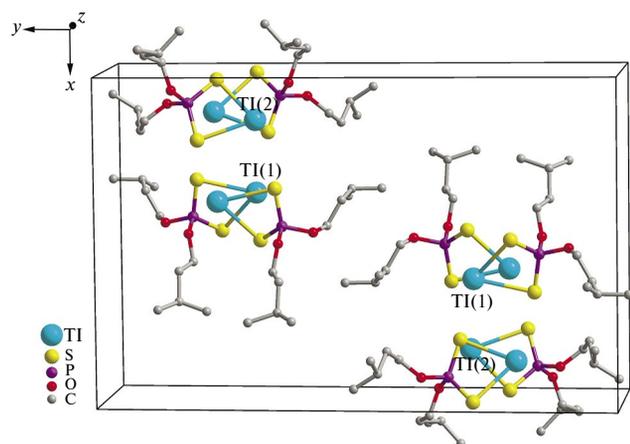


Рис. 1. Упаковка молекулярных структурных единиц в кристалле I.

Малые размеры металлоциклов [TlS₂P] определяются расстояниями между противоположными атомами: Tl...P (3.485(5)–3.545(5) Å) и S...S (3.342(6)–3.385(2) Å). В свою очередь, значения торсионных углов TlSSP и STIPS, весьма существенно отклоняющиеся от 180° (см. табл. 2), свидетельствуют о некопланарной конфигурации атомов в обсуждаемых циклах. При этом наименьшими значениями характеризуются углы между плоскостями полуциклов [TISS] и [SSP], поэтому геометрию металлоциклов [TlS₂P] следует аппроксимировать конформацией «бабочка» (с перегибом цикла по оси S...S).

В каждом из неэквивалентных лигандов DtpH атом фосфора находится в искаженно тетраэдрическом окружении [S₂O₂]. Как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, длина связей P–S лежит в узком диапазоне 1.966(2)–1.985(6) Å, что указывает на их эффективное усреднение в результате связывания лигандов DtpH таллием за счет высокой степени делокализации π-электронной плотности внутри образующихся мало-размерных металлоциклов [TlS₂P]. Длина связей C–C в алкильных заместителях лигандов DtpH в составе молекул A/B: 1.33(3), 1.48(3), 1.496(18)–1.576(18), 1.68(3)/1.455(12)–1.570(16) Å (без минорной компоненты разупорядочения).

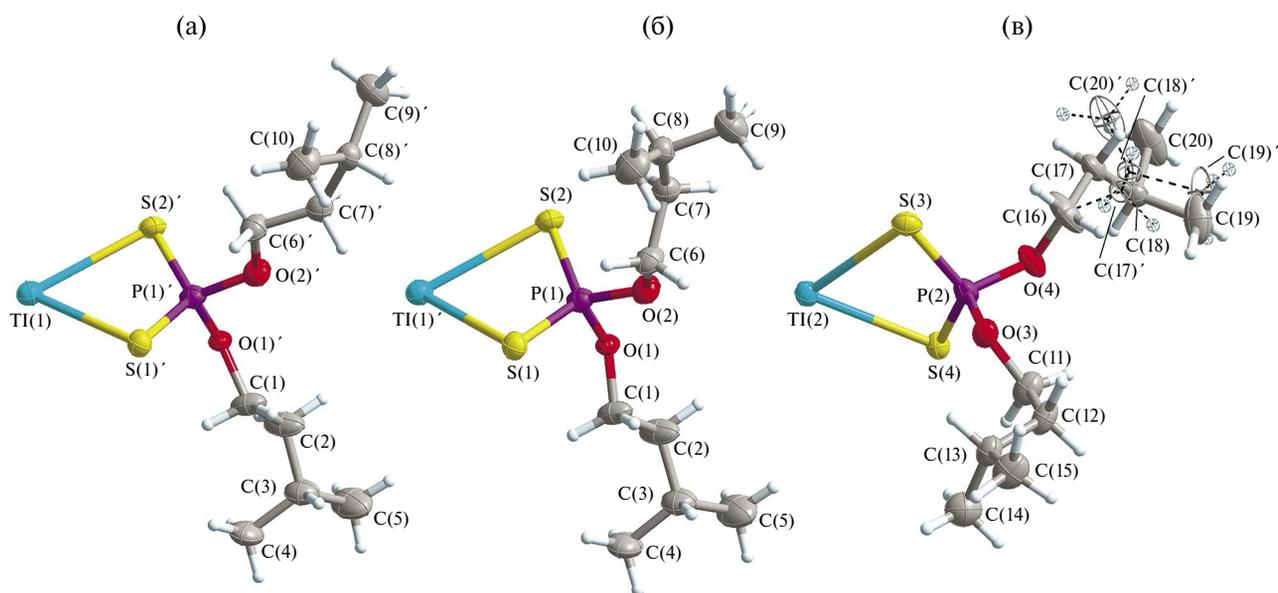


Рис. 2. Неэквивалентные молекулы комплекса I: A с атомами Tl(1) и Tl(1)' (а, б) и B (в). Эллипсоиды 50% вероятности.

¹ Концепция вторичных связей (secondary bonds) была предложена [24] для описания взаимодействий между атомами на расстояниях близких к суммам их ван-дер-ваальсовых радиусов.

² При этом нужно иметь в виду, что в целом ряде работ обоснована объективная потребность в коррекции ван-дер-ваальсова радиуса атома таллия с 1.96 Å [25] в сторону существенно больших значений: 2.47 Å [27], 2.27 Å [28], 2.59 Å [29].

Последующее структурное упорядочение неэквивалентных молекул (*A* и *B*) комплекса I осуществляется при участии межмолекулярных парных вторичных взаимодействий $\text{Pb}\cdots\text{S}$ и $\text{Pb}\cdots\text{O}$. Каждый вид обсуждаемых молекул выстраивает псевдополимерные цепи, по длине которых отмечается чередование молекул *A* (с атомами $\text{Pb}(1)$ и $\text{Pb}(1)'$) или *B*, характеризующихся противоположной пространственной направленностью (рис. 3). Поскольку в обоих случаях принципы структурной организации цепей практически одинаковы, рассмотрим их построение более подробно на примере молекулы *B*, у которой разупорядочение проявляется только в периферической части одного из алкильных

заместителей. Имея единственный лиганд Dtpb и будучи координационно ненасыщенным, каждый атом таллия $\text{Pb}(2)$ образует неэквивалентные вторичные связи $\text{Pb}\cdots\text{S}$ с двумя ближайшими соседями: $\text{Pb}(2)\cdots\text{S}(3)^a/\text{S}(4)^b$ 3.2410/3.2996 Å (табл. 2, рис. 3); оба приведенных значения заметно превышают длину связей $\text{Pb}-\text{S}$ в металлоциклах, но существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этой пары атомов — 3.76 Å [25, 26]. При этом атомы $\text{S}(3)/\text{S}(4)$ участвуют в таких же взаимодействиях с атомами таллия $\text{Pb}(2)^b/\text{Pb}(2)^a$ соседних молекул *B*, что приводит к их симметричному взаимному связыванию в трехзвенный фрагмент бесконечной супрамолекулярной цепи (рис. 3б). Дополнительная структурная стаби-

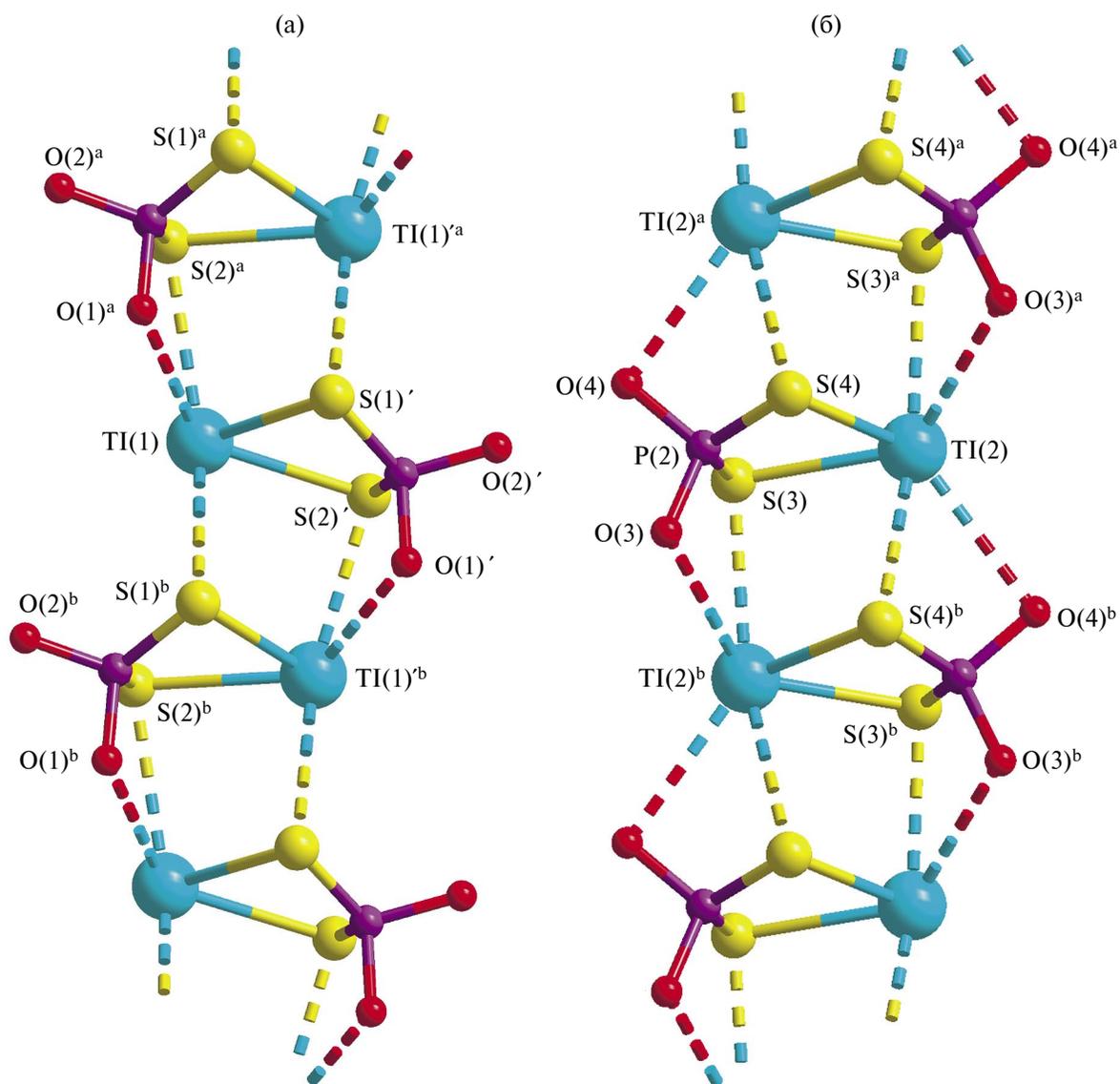


Рис. 3. Способ построения супрамолекулярных псевдополимерных цепей молекулами *A* (а) и *B* (б). Пунктиром показаны межмолекулярные вторичные взаимодействия $\text{Pb}\cdots\text{S}$ и $\text{Pb}\cdots\text{O}$; симметрические преобразования: $^a x, 3/2 - y, 1/2 + z$; $^b x, 3/2 - y, -1/2 + z$. Алкильные заместители не приведены.

лизация обсуждаемой псевдополимерной цепи достигается за счет парных вторичных взаимодействий $\text{Pb}(2)\cdots\text{O}(3)^a/\text{O}(4)^b$ и $\text{O}(3)/\text{O}(4)\cdots\text{Pb}(2)^b/\text{Pb}(2)^a$ 3.259/3.290 Å (для сравнения сумма ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов составляет 3.48 Å [25, 26]). Для псевдополимерной цепи, образованной чередующимися молекулами *A*, которые включают атомы $\text{Pb}(1)$ и $\text{Pb}(1)'$, характерны следующие различия: а) большее разнообразие неэквивалентных вторичных связей $\text{Pb}\cdots\text{S}$ (табл. 2, рис. 3а); б) только половина атомов кислорода принимают участие во вторичных, но более значимых взаимодействиях $\text{Pb}(1)/\text{Pb}(1)'\cdots\text{O}(1)^a/\text{O}(1)'$ 3.04(2) Å; расстояние двух других атомов кислорода $\text{O}(2)'$ и $\text{O}(2)^b$ до ближайших атомов таллия составляет уже 4.469(12) и 4.554(11) Å соответственно. Следует отметить, что ранее совместное проявление вторичных взаимодействий $\text{Pb}\cdots\text{S}$ и $\text{Pb}\cdots\text{O}$ было установлено нами также в структуре морфолиндитиокарбамата таллия(I), при супрамолекулярной самоорганизации его 3D-псевдополимерного каркаса [30].

Кроме того, между псевдополимерными цепями типа $(\cdots A\cdots A\cdots A\cdots)_n$ и $(\cdots B\cdots B\cdots B\cdots)_n$ дополнительно реализуются множественные парные вторичные взаимодействия $\text{Pb}\cdots\text{S}$, что приводит к формированию сдвоенной супрамолекулярной ленты. На рис. 4 показан способ объединения разнородных цепей при участии молекул *A*, включающих атомы $\text{Pb}(1)$ и $\text{Pb}(1)'$. В первом случае молекулы *A* и *B* из соседних цепей образуют две неэквивалентные вторичные связи: $\text{Pb}(1)\cdots\text{S}(3)^b$ 3.335(2) Å и $\text{Pb}(2)^b\cdots\text{S}(2)'$ 3.338(3) Å. На втором участке также образуются две неэквивалентные связи: $\text{Pb}(1)'\cdots\text{S}(3)$ 3.427(2) Å и $\text{Pb}(2)\cdots\text{S}(2)^a$ 3.559(3) Å. Хотя это самые слабые вторичные взаимодействия $\text{Pb}\cdots\text{S}$, их многочисленность обеспечивает связывание двух псевдополимерных цепей в супрамолекулярную ленту. В сравнении с ранее опубликованными структурами дитиофосфатов таллия(I) [7–10], особенность супрамолекулярных цепей, образуемых комплексом I, состоит в полной унификации характера связывания между соседними молекулярными структурными единицами.

Термическое поведение соединения I (прозрачные тонкие иглы со средним размером 2.280×0.124 мм) в атмосфере аргона изучено методом СТА, который предусматривает параллельную регистрацию кривых ТГ и ДСК (рис. 5). Ход кривой ТГ свидетельствует о термической устойчивости комплекса до ~170°C. Интенсивный термолиз вещества формально

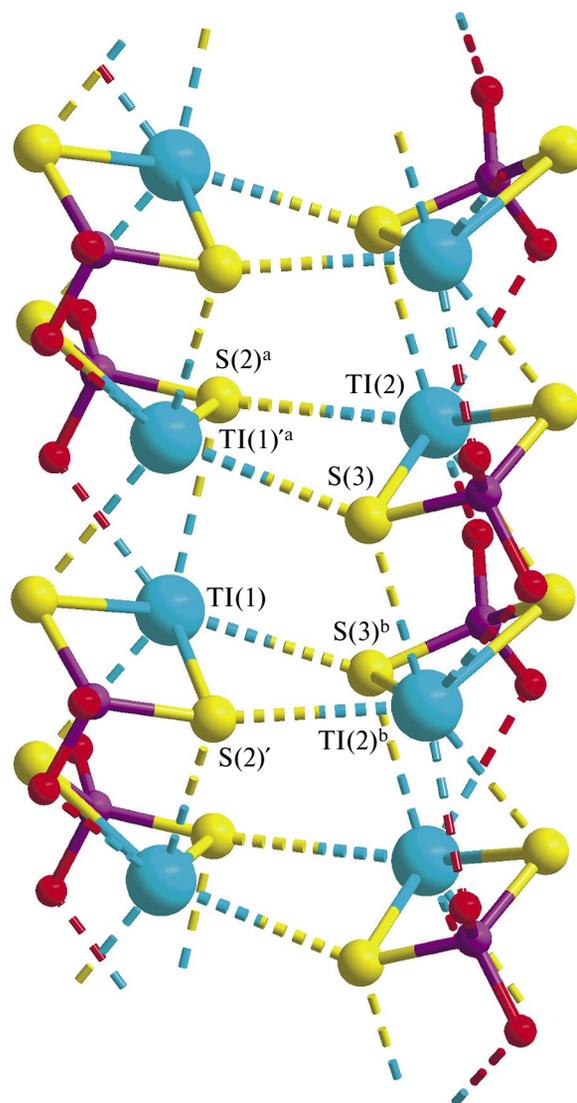


Рис. 4. Объединение соседних псевдополимерных цепей с формированием двойной супрамолекулярной ленты. Приведены все неэквивалентные вторичные взаимодействия, реализуемые между цепями. Симметрические преобразования: ^a $x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^b $x, 3/2 - y, -1/2 + z$.

протекает в одну стадию в узком температурном диапазоне 170–270°C, где кривая ТГ фиксирует основную ступень потери массы в 39.41% (рис. 5а) с максимальной скоростью ее потери при 222.2°C. Последующий пологий участок кривой ТГ (270–465°C) обусловлен плавной десорбцией продуктов термолиза (3.00%), после чего масса остаточного вещества стабилизируется (57.42%) и остается неизменной до завершения измерений при 700°C. При анализе данных ТГ важно отметить, что термическая диссоциация двух алкоксильных групп $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ лиганда *Dtph* в комплексе I обеспечивает потерю массы в 36.79%. Поэтому несколько большее значение

экспериментально наблюдаемой потери массы (42.41%) прямо указывает на вовлеченность в термолит и неорганической части комплекса.

Кривая ДСК фиксирует ряд последовательных эндоэффектов (рис. 5б). Наиболее интенсивный низкотемпературный эндоэффект с экстремумом при 76.4°C, который проявляется еще до начала потери массы, обусловлен плавлением образца (экстраполированная $T_{пл} = 74.4^\circ\text{C}$). При независимом определении (в стеклянном капилляре) плавление установлено в интервале 73–74°C. Три последующих эндоэффекта, низкоинтенсивные и слабовыраженные (с экстремумами при 220.7, 231.9 и 243.0°C), проецируются на крутопадающую ступень кривой ТГ, связанную с основной потерей массы. Это указывает на сложный характер протекания термолита, который включает ряд последовательных термических превращений вещества.

При вскрытии тигля, после остывания, на дне обнаружен темно-серый блестящий мелкокристаллический остаток, для исследования которого были использованы растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. На рис. 6а и 6б приведены укрупненный план дна тигля со сростками макроагрегатов остаточного вещества и размер, форма, микроструктура его частиц соответственно. Несмотря на очевидные морфологические и размерные различия между частицами исследуемого вещества (рис. 6б), использование метода рентгеноспек-

трального микроанализа не позволило выявить каких-либо вариаций в их химическом составе. Экспериментальные энергодисперсионные спектры практически идентичны (рис. 6в) и включают характеристические пики таллия, серы и фосфора. (Присутствие пика алюминия, вероятно, обусловлено тем, что исследование термического поведения I проводилось в корундовом тигле.)

Для идентификации вещества, полученного в результате термолита комплекса I в атмосфере аргона и содержащего только атомы Тl, Р и S, важными представляются данные по исследованию фазовой диаграммы двойной системы $\text{Tl}_2\text{S}-\text{P}_4\text{S}_{10}$ [31], в которой было зафиксировано образование двух тиофосфатов таллия(I) состава Tl_3PS_4 и $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Оба эти соединения были также препаративно выделены и структурно охарактеризованы [32, 33]. Кроме того, для Tl_3PS_4 , проявляющего полупроводниковые свойства [34], были выполнены экспериментальные и теоретические исследования (включая квантово-механические расчеты [35]) электронной и электронно-энергетической структур [36, 37].

Расчет остаточной массы вещества при термолите комплекса I с формированием тетрадиофосфата таллия(I) приводит к значению 54.35%. При этом экспериментально полученная величина (57.42%) лишь ненамного превышает расчетное значение. Отмеченное превышение массы может быть обусловлено частичным выделением

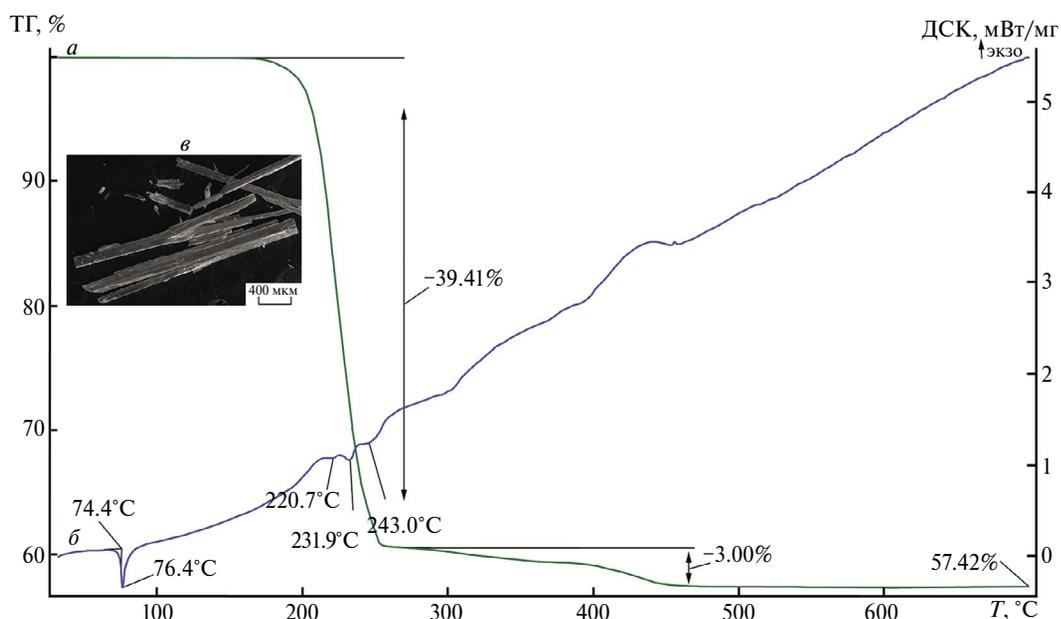


Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДСК (б); размер и форма кристаллов I (в).

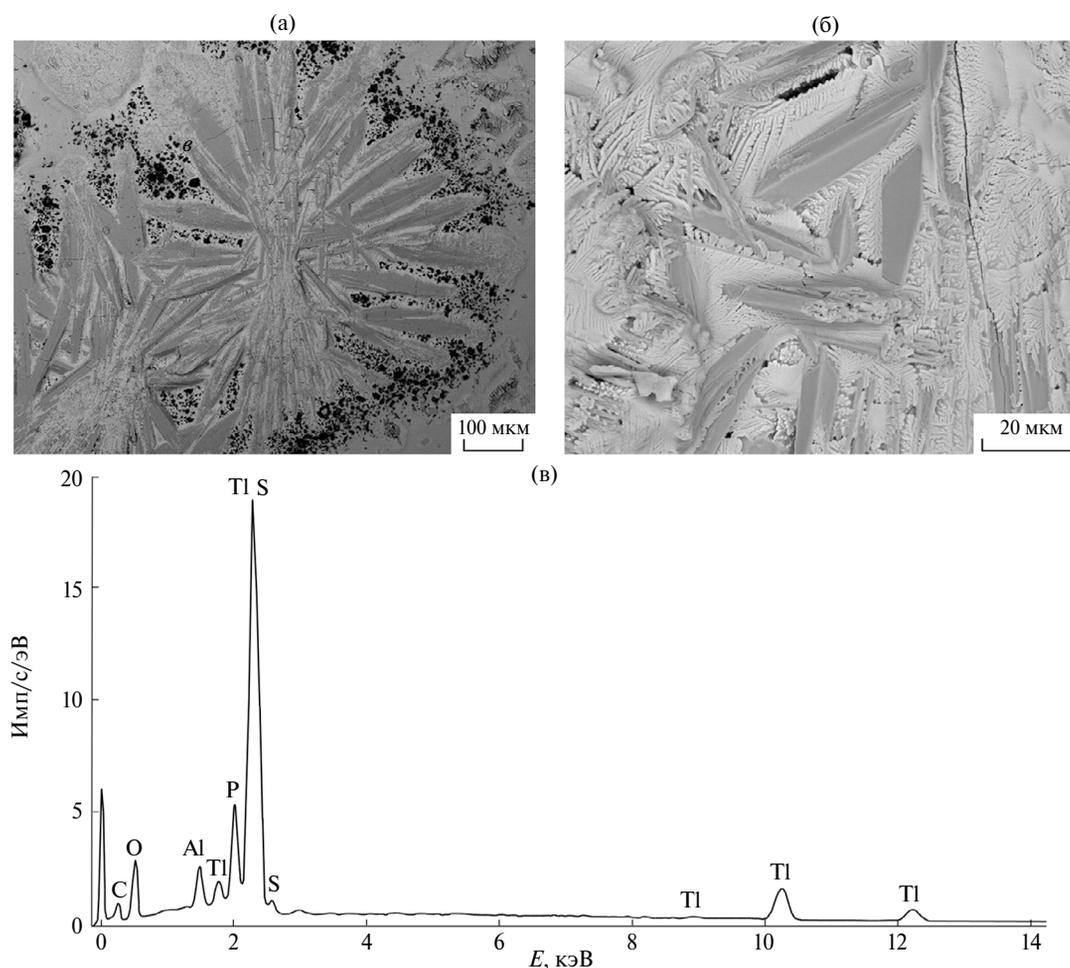


Рис. 6. Укрупненный фрагмент дна тигля с остаточным веществом после термоллиза I (а), размер, форма и микро- структура частиц вещества (б) и его энергодисперсионный спектр (в).

элементного углерода, которое нередко наблюдается при термическом разложении веществ, включающих органические группы, в инертной атмосфере.

В настоящем исследовании препаративно выделен новый ди-изо-амилдитиофосфат таллия(I), $[Tl\{S_2P(O-iso-C_5H_{11})_2\}]$, подробно охарактеризованный по данным методов РСА, СТА, ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) и ИК-спектроскопии. В кристаллическом состоянии комплекс представлен двумя (1 : 1) видами структурно-неэквивалентных молекул (A и B), в которых атом металла анизобидентатно координирует единственный лиганд Dtrph с образованием малоразмерного четырехчленного металлоцикла $[TlS_2P]$ в конформации «бабочка». За счет межмолекулярных парных вторичных связей $Tl \cdots S$ и $Tl \cdots O$ каждая из молекул выстраивает псевдополимерную цепь типа $(\cdots A \cdots A \cdots A \cdots)_n$ или $(\cdots B \cdots B \cdots B \cdots)_n$. Между этими разнородными цепями, в свою очередь, также реализуются множественные неэквивалентные вторичные

взаимодействия $Tl \cdots S$ (но более слабые), в результате чего формируется свдвоенная супрамолекулярная лента. Таким образом, несмотря на относительно простой состав, полученный ди-изо-амилдитиофосфат таллия(I) демонстрирует способность к самоорганизации сложной супрамолекулярной структуры. При изучении термического поведения комплекса установлено, что его термоллиз в инертной атмосфере аргона проходит в относительно мягких условиях и узком температурном интервале. По данным методов микрозонда и термогравиметрии остаточным веществом после термоллиза является тетрадиофосфат таллия(I), Tl_3PS_4 .

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные данные получены с использованием научного оборудова-

ния Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-03-2023-642). Элементный анализ и ИК-спектральные исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Аналитические исследования остаточного вещества проведены в ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований» ИГиП ДВО РАН (лаборатория микроскопии и структурно-молекулярных исследований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sánchez-Chapul L., Santamaría A., Aschner M. et al. // Front. Genet. 2023. V. 14. Art. 1168713.*
- Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A. // Sci. Rep. 2021. V. 11. Art. 15699.*
- Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C. // Polyhedron. 2013. V. 65. P. 316.*
- Gomathi G., Thirumaran S., Ciattini S. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 424.*
- Manar K.K., Rajput G., Yadav M.K. et al. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. № 18. P. 5733.*
- Liu X.Z., Xue H., Zhao J. et al. // Rare Metals. 1998. V. 17. № 3. P. 232.*
- Иванов А.В., Конфедератов В.А., Герасименко А.В., Ларссон А.-К. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 11. С. 867 (Ivanov A.V., Konfederatov V.A., Gerasimenko A.V., Larsson A.-C. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 11. P. 857).
<https://doi.org/10.1134/S1070328409110116>*
- Родина Т.А., Иванов А.В., Конфедератов В.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1858 (Rodina T.A., Ivanov A.V., Konfederatov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 11. P. 1779).
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110138>*
- Firdoos T., Kumar P., Radha A. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 2. P. 832.*
- Firdoos T., Kumar P., Sharma N. et al. // CrystEngComm. 2023. V. 25. № 26. P. 3777.*
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.*
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.*
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.*
- Казизица Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.*
- Rockett J. // Appl. Spectrosc. 1962. V. 16. № 2. P. 39.*
- Mehrotra R.C., Srivastava G., Chauhan B.P.S. // Coord. Chem. Rev. 1984. V. 55. № 3. P. 207.*
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.*
- Ahmad R., Srivastava G., Mehrotra R.C. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 89. № 1. P. 41.*
- Rodina T.A., Korneeva E.V., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Spectrochim. Acta. A. 2015. V. 149. P. 881.*
- Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 13. P. 2210.*
- Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 327. № 2. P. 370.*
- Иванов А.В., Анцуткин О.Н., Форслинг В., Родионова Н.А. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 323 (Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W., Rodionova N.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 5. P. 301).
<https://doi.org/10.1023/A:1023611415080>*
- Иванов А.В., Ларссон А.-К., Родионова Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 3. С. 423 (Ivanov A.V., Larsson A.-C., Rodionova N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 3. P. 373).*
- Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.*
- Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.*
- Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.*
- Alvarez S. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.*
- Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E. // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.*
- Allinger N.L., Zhou X., Bergsma J. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM.) 1994. V. 312. № 1. P. 69.*
- Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 10. С. 602 (Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 10. P. 638).
<https://doi.org/10.1134/S1070328417100013>*
- Andrae H., Blachnik R. // J. Alloys Compd. 1992. V. 189. № 2. P. 209.*
- Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1981. № 11/12. P. 429.*
- Wibbelmann C., Brockner W., Eisenmann B., Schäfer H. // Z. Naturforsch. B. 1983. V. 38. № 12. P. 1575.*
- Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al. // Phys. Scripta. 2005. V. T115. P. 162.*
- Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву В.Т. и др. // Изв. АН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 888 (Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 6. P. 802).
<https://doi.org/10.3103/S1062873815060179>*
- Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 12. P. 2479.*
- Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву В.Т. и др. // Журн. структурной химии. 2017. Т. 58. № 6. С. 1268 (Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al. // J. Struct. Chem. V. 58. № 6. P. 1220).
<https://doi.org/10.1134/S002247661706021X>*

Pseudopolymeric Thallium(I) Di-*iso*-pentyl Dithiophosphate, [Tl{S₂P(O-*iso*-C₅H₁₁)₂}]⁺: Synthesis, Structural Organization (Role of Secondary Tl⁺⋯S and Tl⁺⋯O Interactions in Supramolecular Self-Assembly), and Thermal Behavior

O. A. Bredyuk^a, I. A. Lutsenko^b, Yu. V. Nelyubina^c, S. V. Zinchenko^d, and A. V. Ivanov^{a,*}

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

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

^c Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^d Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

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

Crystalline pseudopolymeric thallium(I) di-*iso*-pentyl dithiophosphate (Dtph), [Tl{S₂P(O-*iso*-C₅H₁₁)₂}]⁺ (I), is synthesized and characterized in detail by single-crystal XRD (CIF file CCDC no. 2296421), simultaneous thermal analysis (STA), multinuclear (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR and IR spectroscopy. Nonequivalent molecules of two types containing Tl(1) and Tl(2) atoms (hereinafter molecules *A* and *B*, respectively) are involved (1 : 1) in the formation of the structure of compound I. In both molecules, the *S,S'*-anisobidentate coordination of the Dtph ligands (Tl–S bond lengths 3.006–3.092 Å) results in the formation of small-size four-membered metallocycles [TlS₂P] (a 'butterfly' conformation) with significantly averaged P–S bond lengths (1.966–1.985 Å). Molecules *A* and *B* are structurally ordered upon the construction of supramolecular chains of two types (⋯*A*⋯*A*⋯)_n and (⋯*B*⋯*B*⋯)_n with oppositely directed structural units combined by paired secondary Tl⁺⋯S and Tl⁺⋯O interactions alternating over the chain length. In turn, paired secondary (but weaker) Tl⁺⋯S interactions occur between molecules *A* and *B* belonging to two neighboring pseudopolymeric chains. The multiplicity of these interactions provides the formation of double supramolecular ribbons. The thermal behavior of compound I is studied by the STA technique under an argon atmosphere. Thallium(I) tetrathiophosphate Tl₄PS₄ is identified as the only end product of the thermolysis of compound I. Electron probe microanalysis (EPMA) and scanning electron microscopy (SEM) are used to study the residual substance.

Keywords: thallium(I) di-*iso*-pentyl dithiophosphate, crystal structure, supramolecular self-assembly, secondary interactions (Tl⁺⋯S, Tl⁺⋯O), thermal behavior

REFERENCES

1. Sánchez-Chapul L., Santamaría A., Aschner M. et al. // *Front. Genet.* 2023. V. 14. Art. 1168713.
2. Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A. // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. Art. 15699.
3. Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C. // *Polyhedron.* 2013. V. 65. P. 316.
4. Gomathi G., Thirumaran S., Ciattini S. // *Polyhedron.* 2015. V. 102. P. 424.
5. Manar K.K., Rajput G., Yadav M.K. et al. // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. № 18. P. 5733.
6. Liu X.Z., Xue H., Zhao J. et al. // *Rare Metals.* 1998. V. 17. № 3. P. 232.
7. Ivanov A.V., Konfederatov V.A., Gerasimenko A.V., Larsson A.-C. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. V. 35. № 11. P. 857.
<https://doi.org/10.1134/S1070328409110116>
8. Rodina T.A., Ivanov A.V., Konfederatov V.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 11. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110138>
9. Firdoos T., Kumar P., Radha A. et al. // *New J. Chem.* 2022. V. 46. № 2. P. 832.
10. Firdoos T., Kumar P., Sharma N. et al. // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 26. P. 3777.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
14. Kazitsyna L.A. and Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii* (Applicatin of UV, IR, NMR, and Mass Spectroscopy), Moscow: Mosk. Univ., 1979.
15. Rockett J. // *Appl. Spectrosc.* 1962. V. 16. № 2. P. 39.
16. Mehrotra R.C., Srivastava G., Chauhan B.P.S. // *Coord. Chem. Rev.* 1984. V. 55. № 3. P. 207.
17. Bellamy L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York: Wiley, 1958.
18. Ahmad R., Srivastava G., Mehrotra R.C. // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. V. 89. № 1. P. 41.
19. Rodina T.A., Korneeva E.V., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // *Spectrochim. Acta. A.* 2015. V. 149. P. 881.
20. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // *Polyhedron.* 2011. V. 30. № 13. P. 2210.
21. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 327. № 2. P. 370.

22. *Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W., Rodionova N.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 5. P. 301. <https://doi.org/10.1023/A:1023611415080>
23. *Ivanov A.V., Larsson A.-C., Rodionova N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 3. P. 373.
24. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
25. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
26. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
27. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
28. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.
29. *Allinger N.L., Zhou X., Bergsma J.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM.) 1994. V. 312. № 1. P. 69.
30. *Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 10. P. 638. <https://doi.org/10.1134/S1070328417100013>
31. *Andrae H., Blachnik R.* // J. Alloys Compd. 1992. V. 189. № 2. P. 209.
32. *Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1981. № 11/12. P. 429.
33. *Wibbelmann C., Brockner W., Eisenmann B., Schäfer H.* // Z. Naturforsch. B. 1983. V. 38. № 12. P. 1575.
34. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al.* // Phys. Scripta. 2005. V. T115. P. 162.
35. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 6. P. 802. <https://doi.org/10.3103/S1062873815060179>
36. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Ya. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 12. P. 2479.
37. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T. et al.* // J. Struct. Chem. V. 58. № 6. P. 1220. <https://doi.org/10.1134/S002247661706021X>