

Том 49, Номер 3

ISSN 0132-344X

Март 2023



# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

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



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 49, номер 3, 2023

---

---

- Комплексы трикарбонилжелеза на основе N,N'-дизамещенных  
фенантренидииминов  
*Г. Г. Казаков, Н. О. Дружков, Е. В. Баранов, В. К. Черкасов* 131
- Комплексы  $R_2Sn(IV)L$  с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа:  
синтез, строение, редокс-свойства  
*И. В. Смолянинов, Д. А. Бурмистрова, Н. П. Поморцева, Ю. К. Воронина,  
А. И. Поддельский, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко* 138
- Новый биосовместимый металл-органический координационный полимер,  
полученный методами “зеленой” химии  
*Е. А. Майорова, А. М. Пак, Ю. В. Нелюбина, В. В. Новиков* 157
- Синтез, строение и свойства комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II)  
с (4Z)-4-[(2-фурилметиламино)метилен]-5-метил-2-фенилпиразол-3-оном  
*В. Г. Власенко, А. С. Бурлов, М. С. Милутка, Ю. В. Кошценко, А. И. Ураев,  
В. А. Лазаренко, Н. И. Макарова, А. В. Метелица,  
А. А. Зубенко, Д. А. Гарновский* 163
- Новые бис-о-семихиноновые комплексы кобальта с бидентатными  
N-донорными лигандами  
*А. А. Золотухин, М. П. Бубнов, Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин,  
А. С. Богомяков, В. К. Черкасов* 174
- Особенности реакций окислительного присоединения триарилсурьмы  
с дигидроксibenзойными кислотами  
*В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. В. Белов* 183
- 
-



УДК 541.49;546.725

## КОМПЛЕКСЫ ТРИКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ N,N'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ

© 2023 г. Г. Г. Казаков<sup>1, 2, \*</sup>, Н. О. Дружков<sup>1</sup>, Е. В. Баранов<sup>1</sup>, В. К. Черкасов<sup>1, 2</sup>

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

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Изучено окислительное присоединение N,N'-дизамещенных фенантрендииминов к карбонилам железа. По реакции акцепторных фенантрендииминов с Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> получены комплексы трикарбонила железа(I) с анион-радикальными формами лигандов. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, строение комплекса на основе N,N'-бис(3-трифторметилфенил)-фенантрендиимина и лиганда имидазол-2-она установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2173471 и 2173472 соответственно).

**Ключевые слова:** фенантрендиимин, железо(I), карбонил железа, PCA

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600205, **EDN:** STUFOK

Лиганды α-дииминового ряда применяются для построения широкого спектра металлокомплексов непереходных и переходных элементов. Интерес к подобным лигандам обусловлен их редокс-активностью — они способны обратимо принимать один или два электрона, находясь в координационной сфере металла.

Фенантрендиимины являются малоизученными лигандами в координационной химии, в основном из-за относительно недавнего открытия рациональных путей синтеза [1, 2]. Совокупность расширенной ароматической системы и возможностей регулирования стерических и электронных эффектов позволяет использовать их для стабилизации низковалентных состояний элементов 14–15 групп [3–5]. Комплексы железа с α-дииминовыми лигандами [6–13] представляют интерес в качестве катализаторов для разнообразных химических превращений [9, 14–21]. Сообщений о синтезе фенантрендииминных комплексов железа на данный момент в литературе нет.

Цель настоящей работы — получение комплексов железа на основе N,N'-дизамещенных 9,10-фенантрендииминов. Для изучения были выбраны диимины, различные по стерической загруженности и электроноакцепторным свойствам: 2,6-ди-*изо*-пропилфенил (**L**<sup>1</sup>) — с высокой стерической загруженностью; 2,6-ди-*изо*-пропилфенилзамещенный 2,7-дибромфенантрендиимин (**L**<sup>2</sup>), обладающий объемными заместителями и высокой

акцепторностью, и 3-трифторметилфенил (**L**<sup>3</sup>) — самый электроноакцепторный, но обладающий малой стерической загруженностью (схема 1).

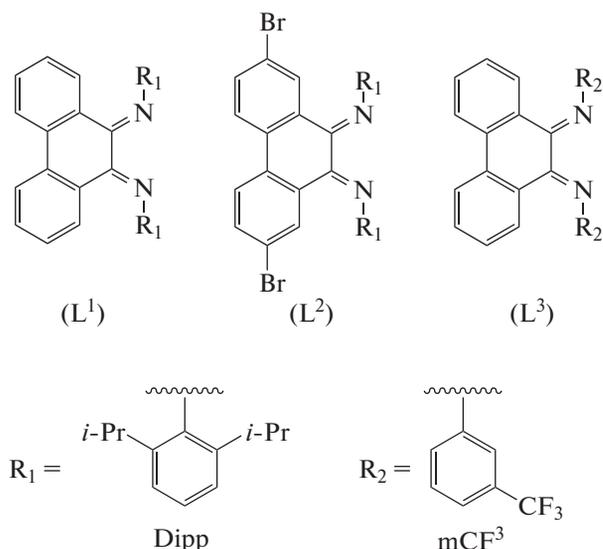


Схема 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лигандов **L**<sup>1</sup>, **L**<sup>3</sup> [2] и 2,7-дибромфенантрендиимина [22] осуществляли согласно литературным методикам. Все операции по синтезу комплексов выполняли в вакуумированной системе. Растворители очищали по стандартным

методикам. ИК-спектры записывали на спектрометре ФСМ1201 в вазелиновом масле в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР записывали на спектрометрах Bruker Avance III (400 МГц) и Avance Neo (300 МГц). Элементный анализ выполняли с использованием Elementar Vario El Cube.

**Синтез N,N'-бис(2,6-ди-изо-пропилфенил)-2,7-дибромфенантрен-9,10-диимина (L<sup>2</sup>).** К раствору 2,7-дибром-9,10-фенантренина 5.0 г (13.66 ммоль) в толуоле (50 мл) при перемешивании с помощью магнитной мешалки добавляли шестикратный избыток 2,6-ди-изо-пропиланилина (15.46 мл, 82 ммоль). К полученному раствору прикапывали TiCl<sub>4</sub> 2.99 мл (5.18 г, 27.3 ммоль). Реакцию проводили в течение 4 ч. Органический слой промывали водой до нейтральной реакции. После удаления растворителя продукт выделяли из ацетонитрила. Выход 6.9 г (73.8%).

Найдено, %	C 66.78;	H 5.92;	N 4.06.
Для C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>			
вычислено, %	C 66.67;	H 5.89;	N 4.09.

ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ, м.д.): 8.78 (с., 1H), 7.23–7.29 (м., 1H), 7.20 (с., 1H), 7.01–7.07 (м., 3H), 6.90–7.00 (м., 6H), 2.97 (септ., J = 6.8 Гц, 2H), 2.02 (септ., J = 6.8 Гц, 2H), 1.12 (д., J = 6.9 Гц, 6H), 1.09 (д., J = 6.9 Гц, 6H), 0.82 (д., J = 6.6 Гц, 6H), 0.75 (д., J = 6.7 Гц, 6H).

ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ, м.д.): 156.91, 146.18, 135.18, 135.08, 134.64, 133.84, 132.15, 131.74, 130.49, 130.16, 127.8, 127.55, 125.91, 125.14, 125.02, 124.01, 123.85, 122.59, 29.04, 27.56, 24.61, 23.29, 22.62, 22.25.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1640 с, 1617 с, 1587 ср, 1486 ср, 1438 с, 1406 ср, 1361 ср, 1322 ср, 1280 с, 1254 с, 1219 ср, 1187 сл, 1168 сл, 1101 сл, 1078 сл, 1057 сл, 1041 сл, 1005 сл, 962 сл, 936 сл, 892 ср, 837 сл, 812 с, 794 ср, 765 с, 760 с, 732 ср, 717 ср, 701 сл, 669 сл, 652 сл, 512 сл, 459 сл.

**Синтез комплекса L<sup>2</sup>Fe(CO)<sub>3</sub> (I).** Раствор 0.2 г (0.292 ммоль) L<sup>2</sup> в толуоле прибавляли к суспензии 0.106 г (0.292 ммоль) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> в толуоле. Смесь перемешивали в течение 12 ч, цвет изменился с красного на интенсивно бордовый. Толуол и Fe(CO)<sub>5</sub> удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в гексане. Комплекс выделяли после концентрирования до 2 мл в виде темно-красного порошка. Выход 0.146 г (60.6%).

Найдено, %	C 59.79;	H 4.90;	N 3.38.
Для C <sub>41</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> Fe			
вычислено, %	C 59.73;	H 4.89;	N 3.40.

ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ, м.д.): 7.2–7.37 (м., 3H), 6.88–7.10 (м., 9H), 3.03–3.08 (м., 4H), 1.22 (ш.с., 12H), 0.84 (ш.с., 12H).

ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ, м.д.): 211.87, 157.53, 144.31, 141.67, 138.23, 137.81, 129.85, 129.44, 129.01, 128.63, 126.79, 126.33, 126.07, 125.33, 124.64, 124.21, 124.0, 123.56, 119.54, 118.56, 27.95, 23.64, 23.11.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 2044 с, 1979 с, 1967 с, 1588 сл, 1487 ср, 1462 с, 1456 с, 1377 с, 1333 с, 1303 сл, 1277 сл, 1257 сл, 1180 ср, 1167 ср, 1127 ср, 1090 ср, 1068 ср, 999 с, 898 ср, 895 ср, 846 ср, 820 с, 793 ср, 761 с, 725 ср, 698 ср, 667 ср, 623 ср, 609 ср, 585 сл, 570 сл, 541 сл, 521 сл, 506 сл.

**Синтез комплекса L<sup>3</sup>Fe(CO)<sub>3</sub> (II) и фенантроимидазол-2-она (L<sup>4</sup>).** Раствор 0.3 г (0.607 ммоль) L<sup>3</sup> в толуоле прибавляли к суспензии 0.110 г (0.303 ммоль) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> в толуоле. Смесь перемешивали в течение 12 ч, цвет менялся с красного на интенсивно бордовый. Толуол и Fe(CO)<sub>5</sub> удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в гексане и отфильтровывали от бесцветного порошка (L<sup>4</sup>). Комплекс II выделяли после замены растворителя на диэтиловый эфир и концентрирования до 2 мл в виде темно-красных игольчатых кристаллов. Выход II 0.135 г (35%), L<sup>4</sup> – 0.137 г (43.1%) относительно диимина.

Найдено, %	C 58.70;	H 2.54;	N 4.42.
Для C <sub>31</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Fe			
вычислено, %	C 58.84;	H 2.57;	N 4.39.

Комплекс II: ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ, м.д.): 8.03 (д., J = 8.1 Гц, 2H), 7.73 (д., J = 5.2 Гц, 2H), 7.27 (д., J = 7.4 Гц, 2H), 7.15–7.23 (м., 4H), 7.07 (т., J = 7.6 Гц, 2H), 6.90 (т., J = 7.9 Гц, 2H), 6.77 (т., J = 7.7 Гц, 2H).

ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ, м.д.): 209.83, 159.21, 148.30, 130.66, 129.95, 127.80, 127.56, 127.04, 126.68, 126.43, 126.00, 124.12, 122.47, 122.39, 122.35, 120.7, 120.67, 120.64.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 2042 с, 1980 с, 1973 с, 1750 сл, 1638 ср, 1618 ср, 1587 ср, 1460 с, 1406 сл, 1378 с, 1280 ср, 1254 сл, 1215 сл, 1168 сл, 1100 сл, 1078 сл, 1056 сл, 1004 сл, 962 сл, 936 ср, 899 сл, 891 ср, 839 сл, 811 с, 795 с, 760 с, 731 ср, 723 с, 669 сл, 664 сл, 631 сл, 587 сл, 568 сл.

Лиганд L<sup>4</sup>: ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 8.79 (д., J = 8.4 Гц, 2H), 7.90 (с., 2H), 7.7–7.87 (м., 6H), 7.54–7.62 (м., 2H), 7.33–7.42 (м., 2H), 7.24 (д., J = 8.0 Гц, 2H).

ЯМР <sup>13</sup>C (75 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 154.40, 137.16, 132.32 (кв., J = 33.3 Гц), 131.88, 130.35, 128.31, 126.89, 125.71 (д.кв., J = 11.5, 3.7 Гц), 125.34, 124.03, 121.71, 121.26, 120.71, 120.61.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединений II и L<sup>4</sup>

Параметр	Значение	
	II	L <sup>4</sup>
Брутто-формула	C <sub>31</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Fe	C <sub>29</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OF <sub>6</sub>
<i>M</i>	634.31	522.44
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.7494(6)	22.9831(10)
<i>b</i> , Å	12.2373(7)	10.2587(5)
<i>c</i> , Å	13.1216(7)	9.6320(4)
$\alpha$ , град	111.594(2)	90
$\beta$ , град	111.236(2)	96.9224(16)
$\gamma$ , град	92.218(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1329.78(13)	2254.45(17)
<i>Z</i>	2	4
$\rho$ (выч.), мг/м <sup>3</sup>	1.584	1.539
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.647	0.128
$\theta$ , град	2.28–29.13	2.97–27.48
Число собранных отражений	10 505	14 581
Число независимых отражений	6942	2592
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0240	0.0496
<i>S</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.023	1.053
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0468, 0.1134	0.0506, 0.1105
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем параметрам)	0.0603, 0.1228	0.0758, 0.1210
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.653/–0.770	0.330/–0.350

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1695 с, 1611 сл, 1597 сл, 1568 сл, 1520 ср, 1494 ср, 1459 с, 1445 с, 1431 ср, 1396 ср, 1385 ср, 1333 с, 1310 ср, 1285 ср, 1269 ср, 1253 ср, 1200 ср, 1183 ср, 1172 с, 1139 с, 1122 с, 1093 ср, 1066 с, 1050 сл, 1005 сл, 991 сл, 978 сл, 951 сл, 900 сл, 887 сл, 856 ср, 811 ср, 793 сл, 776 сл, 756 ср, 738 с, 717 ср, 700 ср, 667 сл, 658 сл, 650 ср, 614 сл, 550 сл, 528 сл.

Найдено, % C 66.75; H 3.12; N 5.31.  
Для C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OF<sub>6</sub>  
вычислено, % C 66.67; H 3.09; N 5.36.

РСА соединений II и L<sup>4</sup> проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирование). Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведен с использованием программы APEX3 [23]. Экспериментальные

наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [24, 25]. Структуры II и L<sup>4</sup> решены прямыми методами по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [26] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно. Расчеты структур проведены с использованием программного пакета SHELXTL [27, 28]. Учет поглощения произведен в программе SADABS [29]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур II и L<sup>4</sup> приведены в табл. 1, значения их основных длин связей и углов – в табл. 2.

Структуры депонированы в Кембриджском банке кристаллографических данных (CCDC № 2173471 (II), 2173472 (L<sup>4</sup>); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

**Таблица 2.** Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в соединениях II и L<sup>4</sup>

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
II			
Fe(1)–C(29)	1.803(2)	Fe(1)–N(2)	1.909(2)
Fe(1)–C(30)	1.808(2)	N(1)–C(1)	1.347(3)
Fe(1)–C(31)	1.801(2)	N(2)–C(2)	1.350(3)
Fe(1)–N(1)	1.906(2)	C(1)–C(2)	1.430(3)
L <sup>4</sup>			
C(15)–O(1)	1.222(3)	N(1)–C(1)	1.405(2)
C(15)–N(1)	1.383(2)	C(1)–C(1A)	1.367(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
II			
N(1)Fe(1)N(2)	79.44(7)	N(2)Fe(1)C(30)	159.52(10)
N(1)Fe(1)C(30)	92.54(9)	C(31)Fe(1)N(1)	111.17(9)
N(2)Fe(1)C(29)	92.43(9)	C(31)Fe(1)N(2)	104.36(9)
C(29)Fe(1)C(30)	86.35(10)	C(31)Fe(1)C(29)	95.50(10)
N(1)Fe(1)C(29)	153.26(9)	C(31)Fe(1)C(30)	96.10(11)
L <sup>4</sup>			
N(1)C(15)N(1A)	105.5(2)	N(1)C(15)O(1)	127.25(10)

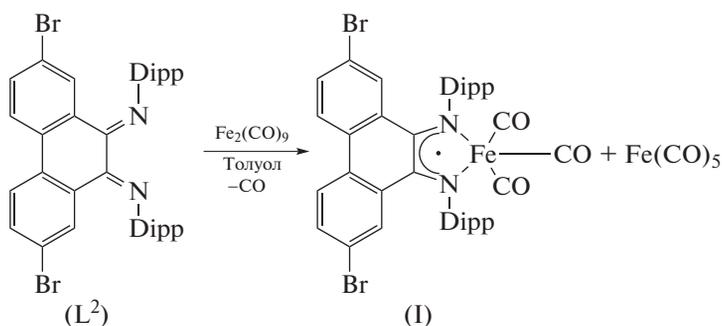
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве удобного метода синтеза металлокомплексов было выбрано окислительное присоединение дииминов к карбонилам железа. Подобранный подход позволяет получать целевые комплексы с минимальным количеством побочных продуктов. Оказалось, что с пентакарбониллом железа фенантрендиимины не вступают в реакцию даже при нагревании смесей независимо от своих стерических или акцепторных характеристик.

При использовании Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> в реакцию вступают только диимины L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup>, обладающие высокой акцепторностью. Реакция протекает при перемешивании в течение 12 ч в толуоле. При удалении растворителя в вакуумированной системе был

обнаружен летучий продукт бледно желтого цвета, который с помощью хромато-масс-спектрометрии определен как Fe(CO)<sub>5</sub>. В литературе имеются примеры подобного взаимодействия диазидинов с Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> с выделением пентакарбонила железа [6, 30].

При взаимодействии двух эквивалентов лиганда L<sup>2</sup> с одним эквивалентом Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (схема 2) цвет раствора изменился с красного на фиолетовый и наблюдалось выделение газа. После отделения от летучих компонентов остаток содержал половину взятого в реакцию диимины и комплекс I, который выделили в индивидуальном состоянии в виде темно-красного порошка.

**Схема 2.**

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I наблюдаются сигналы атомов водорода эквивалентных алкильных групп арильных заместителей при атомах азота, что говорит о симметричности (*E,E*-конфигурации) органического фрагмента, тогда как свободный диимин имеет несимметричную *E,Z*-конфигурацию [2]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержит пик при 211 м.д., что свидетельствует о наличии карбонильного лиганда. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения органического лиганда и ин-

тенсивные полосы поглощения в районе 1975 и 2040  $\text{см}^{-1}$ , что характерно для терминальных CO.

Реакция с таким же соотношением реагентов в случае с 3-трифторметилфенилзамещенным диимином имеет некоторые отличия – не удастся зафиксировать выделение газа. Оставшаяся реакционная смесь после удаления  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  содержит два продукта, выделенные в чистом виде – интенсивно окрашенный металлокомплекс II и бесцветные кристаллы  $\text{L}^4$  (схема 3).

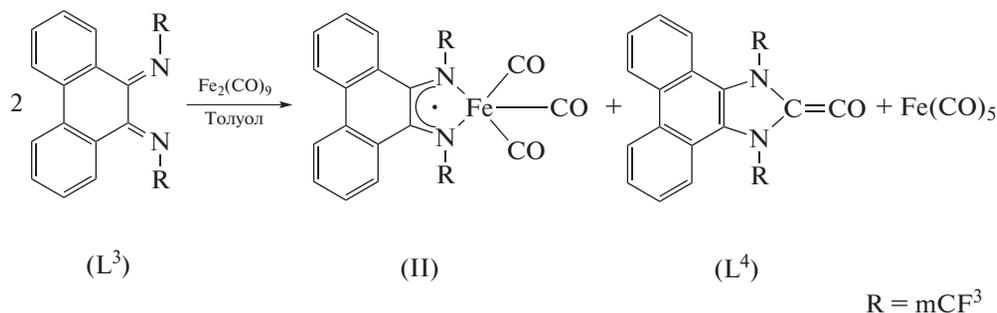


Схема 3.

Схожесть ЯМР и ИК-спектров I и II позволяет предположить одинаковое строение этих соединений.

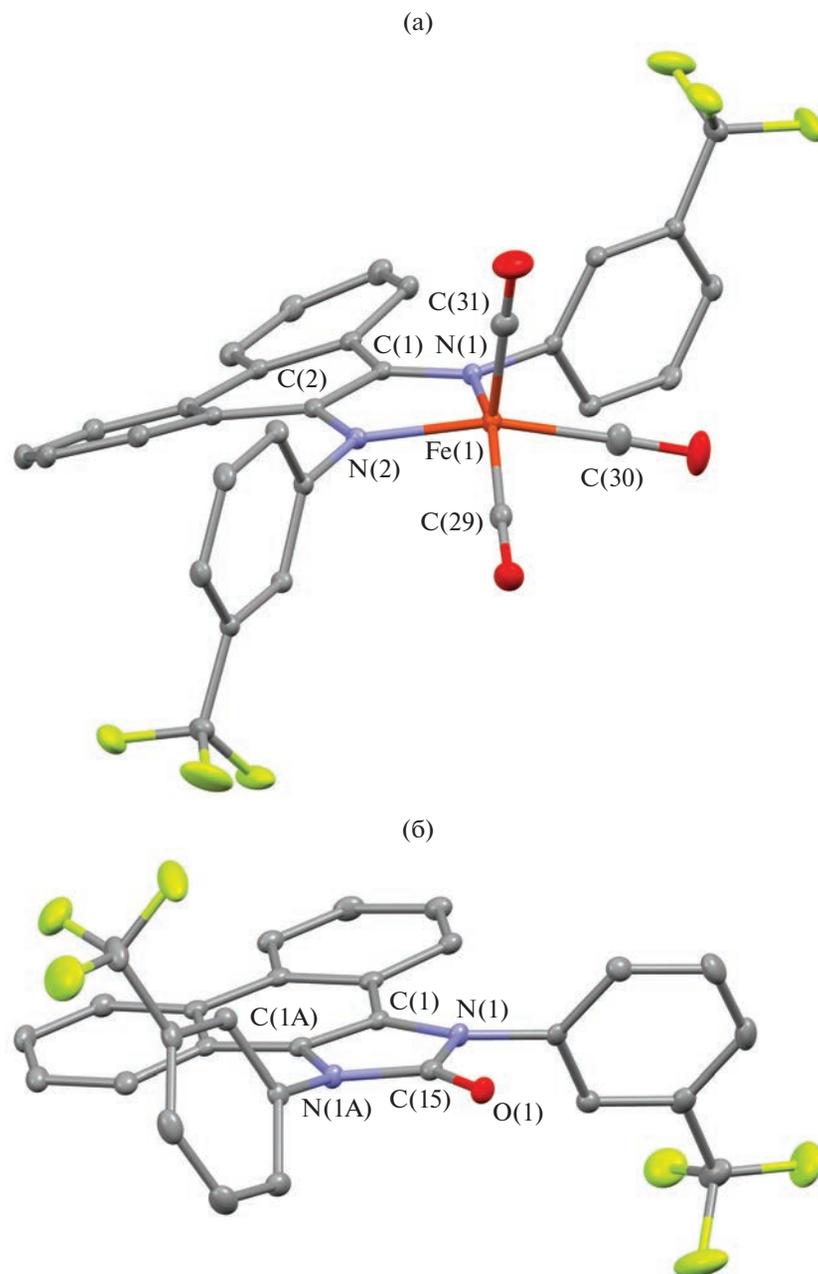
Кристаллы II, пригодные для РСА, получали из эфира. Молекула соединения II представляет собой пятикоординационный комплекс железа (рис. 1а). Атом Fe(1) имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение. Величина  $\tau$  для координационной сферы Fe(1) составляет 0.10, что близко к аналогичной величине для идеальной тетрагональной пирамиды ( $\tau = 0$ ) [31]. Дииминовый лиганд и два карбонильных заместителя с атомами C(29) и C(30) находятся в основании пирамиды, а третий  $\text{C}\equiv\text{O}$  лиганд с атомом C(31) занимает апикальную позицию. Подобное строение характерно для  $\alpha$ -дииминовых комплексов с трикарбонилем железа [7, 8]. Длины связей C–N и C–C, составляющие 1.347(3), 1.350(3) и 1.430(3) Å соответственно, характерны для анион-радикальной формы лиганда [32]. Фенантреновый фрагмент дииминового лиганда неплоский со средним отклонением углеродных атомов в 0.14 Å. Получить кристаллы комплекса I, пригодные для РСА, не удалось, соединение независимо от условий выпадает в виде тонких игольчатых кристаллов.

Несмотря на радикальную природу органического лиганда комплексы I, II диамагнитны, что связано с антиферромагнитным взаимодействием электронов анион-радикала и атома низкоспинового железа(I). Попытки заместить группы CO в комплексах трикарбонила железа(I) и получить соединения железа в более высокой степени окис-

ления действием избытка диимина не увенчались успехом.

Бесцветные кристаллы  $\text{L}^4$  оказались плохо растворимы в ароматических и предельных углеводородах. ИК-спектр соединения содержит интенсивную полосу поглощения карбонильной группы при 1695  $\text{см}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  видны сигналы протонов фенантрендиамидного фрагмента в симметричной конфигурации. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  помимо сигналов от фенантреновой части содержит пик при 154 м.д. Строение соединения  $\text{L}^4$  было определено рентгеноструктурным анализом (рис. 1б). Молекула  $\text{L}^4$  симметрична, поворотная ось 2-го порядка проходит через центр связи C(1)–C(1A) и далее по связи O(1)–C(15). В отличие от комплекса II, фенантреновый фрагмент плоский. Среднее отклонение углеродных атомов от плоскости фенантрена составляет 0.03 Å. В молекулах II и  $\text{L}^4$   $\text{CF}_3$ -группы фенильных заместителей направлены по разные стороны от плоскости фенантрендииминового лиганда. Аналогичная конфигурация 3-трифторметилфенильных заместителей обнаружена в фенантрендииминовом комплексе  $\text{ZnI}_2$  [33]. Можно отметить, что единственное упоминание о подобных продуктах при взаимодействии дииминов с карбонилами переходных металлов известно только для реакции диазидиена с карбонилем железа [34].

Таким образом, было изучено взаимодействие N,N'-диарилзамещенных фенантрендииминов с карбонилами железа. Обнаружено, что в реакцию



**Рис 1.** Молекулярные структуры анион-радикального комплекса II (а) и лиганда  $L^4$  (б). Тепловые эллипсоиды представлены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

вступает  $Fe_2(CO)_9$  и только с акцепторными фенантрендииминами, приводя к трикарбонильным комплексам Fe(I) с анион-радикальным лигандом. При использовании фенантрендииминов с малообъемными заместителями при атомах азота происходит образование еще одного продукта реакции – фенантроимидазол-2-она.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90063).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao B., Luo X., Gao W. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2755.
2. Cherkasov V.K., Druzhkov N.O., Kocherova T.N. et al. // Tetrahedron. 2012. V. 68. P. 1422.
3. Druzhkov N.O., Kazakov G.G., Shavyrin A.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 90. P. 92.
4. Abakumov G., Druzhkov N., Kazakov G. et al. // Dokl. Chem. 2019. V. 489. P. 279.
5. Kazakov G.G., Druzhkov N.O., Baranov E.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946–947. P. 121887.
6. Otsuka S., Yoshida T., Nakamura A. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 20.
7. Brown J.A., Chaparro A.L., McCarthy L.C. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115168.
8. Janes T., Rawson J.M., Song D. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 10640.
9. Wekesa F.S., Arias-Ugarte R., Kong L. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 5051.
10. Liang Q., Lin J.H., DeMuth J.C. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 12287.
11. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Khvoynova N.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 2122.
12. Villa M., Miesel D., Hildebrandt A. et al. // Chem-CatChem. 2017. V. 9. P. 3203.
13. Koten G.V., Vrieze K. Advances in Organometallic Chemistry. N.Y.: Academic Press, 1982. P. 151.
14. Brown L.A., Wekesa F.S., Unruh D.K. et al. // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2017. V. 55. P. 2824.
15. Bart S.C., Hawrelak E.J., Lobkovsky E., Chirik P.J. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 5518.
16. Schmidt V.A., Kennedy C.R., Bezdek M.J., Chirik P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 3443.
17. tom Dieck H., Dietrich J. // Angew. Chem. Int. Ed. 1985. V. 24. P. 781.
18. Lichtenberg C., Adelhardt M., Gianetti T.L. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 6230.
19. Saini A., Smith C.R., Wekesa F.S. et al. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 9368.
20. Liang Q., DeMuth J.C., Radović A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 13811.
21. Yu X., Zhu F., Bu D., Lei H. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 15321.
22. Unver E.K., Tarkuc S., Udum Y.A. et al. // J. Polym. Sci. A. 2010. V. 48. P. 1714.
23. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version. 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2018.
24. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version. 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2017.
25. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystal. 2015. V. 48. P. 3.
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
28. SHELXTL. Structure Determination Software Suite. Version. 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
29. SADABS. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Version. 2016/2. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2016.
30. Shi Q.Z., Richmond T.G., Trogler W.C., Basolo F. // Organometallics. 1982. V. 1. P. 1033.
31. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al. // Dalton Trans. 1984. V. P. 1349.
32. Kazakov G., Druzhkov N., Cherkasov V. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 178.
33. Abakumov G.A., Druzhkov N.O., Kocherova T.N. et al. // Dokl. Chem. 2016. V. 467. P. 109.
34. Frühauf H.-W., Landers A., Goddard R., Krüger C. // Angew. Chem. Int. Ed. 1978. V. 17. P. 64.

УДК 546.814:547.56.4:544.653:547.304.2

## КОМПЛЕКСЫ $R_2Sn(IV)L$ С O,N,O'-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕДОКС-СВОЙСТВА

© 2023 г. И. В. Смолянинов<sup>1, \*</sup>, Д. А. Бурмистрова<sup>1</sup>, Н. П. Поморцева<sup>1</sup>, Ю. К. Воронина<sup>2</sup>, А. И. Поддельский<sup>3</sup>, Н. Т. Берберова<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые комплексы олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа ( $L^1H_2-L^4H_2$ ) вида  $(L^n)SnR_2$  ( $R = Ph$  (I–III), Et (IV–VII)). Молекулярное строение соединений I–III, VI и VII в кристаллическом виде установлено методом РСА (CIF files CCDC № 2181140 (I), 2181142 (II), 2181143 (III ·  $CH_3CN$ ), 2181141 (VI), 2181139 (VII)). Комплексы олова I–III и VI являются моноядерными пятикоординатными. Комплекс VII в кристаллическом виде формирует димеры путем попарного мостикового связывания между атомами кислорода и олова моноядерных фрагментов. Редокс-активный лиганд в полученных соединениях находится в виде дианиона — имино-бис-фенолята. Изучены электрохимические свойства свободных лигандов и комплексов I–VII. В случае соединений I, II, IV и V с *трет*-бутильными заместителями в редокс-активном лиганде впервые электрохимически зафиксировано образование относительно устойчивых монокатионных и моноанионных форм. Присутствие электроактивной нитрогруппы приводит к дестабилизации окисленных форм комплексов и обуславливает появление дополнительного пика в катодной области. Величины энергетической щели между граничными редокс-орбиталями определены электрохимическим и спектральным методами. Полученные показатели имеют близкие значения и варьируются в диапазоне 2.43–2.68 эВ.

**Ключевые слова:** комплексы олова(IV), редокс-активные основания Шиффа, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, редокс-превращения

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600266, **EDN:** CUJMND

Рациональный дизайн новых комплексных соединений и всестороннее изучение их свойств в настоящее время является основой для поиска и выявления соединений-платформ, используемых при создании полезных материалов. Основания Шиффа относят к одним из простых и доступных лигандов для создания многоцентровых молекул. Подобного типа соединения, содержащие редокс-активные фенольные, пирокатехиновые, ферроценильные фрагменты и их комбинации, характеризуются выраженной биологической активностью [1–3] и широко используются в координационной химии [4–7]. Комплексы на основе лигандов данного класса находят применение в катализе [8, 9], в химии функциональных материалов, обладающих полезными механическими, термическими, химическими или оптоэлектронными свойствами [10–12]. С точки зрения медицинской и фармацевтической химии эти соединения привлекают внимание как противовирусные, противо-

грибковые, противомикробные, противотуберкулезные, противоопухолевые агенты [13–16].

Соединения олова(II/IV), содержащие редокс-активные лиганды [17–20], могут рассматриваться как потенциальные компоненты в молекулярной электронике, спинтронике, основа для создания литиевых источников тока, солнечных батарей и магнитоактивных материалов. Способность редокс-активных лигандов обратно изменять степень окисления, находясь в координационной сфере металла, представляет особый интерес для химии различных производных непереходных элементов. Это связано с тем фактом, что такие металлы, как правило, не имеют большого числа доступных редокс-состояний.

Применение O,N,O'-донорных оснований Шиффа в сочетании с металлоорганическими производными олова(IV) приводит к образованию комплексных соединений, способных уве-

личивать число доступных редокс-форм за счет изменения степени окисления/восстановления лиганда. Отличительной чертой таких комплексов является отсутствие необходимости вовлечения металла, поскольку лиганд может выполнять функцию резервуара электронов, что позволяет расширить границы применения металлов основных подгрупп. Дзамещенные органические производные олова(IV) оказались подходящими по размеру хелатирующими центрами для тридентатных оснований Шиффа на основе салицилового альдегида. Подобного типа объекты могут использоваться в качестве легко настраиваемой мультихромной системы, которая может быть достаточно лабильной за счет варьирования заместителей в ароматических кольцах лиганда или органических групп при атоме олова(IV) [21]. Данный подход находит применение при создании соединений, характеризующихся люминесцентной, флуоресцентной активностью [22].

Наряду со специфическими оптическими свойствами, комплексы олова(IV) с основаниями Шиффа относят к перспективным объектам в неорганической медицинской химии в виду их антимикробной, антипролиферативной, противоопухолевой, активности [23–25]. Модулирование биологических свойств возможно за счет сочетания оловоорганического фрагмента с основаниями Шиффа, содержащими антиоксидантные фенольные группы, что приводит к балансу антиоксидантной, протекторной функций и цитотоксичности [26]. Анализ литературных данных выявил достаточно большое количество соединений олова(IV), содержащих тридентатные O,N,O'-донорные основания Шиффа [27–34]. Среди соединений, описанных в литературе, отсутствуют комплексы с основаниями Шиффа с пространственно-затрудненными *трет*-бутильными группами и электроноакцепторными заместителями в ароматических кольцах. В связи с этим целью настоящей работы является синтез новых комплексов олова(IV) с редокс-активными O,N,O'-донорными основаниями Шиффа, изучение их строения, электрохимических и спектральных свойств. Используемые в работе лиганды  $L^1H_2-L^4H_2$ , полученные при конденсации 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензальдегида с *о*-аминофенолами, способны при взаимодействии с металлоорганическими производными олова(IV) формировать устойчивые комплексные соединения. Присутствие в структуре лигандов заместителей, стабилизирующих различные редокс-состояния, позволяет с привлечением электрохимических методов зафиксировать окисленные/восстановленные формы комплексов, оценить их устойчивость, определить величину энергетической щели между граничными редокс-орбиталями.

Цель настоящей работы – синтез новых комплексов олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа ( $L^1H_2-L^4H_2$ ) вида  $(L^n)SnR_2$  ( $R = Ph$  (I–III), Et (IV–VII)), установление их молекулярного строения, изучение электрохимических превращений свободных лигандов и комплексов, исследование спектральных свойств и оценка величины энергетической щели между граничными редокс-орбиталями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие реактивы  $Ph_2SnCl_2$  (Aldrich, 96%),  $Et_2SnCl_2$  (Aldrich, 98%), 3,5-ди-*трет*-бутилсалициловый альдегид (Acros Organics, 99%), 2-амино-4-*трет*-бутилфенол (Alfa Aesar, 97%), 2-амино-4-хлор-6-нитрофенол (Aldrich, 97%), 6-амино-2,4-дихлор-3-метилфенола гидрохлорид (Fluka, 97%), *n*-тетрабутиламмония перхлорат ( $Bu_4NClO_4$ ) (Alfa Aesar, 99%) применялись без дополнительной очистки. 4,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенол получали по известной методике [35]. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [36].

Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE HD 400 с частотой 400 МГц ( $^1H$ ) и 100 МГц ( $^{13}C$ ), внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель  $CDCl_3$ . ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr в области 400–4000  $cm^{-1}$ . Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Bruker UHR-TOF Maxis™ (ESI). Элементный анализ проводили на анализаторе The Euro EA 3000 (C,H,N). Спектры электронного поглощения (ЭСП) регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-104 (диапазон 300–600 нм) при комнатной температуре. Измерение электрохимических потенциалов исследуемых соединений проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата “IPC-prg” в ацетонитриле, в среде аргона. Рабочий электрод – стационарный стеклоуглеродный (СУ) с диаметром 2 мм, вспомогательный электрод – платиновая пластина ( $S = 18$   $mm^2$ ). Электрод сравнения (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Концентрация соединений составляла 0.003 моль/л. Число электронов, переносимых в ходе электродного процесса, оценивали относительно стандарта – ферроцена. Скорость развертки потенциала 0.2 В  $s^{-1}$ . Фоновый электролит – 0.1 М *n*- $Bu_4NClO_4$ .

Микроэлектролиз  $L^1H_2$ ,  $L^2H_2$ , комплекса VI проводили с помощью потенциостата VersaSTAT на стационарных платиновых электродах – пластина площадью 30  $mm^2$  в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке объемом 2 мл при потен-

циале 1.15–1.4 В (время проведения электролиза – 1.5 ч). В качестве электрода сравнения использовали (Ag/AgCl/KCl) электрод с электропроводной водонепроницаемой диафрагмой. В предварительно деаэрированную электрохимическую ячейку, содержащую раствор фонового электролита (0.1 М  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ), вносили  $\text{L}^2\text{H}_2$  (MeCN),  $\text{L}^1\text{H}_2$ , комплекс VI ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Концентрация исследуемых соединений в электрохимической ячейке составляла 0.003 моль/л.

**Синтез оснований Шиффа  $\text{L}^1\text{H}_2$ – $\text{L}^4\text{H}_2$**  проводили при взаимодействии 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида (4 ммоль) с соответствующими *о*-аминофенолами (4 ммоль) в метаноле (20 мл). К раствору бензальдегида прикапывали раствор *о*-аминофенола в течение 30 мин, затем раствор кипятили с обратным холодильником в среде инертного газа (аргон) 5 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Образующийся в результате осадок отфильтровывали и сушили в вакууме.

2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(((5-*трет*-бутил)-2-гидроксибензил)имино)метил)фенол ( $\text{L}^1\text{H}_2$ ). Выход 0.83 г, 2.2 ммоль (55%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3529, 3060, 2964, 2910, 2870, 1615, 1581, 1500, 1469, 1435, 1392, 1364, 1326, 1270, 1249, 1218, 1202. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 1.36 (с., 9H, *t*-Bu), 1.37 (с., 9H, *t*-Bu), 1.49 (с., 9H, *t*-Bu), 5.71 (ш.с., 1H, OH), 6.97 (д.,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.15 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.25 (д.д.,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Гц,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.31 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.51 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.72 (с., 1H, CH=N), 12.98 (ш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 100 МГц;  $\delta$ , м.д.): 29.40, 31.45, 31.55, 34.23, 34.38, 35.10, 115.07, 115.23, 118.50, 125.32, 127.20, 128.59, 135.20, 137.09, 141.12, 144.00, 147.41, 157.73, 164.83.

Найдено  $m/z$ : 380.2599  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Для  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{NO}_2$  вычислено  $m/z$ : 380.2595.

2,4-Ди-*трет*-бутил-6-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-бензелиден)амино)фенол ( $\text{L}^2\text{H}_2$ ). Выход 1.10 г, 2.5 ммоль (62%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3519, 3458, 2957, 2907, 2866, 1615, 1584, 1481, 1468, 1440, 1413, 1392, 1361, 1331, 1271, 1250, 1219, 1200. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.35 (с., 9H, *t*-Bu), 1.36 (с. 9H, *t*-Bu), 1.46 (с. 9H, *t*-Bu), 1.48 (с. 9H, *t*-Bu), 6.23 (ш.с., 1H, OH), 7.02 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.28 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.30 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.50 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.70 (с., 1H, CH=N), 12.69 (ш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 29.40, 29.50, 31.45, 31.62, 34.25, 34.59, 35.05, 35.71, 112.66, 118.63,

123.01, 127.27, 128.70, 135.39, 135.77, 137.25, 141.30, 142.47, 146.12, 157.55, 164.63.

Найдено  $m/z$ : 438.3358  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Для  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{NO}_2$  вычислено  $m/z$ : 438.3367.

2,4-Ди-*трет*-бутил-6-(((5-хлоро-2-гидрокси-3-нитрофенил)имино)метил)фенол ( $\text{L}^3\text{H}_2$ ). Выход 1.14 г, 2.8 ммоль (62%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3225, 3082, 2961, 2910, 2870, 1620, 1597, 1580, 1522, 1470, 1435, 1408, 1363, 1310, 1248, 1202. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.33 (с., 9H, *t*-Bu), 1.48 (с., 9H, *t*-Bu), 7.24 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.47 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.52 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.01 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.74 (с., 1H, CH=N), 10.87 (с., 1H, OH), 13.24 (уш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 29.38, 31.39, 34.20, 35.16, 117.90, 121.24, 124.88, 127.18, 127.26, 129.51, 134.25, 137.48, 140.83, 140.99, 148.11, 158.86, 166.65.

Найдено, %: C 62.18; H 6.47; N 7.01. Для  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4$  вычислено, %: C 62.30; H 6.22; N 6.92.

2,4-Ди-хлор-6-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензелиден)амино)-3-метилфенол ( $\text{L}^4\text{H}_2$ ). Выход 1.14 г, 2.8 ммоль (70%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3515, 3532, 3008, 2961, 2910, 2869, 1613, 1580, 1470, 1434, 1395, 1373, 1361, 1334, 1295, 1273, 1251, 1229, 1202. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.33 (с., 9H, *t*-Bu), 1.47 (с., 9H, *t*-Bu), 2.48 (с., 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.97 (уш.с., 1H, OH), 7.17 (с., 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_1$ ), 7.24 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.49 (д.,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Гц, 1H, аром.  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.70 (с., 1H, CH=N), 12.93 (уш.с., 1H, OH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 17.69, 29.39, 31.41, 34.21, 35.12, 117.86, 118.18, 121.96, 125.95, 127.26, 129.03, 132.95, 134.62, 137.24, 141.08, 144.61, 158.21, 165.50.

Найдено  $m/z$ : 408.1498  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Для  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NO}_2$  вычислено  $m/z$ : 408.1492.

**Синтез комплексов олова ( $\text{L}$ ) $\text{SnR}_2$  (I–VII).** К раствору основания Шиффа (0.3 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) добавляли 1 экв.  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  (0.3 ммоль) в 2 мл ацетонитрила, раствор деаэрировали аргоном (5 мин), затем вносили 2 экв. триэтиламина. При взаимодействии бледно-желтых растворов оснований Шиффа с солями олова(IV) в присутствии основания реакционная среда приобретала оранжево-красное окрашивание. Полученный раствор оставляли на 3 сут при комнатной температуре. Образующиеся кристаллические осадки в случае комплексов I, II, VI, VII отфильтровывали, промывали холодным метанолом и высушивали в вакууме. Для соединений III и VI реакционную смесь упаривали до 2 мл и охлаждали при 5°C в течение 24 ч. Формирующиеся кристал-

лические осадки отфильтровывали, промывали холодным метанолом и высушивали в вакууме.

**(L<sup>1</sup>)SnPh<sub>2</sub> (I).** Выход красно-оранжевых кристаллов 0.094 г (48%). ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3069, 3057, 2954, 2903, 2867, 1608, 1591, 1555, 1532, 1500, 1487, 1459, 1431, 1382, 1361, 1309, 1301, 1275, 1251, 1232, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 1.36 (с., 18 H, *t*-Bu), 1.54 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.03 (д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.12 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.29 (д.д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.34 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.35–7.44 (м., 6 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.62 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.87–7.93 (м., 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 77 Гц), 8.72 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 62.5 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 29.90, 31.24, 31.62, 34.08, 34.32, 35.45, 110.90, 117.21, 117.95, 127.10, 128.50 (*J*(C,Sn) = 86.0/83.0 Гц), 129.53, 130.02 (*J*(C,Sn) = 17.2 Гц), 130.38, 132.42, 136.45 (*J*(C,Sn) = 55.4 Гц), 139.01, 139.55, 140.22, 140.94, 156.44, 162.14, 167.46.

Найдено, *m/z*: 654.2377 [M + H]<sup>+</sup>. Для C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>Sn вычислено, *m/z*: 654.2396.

**(L<sup>2</sup>)SnPh<sub>2</sub> (II).** Выход оранжевых кристаллов 0.120 г (56%).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3069, 3057, 2995, 2962, 2905, 2868, 1608, 1592, 1555, 1543, 1476, 1459, 1429, 1382, 1360, 1312, 1300, 1278, 1260, 1231, 1201.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 1.36 (с., 18 H, *t*-Bu), 1.55 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.56 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.10 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.23 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.31 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.33–7.44 (м., 6 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.61 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.89–7.95 (м., 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 77 Гц), 8.67 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 62.2 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 29.60, 29.98, 31.28, 31.67, 34.08, 34.52, 35.29, 35.48, 108.72, 117.36, 123.98, 128.36 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 85.2/82.2 Гц), 129.55, 129.87 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 16.9 Гц), 130.31, 132.12, 136.52 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 54.8 Гц), 137.97, 138.34, 138.89, 140.82, 140.88, 155.24, 162.27, 167.27.

Найдено, *m/z*: 710.2379 [M + H]<sup>+</sup>. Для C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>NO<sub>2</sub>Sn вычислено, *m/z*: 710.3023.

**(L<sup>3</sup>)SnPh<sub>2</sub> (III).** Выход красных кристаллов 0.100 г (50%).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3053, 2963, 2907, 2868, 1612, 1588, 1556, 1523, 1460, 1432, 1423, 1403, 1389, 1344, 1315, 1252, 1221, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 1.34 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.56 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.11 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.36–7.48 (м., 6 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.47 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.73 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.92 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.88–7.94 (м., 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 80.6 Гц), 8.66 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 54.8 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 29.91, 31.06, 34.15, 35.55, 117.14, 119.25, 119.51, 124.54, 128.95 (*J*<sub>H,Sn</sub> = 89.3/86.2 Гц), 130.25, 130.70 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 17.6 Гц), 134.96, 136.25, 136.36 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 57.8 Гц), 138.38, 138.45, 140.30, 141.54, 153.28, 165.15, 169.00.

Найдено, *m/z*: 699.1010 [M + Na]<sup>+</sup>. Для C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>Sn вычислено, *m/z*: 699.1043.

**(L<sup>1</sup>)SnEt<sub>2</sub> (IV).** Выход красно-оранжевого мелкокристаллического порошка 0.100 г (60%).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3027, 2952, 2869, 1612, 1586, 1545, 1530, 1490, 1461, 1425, 1406, 1384, 1360, 1328, 1279, 1255, 1232, 1197.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 1.27 (т., <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Гц, 6 H, Me), 1.33 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.35 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.31–1.36 (м., 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (с., 9 H, *t*-Bu), 6.80 (д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.06 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.22 (д.д., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.32 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.50 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.67 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 50.9 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 9.53, 13.82 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 1046 Гц), 29.37, 31.27, 31.66, 34.05, 34.30, 35.24, 110.94, 117.04, 117.53, 126.76, 128.94, 130.86, 131.79, 138.23, 139.08, 140.90, 157.04, 161.95, 167.51.

Найдено, *m/z*: 558.2382 [M + H]<sup>+</sup>. Для C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>Sn вычислено, *m/z*: 558.2394.

**(L<sup>2</sup>)SnEt<sub>2</sub> (V).** Выход красного порошка 0.090 г (49%).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 2994, 2927, 2906, 2867, 1611, 1589, 1558, 1531, 1477, 1461, 1444, 1430, 1420, 1384, 1361, 1323, 1303, 1280, 1254, 1233, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 1.28 (т., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Гц, 6 H, Me), 1.33 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.35 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.34–1.38 (м., 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.43 (с., 9 H, *t*-Bu), 7.04 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.20 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.23 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.47 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.62 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 50.9 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 9.55, 13.20 (*J*<sub>C,Sn</sub> = 1200 Гц), 29.17, 29.38,

31.30, 31.73, 34.04, 34.48, 35.22, 35.24, 108.74, 117.25, 123.53, 128.82, 130.78, 131.21, 137.23, 138.00, 140.81, 156.06, 161.74, 167.02.

Найдено,  $m/z$ : 614.2995  $[M + H]^+$ . Для  $C_{33}H_{52}NO_2Sn$  вычислено,  $m/z$ : 614.3021.

**(L<sup>3</sup>)SnEt<sub>2</sub> (VI).** Выход желтого мелкокристаллического порошка 0.088 г (50%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3111, 3078, 2957, 2906, 2870, 1608, 1585, 1556, 1532, 1521, 1477, 1407, 1386, 1360, 1341, 1314, 1252, 1196.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.27 (т., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Гц, 6 H, Me), 1.31 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.40 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.53 (кв., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Гц, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.05 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.45 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.59 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.88 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.62 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным расщеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J(H,Sn) = 44.0 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 9.37, 14.81, 29.32, 31.05, 34.09, 35.27, 116.89, 118.60, 119.47, 124.31, 129.50, 134.29, 137.01, 137.97, 139.46, 141.54, 154.39, 164.80, 169.17.

Найдено,  $m/z$ : 603.1020  $[M + Na]^+$ . Для  $C_{25}H_{33}ClN_2NaO_4Sn$  вычислено,  $m/z$ : 603.1041.

**(L<sup>4</sup>)SnEt<sub>2</sub> (VII).** Выход оранжевого мелкокристаллического порошка 0.125 г (72%).

ИК (KBr;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2954, 2907, 2865, 1612, 1591, 1572, 1552, 1528, 1449, 1425, 1400, 1385, 1330, 1300, 1253, 1231, 1200.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.25 (т., <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Гц, 6 H, Me), 1.31 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.40 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.44–1.56 (м., 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (м., 1 H, CH<sub>3</sub>), 7.02 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.28 (с., 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>), 7.53 (д., <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Гц, 1 H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.61 (с., 1 H, CH=N, с сателлитным рас-

щеплением на ядрах олова, <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 47.5 Гц). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 9.39, 14.77, 17.91, 29.34, 31.14, 34.03, 35.24, 113.05, 116.82, 120.83, 123.76, 129.17, 130.67, 132.89, 134.32, 138.70, 141.10, 154.59, 162.99, 168.19.

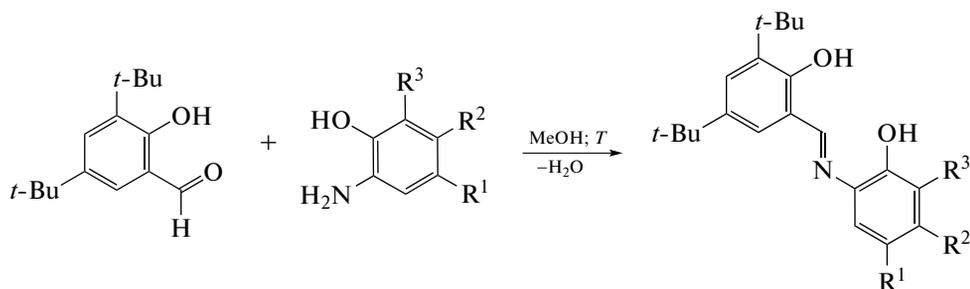
Найдено  $m/z$ : 584.1104  $[M + H]^+$ .  $C_{26}H_{36}Cl_2NO_2Sn$  вычислено  $m/z$ : 584.1132.

**РСА** монокристаллов изученных соединений проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (графитовый монохроматор;  $\lambda MoK_{\alpha}$  = 0.71073 Å;  $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование) при  $T$  = 150 К. Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [37]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT 2014/4 [38] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2018/3 [38] с использованием OLEX2 [39]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры приведены в табл. 1.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2181140 (I), 2181142 (II), 2181143 (III · CH<sub>3</sub>CN), 2181141 (VI), 2181139 (VII) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные редокс-активные основания Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, выступающие в роли лигандов, получали в результате реакции конденсации пространственно-затрудненного салицилового альдегида с *o*-аминофенолами, содержащими различные донорные или акцепторные заместители (схема 1).



L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = *t*-Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (55%)

L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = *t*-Bu; R<sup>2</sup> = H (62%)

L<sup>3</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = Cl; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub> (62%)

L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = Cl; R<sup>2</sup> = Me (70%)

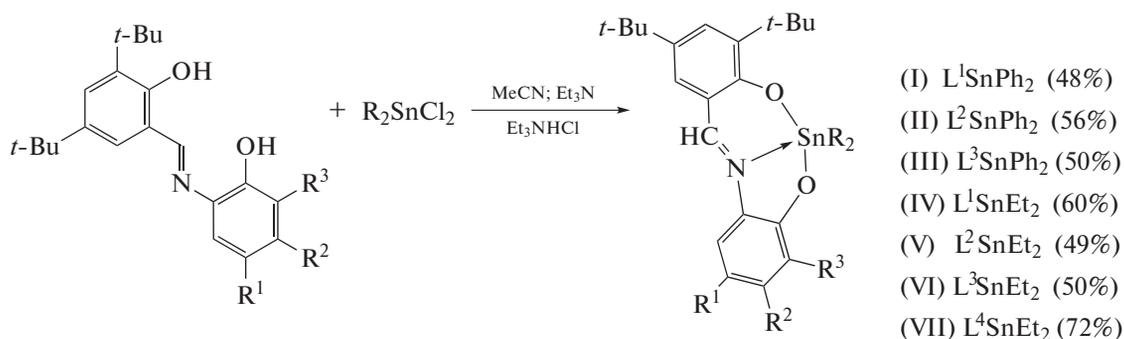
Схема 1.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения структур I, II, III · CH<sub>3</sub>CN, VI и VII

Комплекс	Значение				
	I	II	III · CH <sub>3</sub> CN	VI	VII
Состав	C <sub>37</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>2</sub> Sn	C <sub>41</sub> H <sub>51</sub> NO <sub>2</sub> Sn	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ClSn	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ClSn	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Sn
<i>M</i>	652.41	708.51	716.81	579.67	583.14
<i>T</i> , К	100(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.4381(8)	11.6941(3)	9.2396(5)	19.7443(10)	17.1880(15)
<i>b</i> , Å	12.5194(11)	9.8529(3)	11.9088(9)	11.8612(6)	18.4035(15)
<i>c</i> , Å	27.030(2)	31.6663(9)	16.0028(9)	11.4313(6)	8.4091(7)
$\alpha$ , град	90	90	98.764(2)	90	90
$\beta$ , град	91.237(3)	95.9380(10)	105.343(2)	104.086(2)	99.056(3)
$\gamma$ , град	90	90	98.459(2)	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3193.1(5)	3629.04(18)	1645.48(18)	2596.6(2)	2626.8(4)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4
$\rho$ (выч.), мг/м <sup>3</sup>	1.357	1.297	1.447	1.483	1.475
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.833	0.738	0.900	1.119	1.199
Область сканирования по $\theta$ , град	1.627–26.000	2.166–26.000	2.325–25.999	2.515–25.998	2.400–28.999
Число измеренных/независимых отражений	18912/6263	27029/7122	14814/6430	22697/5107	25147/6982
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4848	6115	5740	3883	5432
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0809	0.0337	0.0349	0.0618	0.0745
GOOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.255	1.110	1.047	1.024	1.112
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0991/0.1742	0.0331/0.0708	0.0352/0.0700	0.0357/0.0676	0.0615/0.1221
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем параметрам)	0.1271/0.1830	0.0424/0.0737	0.0416/0.0732	0.0570/0.0735	0.0837/0.1304
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	1.328 / -4.321	0.597 / -0.703	1.071 / -1.070	0.672 / -0.750	1.817 / -1.696

Выход L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> варьировался от 55 до 70%. Строение соединений подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Синтез комплексов олова LSnR<sub>2</sub> (I–VII) проводили в ходе обменной реакции между основанием Шиффа и солью олова(IV) в соотношении 1 : 1 в ацетонитриле в присутствии депротонирующего агента – триэтиламина (схема 2).

**Схема 2.**

**Таблица 2.** Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексах I, II, III · CH<sub>3</sub>CN, VI и VII

Связь	<i>d</i> , Å				
	I	II	III · CH <sub>3</sub> CN	VI	VII*
Sn(1)–O(1)	2.079(6)	2.0672(17)	2.108(2)	2.143(2)	2.191(3)
Sn(1)–O(2)	2.081(6)	2.0577(18)	2.083(2)	2.101(2)	2.152(3)
Sn(1)–N(1)	2.179(7)	2.215(2)	2.165(2)	2.168(3)	2.207(4)
Sn(1)–C(14)	2.132(8)	2.125(3)	2.127(3)	2.116(3)	2.127(5)
Sn(1)–C(16)				2.118(4)	2.125(4)
Sn(1)–C(20)	2.115(9)	2.125(3)	2.109(3)		
O(1)–C(1)	1.325(11)	1.337(3)	1.312(3)	1.315(4)	1.326(5)
O(2)–C(8)	1.324(10)	1.323(3)	1.323(3)	1.313(4)	1.304(5)
N(1)–C(2)	1.432(11)	1.429(3)	1.425(4)	1.427(4)	1.416(6)
N(1)–C(7)	1.287(11)	1.288(3)	1.305(4)	1.312(4)	1.313(5)
Угол	ω, град				
O(1)Sn(1)O(2)	157.4(3)	151.48(8)	160.66(7)	155.09(9)	155.50(12)
O(1)Sn(1)N(1)	77.2(3)	75.63(8)	76.75(8)	75.29(10)	74.94(12)
O(2)Sn(1)N(1)	83.2(3)	83.13(8)	84.51(8)	80.87(10)	80.80(13)
C(14)Sn(1)C(20)	123.3(4)	122.44(10)	121.22(11)		
C(14)Sn(1)C(16)				130.96(15)	152.50(19)
N(1)Sn(1)C(14)	130.6(3)	136.69(9)	113.13(9)	120.05(14)	100.23(16)
N(1)Sn(1)C(20)	105.9(3)	100.79(9)	125.35(10)		
N(1)Sn(1)C(16)				08.90(12)	106.99(16)

\* Sn(1)–O(1) 2.794(3) Å; O(1)Sn(1)O(1) 71.67(12)°; O(2)Sn(1)O(1), 132.83(12)°.

Взаимодействие проводили в анаэробных условиях во избежание побочных процессов окисления лигандов. Комплексы I–VII выделены в процессе фильтрации на воздухе виде красно-оранжевых кристаллических порошков с выходом до 72%. Полученные соединения устойчивы к действию кислорода и влаги воздуха. Состав и строение соединений I–VII установлены по данным ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. ИК-спектры полученных соединений характеризуются набором полос колебаний лигандов, входящих в состав комплексов. Так, в ИК-спектре комплексов I–VII наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний одинарных связей C–O фенолятных лигандов (1200–1250 см<sup>-1</sup>), в области 1586–1612 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям связи C=N. Незначительное смещение полос валентных колебаний связи C=N (1615–1620 см<sup>-1</sup>) по сравнению со свободными лигандами указывает на координацию иминового атома азота по металлоцентру [40]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C содержат сигналы от протонов (и атомов углерода соответственно) всех групп и фрагментов, входящих в состав данных комплексов (см. экспериментальную часть). Например, синглет от иминной группы C=N наблюдается в диапазоне 8.61–8.72 м.д. с са-

теллитным расщеплением на ядрах олова с <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub> = 44.0–62.5 Гц, что подтверждает координацию иминной группы на атом олова в растворе.

Кристаллы комплексов I–III, VI и VII, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены из растворов в ацетонитриле. Кристаллы III содержат сольватированные молекулы ацетонитрила (в соотношении 1 : 1). Некоторые длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Молекулярное строение комплексов I–VI показано на рис. 1–4 соответственно.

В комплексах I–VI (рис. 1–4) координационное число центрального атома олова равно 5. Параметр τ, описывающий отклонение координационного полиэдра металла в пятикоординационных комплексах от идеальной тетрагональной (τ = 0) и тригональной (τ = 1) бипирамиды [41], равен 0.44 (I), 0.25 (II), 0.59 (III), 0.58 (VI). Таким образом, координационное окружение олова в I и II лучшим образом описывается как сильно искаженное тетрагонально-пирамидальное (в основании пирамиды расположены атомы O(1), O(2), N(1) и C(14)), а в комплексах III и VI – как искаженное тригонально-бипирамидальное (основание образовано атомами N(1), C(14) и C(20) (в III) или C(16) (в VI)). Подобные искажения координационных полиэдров ранее были описаны для похожих пятикоординационных комплексов диметил-,

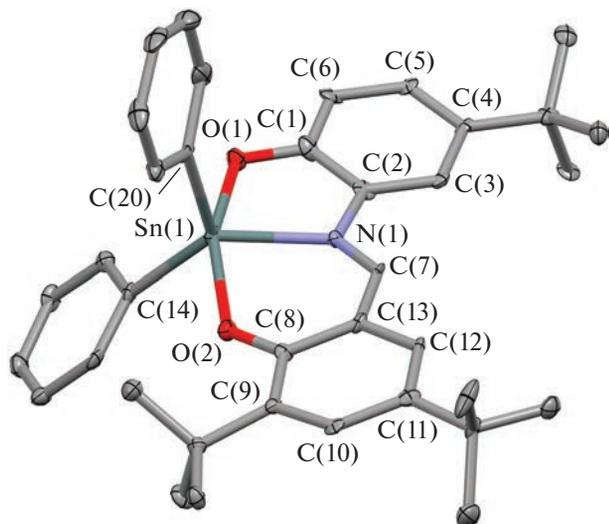


Рис. 1. Молекулярное строение I по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

дибутил- и дифенилолова(IV) с тридентатными O,N,O'-лигандами [20, 42–44]. Интересно отметить различную степень отклонения хелатных циклов от плоскости в комплексах и искажения O,N,O'-лигандов, что подтверждается разными величинами торсионных углов и выхода центрального атома олова из плоскости хелатирующих фрагментов лиганда (рис. 5, табл. 3).

Расстояния Sn(1)–O(1), Sn(1)–O(2) (2.079(6) и 2.081(6) Å в I, 2.0577(18) и 2.0672(17) Å в II, 2.083(2) и 2.108(2) Å в III, 2.101(2) и 2.143(2) Å в VI) соответствуют сумме ковалентных радиусов олова и кислорода (2.1 Å:  $r_{\text{cov}}(\text{Sn}) = 1.36$  Å,  $r_{\text{cov}}(\text{O}) = 0.73$  Å [45]). С другой стороны, расстояния Sn–N (2.165(2)–

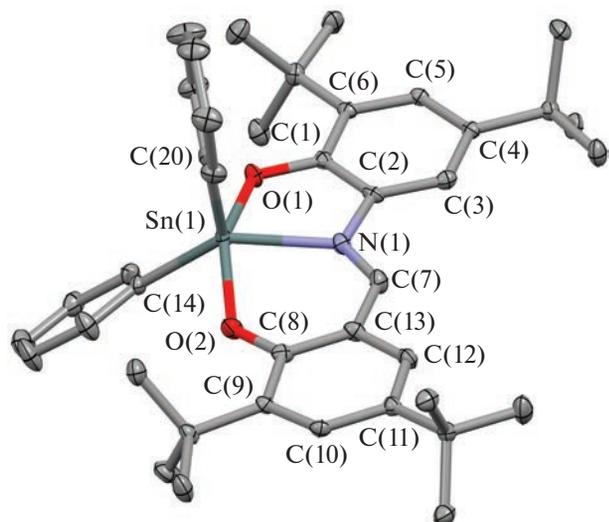


Рис. 2. Молекулярное строение II по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

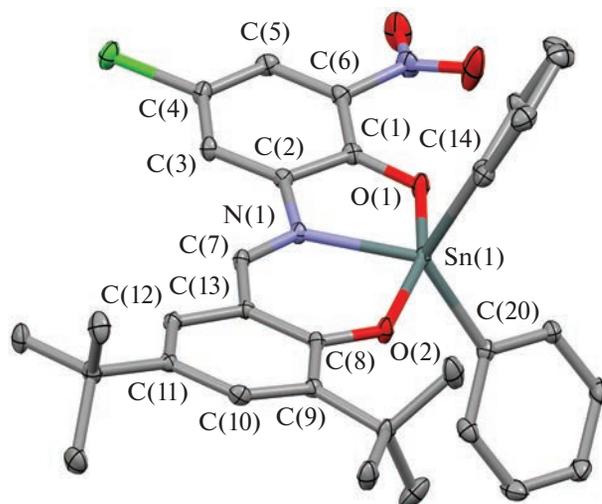


Рис. 3. Молекулярное строение III по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

2.215(2) Å) незначительно превышают сумму ковалентных радиусов олова и азота ( $r_{\text{cov}}(\text{Sn}) = 1.36$  Å,  $r_{\text{cov}}(\text{N}) = 0.74$  Å [45]). Подобные значения длин связей лежат в диапазонах, характерных для родственных комплексов олова(IV) с хелатирующими O,O- и O,N-лигандами [5, 7, 33, 46, 47].

Длины связей C–O во всех структурно исследованных комплексах лежат в диапазоне 1.31–1.33 Å, что соответствует одинарным связям углерод–кислород в аналогичных лигандах и подтверждает их дианионное строение [5, 7, 29, 33, 46, 47]. Шести-членные углеродные кольца C(16) и C(8–13) яв-

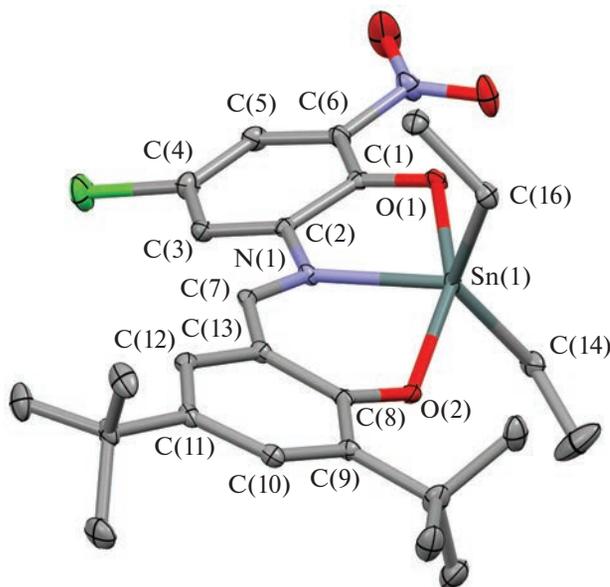


Рис. 4. Молекулярное строение VI по данным РСА. Атомы водорода не показаны.

Таблица 3. Некоторые структурные характеристики для комплексов

Комплекс	Угол между плоскостями Sn(1)O(2)N(1) и O(2)C(8–13)C(7)N(1), град	Торсионные углы O(2)C(8)C(7)N(1)/O(2)C(8)C(13)C(7), град	Расстояние “плоскость O(1)C(1–6)N(1)...Sn(1)”, Å	Расстояние “плоскость O(2)C(8–13)C(7)N(1)...Sn(1)”, Å	Торсионный угол O(1)C(1)C(2)N(1), град	Угол перегиба хелатного цикла по линии O(1)...N(1), град
I	19.92	1.35/–3.18	0.07	0.55	–2.63	<1
II	18.75	5.16/–0.52	0.304	0.534	–0.02	10.27
III	7.10	4.76/–2.86	0.23	0.216	4.90	7.23
VI	30.30	–7.89/–1.27	0.52	0.81	–3.56	16.32
VII	12.22	5.06/9.90	0.576	0.325	3.08	17.74

ляются ароматическими со средними длинами связей 1.393 и 1.405 Å в I, 1.398 и 1.401 Å в II, 1.395 и 1.404 Å в III, 1.398 и 1.404 Å в VI, 1.396 и 1.408 Å в VII. Связи C(7)–N(1) (1.287–1.312 Å) являются укороченными и соответствуют сопряженным иминным связям [14, 48–51]. Таким образом, O,N,O'-лиганд в комплексах является дианионом имино-*bis*-фенолятом. При этом в комплексах I, II, III, VI данный O,N,O'-лиганд тридентатно связан центральным атомом олова. Иная ситуация наблюдается в случае комплекса VII. Данный комплекс в кристаллическом виде формирует димеры за счет попарного мостикового связывания между атомами кислорода O(1) и олова Sn(1) моноядерных комплексов (рис. 6). Расстояния Sn(1)–O(1)' составляют 2.794(3) Å, что несколько больше, чем в родственных димерных комплексах олова с мостиковыми алкилосигруппами (2.38–2.44 Å [52, 53]), но соответствует диапазону данных связей в димерных комплексах диорганилолова(IV) с мостиковыми фенолятными группами (2.7–3.1 Å, [43, 52, 53]). За счет данных взаимодействий координационная сфера атомов олова достраивается до

сильно искаженной октаэдрической, в которой этильные группы занимают аксиальные положения.

Для понимания процессов, протекающих в ходе редокс-превращений комплексов олова(IV), первоначально методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовали электрохимические свойства свободных лигандов L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> (табл. 4). Электроокисление свободных оснований Шиффа в дихлорметане протекает в две стадии (рис. 7). Первый необратимый пик наблюдается в диапазоне потенциалов 1.20–1.23 В для L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> и L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>.

Ранее было обнаружено, что для подобного типа соединений характерны реакции внутримолекулярной циклизации, протекающие в электрохимических условиях с образованием соответствующих бензоксазолов [54–56]. В зависимости от используемого растворителя, материала электрода данный процесс может протекать в одну двухэлектронную или две последовательные одноэлектронные стадии. В дихлорметане в указанном диапазоне потенциалов фиксируется один необратимый пик, что предполагает реализацию двухэлектронного процесса (схема 3).

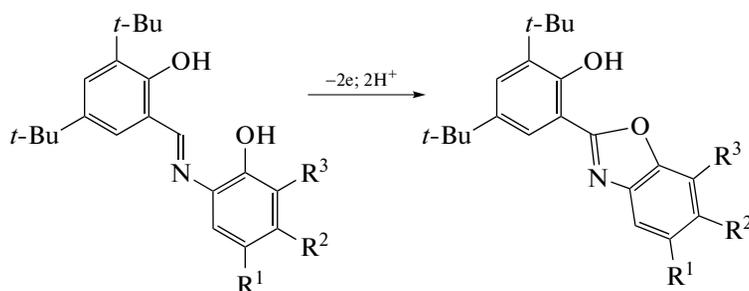


Схема 3.

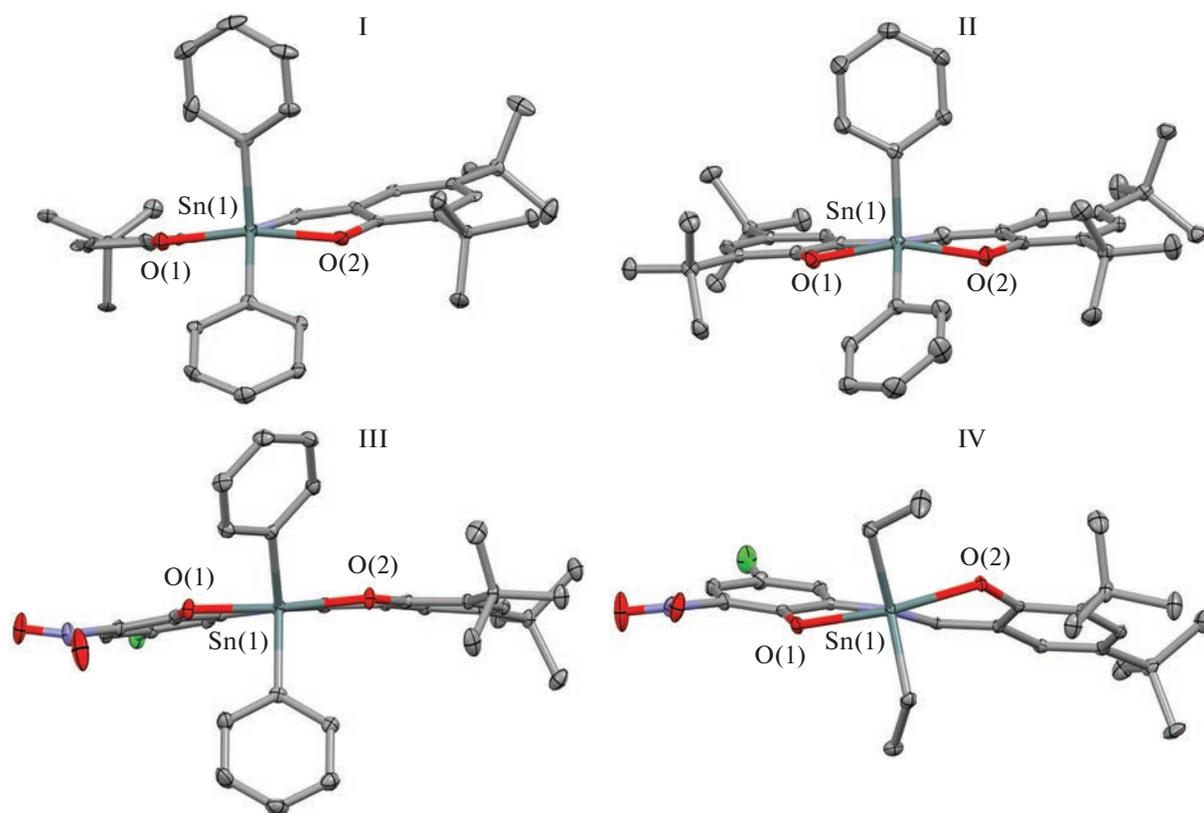


Рис. 5. Вид на молекулы I, II, III, VI вдоль связи Sn–N.

Для подтверждения механизма реакции был проведен микроэлектролиз L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> (1.15 В). Рассчитанное количество электронов, участвующих в электродных процессах, составило 2, что подтверждает протекание вышеуказанных превращений. Замена растворителя на ацетонитрил позволила наблюдать разделение одной двухэлектронной стадии

на два одноэлектронных процесса в случае соединений L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> и L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, причем второй из них является квазиобратимым и одноэлектронным (рис. 8).

Данный факт указывает на возможность образования соответствующего циклического радикала (схема 4), фиксируемого нами ранее для ферроценилзамещенных иминофенолов [2].

Таблица 4. Значения редокс-потенциалов оснований Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, полученные методом ЦВА\*

Соединение	Растворитель	$E_p^{ox1}$ , В	$I_c/I_a$	$E_p^{ox2}$ , В	$I_c/I_a$	$E_p^{ox3}$ , В	$E_p^{red1}$ , В	$E_p^{red2}$ , В
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.22		1.56			–1.75	
	CH <sub>3</sub> CN	1.02		1.38**	0.50	1.66	–1.73	
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.23		1.56				
	CH <sub>3</sub> CN	1.05		1.33**	0.90	1.66		
L <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.30**	0.50	1.83			–0.69	–1.55
	CH <sub>3</sub> CN	1.21**	0.50	1.55		1.66	–0.67	–1.51
L <sup>4</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.22		1.51			–1.60	
	CH <sub>3</sub> CN	1.21		1.48			–1.58	

\* СУ-электрод, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c(LH_2) = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, Аг, относительно Ag/AgCl/KCl (нас.).

\*\* Значение потенциала полуволны для квазиобратимого процесса.

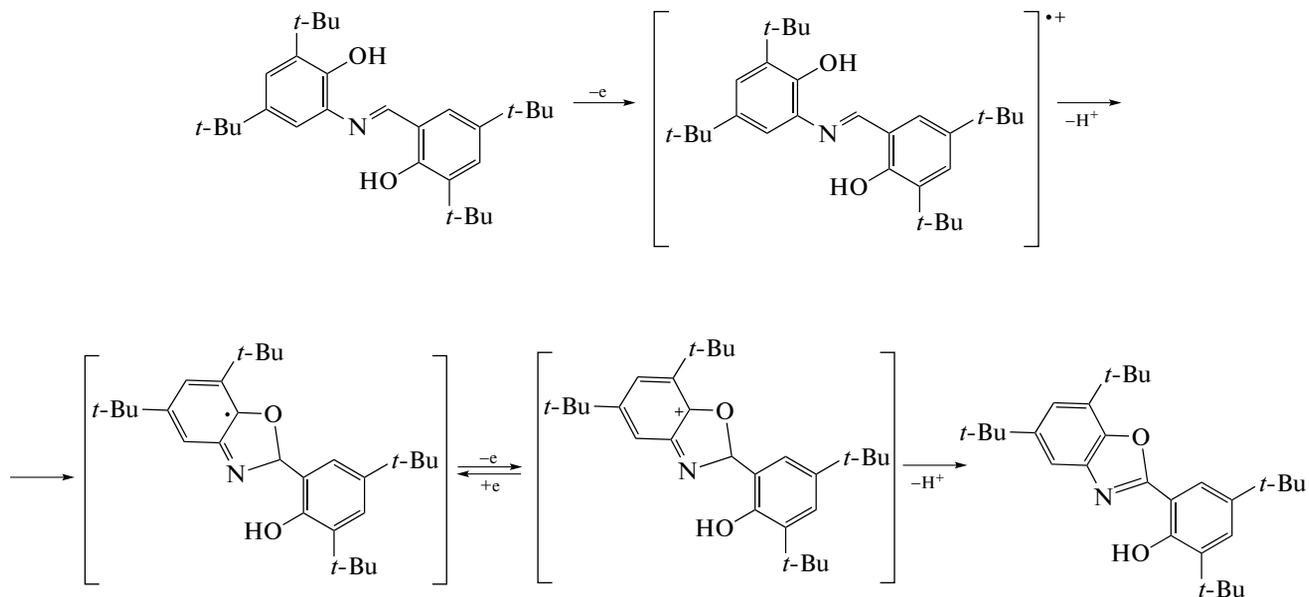


Схема 4.

Наличие *tert*-бутильных групп благоприятствует стабилизации интермедиата подобного типа, поскольку отношение токов возрастает до 0.9 по сравнению с данными для  $L^1H_2$ . Третий анодный пик отвечает окислению фенольной группы. Расчет числа электронов, участвующих в реакции, составляет 2. Электролиз при контролируемом значении потенциала (1.20 В) для соединения  $L^2H_2$  приводит к образованию продукта циклизации, для которого свойственны два анодных

пики (1.45 и 1.70 В). Анализ продуктов реакции с привлечением ИК-спектроскопии показал, что полосы валентных колебаний связи  $C=N$  ( $1584$ ,  $1615$   $cm^{-1}$ ), фиксируемые в исходном основании Шиффа, после электролиза исчезают и появляется новая интенсивная полоса при  $1554$   $cm^{-1}$ , более характерная для бензоксазолов.

В случае  $L^1H_2$ ,  $L^2H_2$  введение донорной гидроксильной и *tert*-бутильных групп приводит к смещению потенциалов окисления в катодную

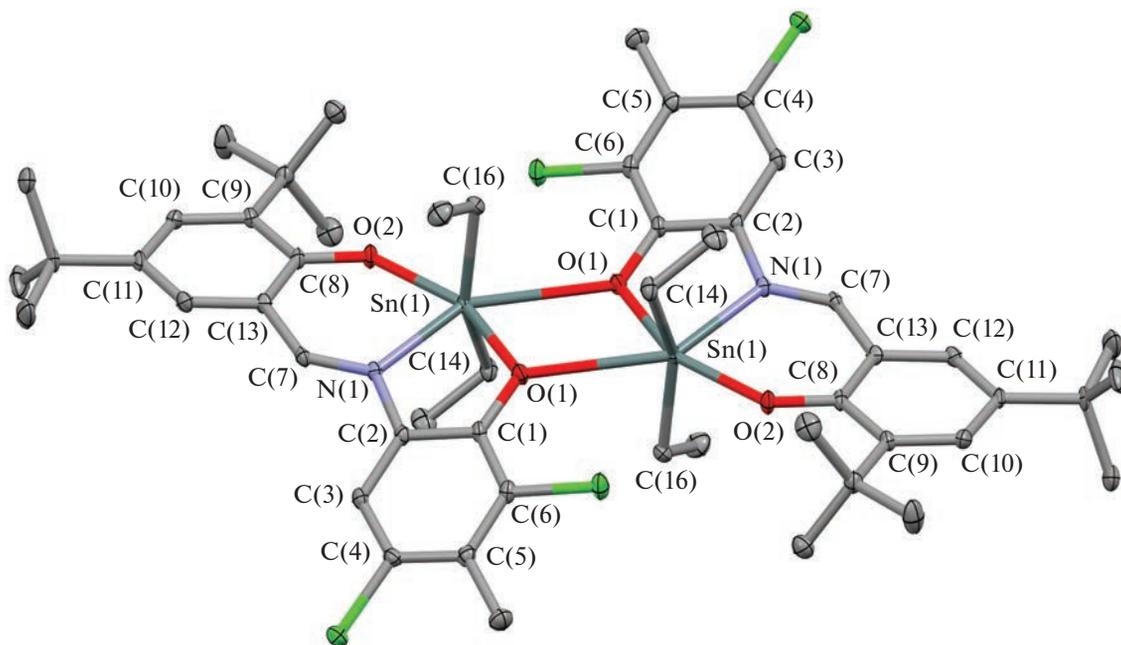
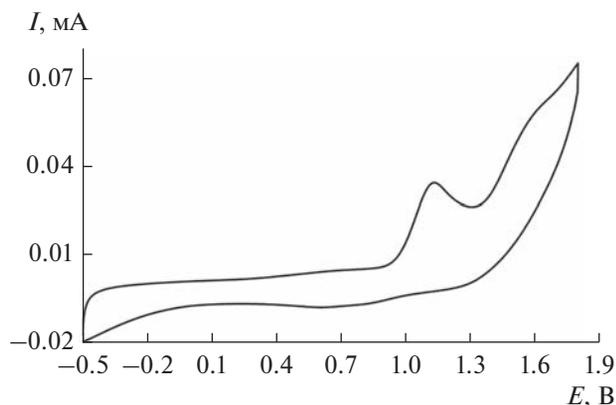
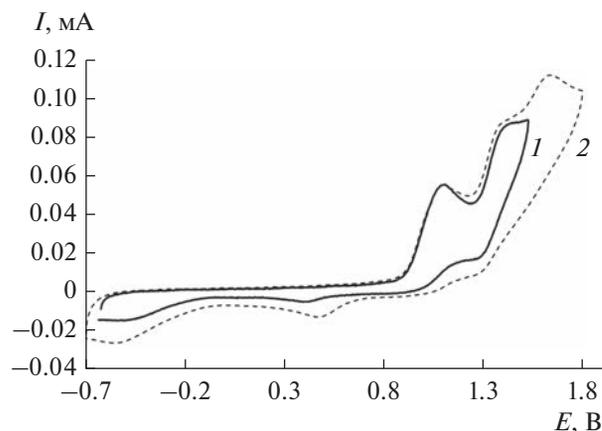


Рис. 6. Молекулярное строение димера VII в кристалле согласно данным РСА. Эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.



**Рис. 7.** Циклическая вольтамперограмма окисления L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> в диапазоне развертки потенциала от -0.5 до 1.8 В (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, c = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, аргон).



**Рис. 8.** Циклические вольтамперограммы окисления L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>: в диапазоне развертки потенциала от -0.6 до 1.5 В (1); от -0.7 до 1.8 В (2). (CH<sub>3</sub>CN, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, c = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, аргон).

область по сравнению с ранее исследуемым ими-нофенолом (1.27 В) [54]. Окисление основания Шиффа L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> наблюдается при потенциалах, смещенных в анодную область, что обусловлено влиянием электроноакцепторной нитрогруппы. В отличие от рассмотренных выше соединений первый анодный пик для L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> является квазиобратимым, число переносимых электронов превышает единицу. Снижение отношения токов до 0.5 указывает на протекание быстрой химической стадии – депротонирования. В данном случае наличие электроноакцепторной нитрогруппы и дезактивирующего ароматическое кольцо атома хлора приводит к формированию малостабильного дикатиона, подвергающегося депротонированию и последующей циклизации. Наблюдаемый пик при 1.50–1.56 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) или 1.66 В (MeCN) можно от-

нести к окислению фенольного гидроксила в образующемся бензоксазоле.

В катодной области в диапазоне потенциалов от -1.58 до -1.75 В для исследуемых оснований Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> регистрируется необратимый пик, характерный для восстановления азометинового линкера [57]. Для L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> катодная стадия фиксируется при потенциале, смещенном в анодную область (табл. 4), что связано с участием в электродной реакции редокс-активной нитрогруппы. При увеличении диапазона развертки потенциала наблюдали дополнительный квазиобратимый пик при -1.52 В, отвечающий более глубокому восстановлению свободного лиганда.

Методом ЦВА были исследованы электрохимические свойства комплексов олова(IV) (табл. 5).

**Таблица 5.** Значения редокс-потенциалов комплексов I–VII, полученные методом ЦВА\*

Соединение	$E_{1/2}^{ox1}$ , В	$I_c/I_a$	$E_{1/2}^{ox2}$ , В	$I_c/I_a$	$E_p^{ox3}$ , В	$E_{1/2}^{red1}$ , В	$I_a/I_c$	$E_{1/2}^{red2}$ , В	$\Delta E_{эл}$ , эВ
(L <sup>1</sup> )SnPh <sub>2</sub> (I)	1.16	0.94	1.45	0.50	1.69	-1.44	0.82		2.60
(L <sup>2</sup> )SnPh <sub>2</sub> (II)	1.07	1.00	1.55**			-1.49	0.78		2.56
(L <sup>3</sup> )SnPh <sub>2</sub> (III)	1.59**					-1.05**		-1.25	2.64
(L <sup>1</sup> )SnEt <sub>2</sub> (IV)	1.03	0.45	1.33**		1.58	-1.58	0.80		2.61
(L <sup>2</sup> )SnEt <sub>2</sub> (V)	0.96	1.00	1.32	0.45	1.61	-1.63	0.50		2.59
(L <sup>3</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VI)	1.34**		1.55	0.76	1.82	-1.09**		-1.73	2.43
(L <sup>4</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VII)	1.23**		1.40	0.70	1.74	-1.40	0.71		2.68
L'Sn'Bu <sub>2</sub> [20]	1.19**					-0.78**			1.97
L''Sn'Bu <sub>2</sub> [20]	0.92**		1.38**			-1.37**			2.29

\* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-электрод, 0.1 М n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, c = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, Ag, относительно Ag/AgCl/KCl (нас.).

\*\* Значение потенциала пика.

Электрохимическое окисление комплексов I, II, IV–VII на СУ-электроде в дихлорметане протекает в две или три последовательные стадии (рис. 9).

В отличие от ранее исследованных комплексов олова(IV) с O,N,O-донорными основаниями Шиффа [20, 58, 59] для комплексов I, II, IV и V первый анодный пик является квазиобратимым и одноэлектронным, что указывает на образование относительно устойчивых во времени ЦВА эксперимента монокаатионных частиц (рис. 10).

Особенностью используемых оснований Шиффа является присутствие объемных *трет*-бутильных групп, эффективно стабилизирующих окисленную форму лиганда. Исходя из величин отношений токов (табл. 5) для производных дифенилоло-

ва(IV) не наблюдается значительного влияния на увеличение стабильности генерированного монокатиона при переходе от комплекса I к II. В то же время в паре соединений IV и V более выражена стабилизация окисленной формы для V. На ЦВА комплексов I и V (рис. 11) вторая квазиобратимая стадия характеризует генерирование относительно стабильного дикатиона.

Возможность эффективной делокализации электронной плотности в структуре редокс-активного лиганда позволяет зафиксировать дважды окисленную форму лиганда. В случае комплекса II второй редокс-переход имеет двухэлектронный уровень по величине тока, а для соединений I, IV и V происходит разделение одного двухэлектронного процесса на две последовательные стадии (схема 5).

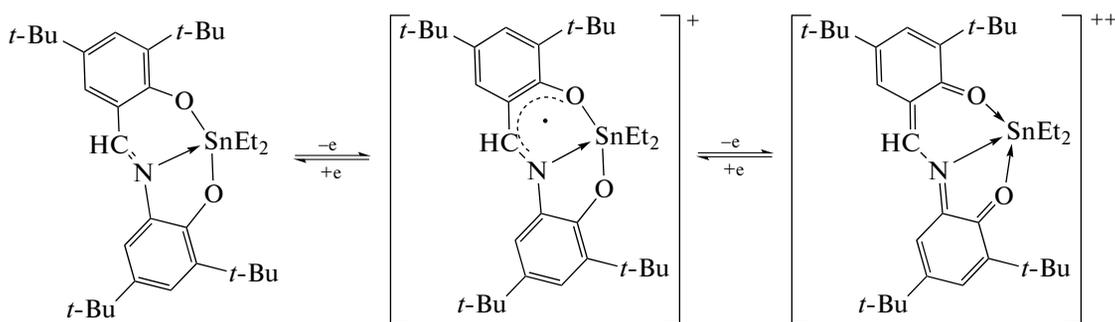


Схема 5.

Дикатион, образующийся при электроокислении комплексов I и V, обладает меньшей устойчивостью ( $I_c/I_a$ ) и на обратных ветвях вольтамперограмм фиксируются пики продуктов распада

комплекса. Третья анодная стадия отвечает более глубокому окислению лиганда.

Для комплексов III, VI и VII первая анодная стадия имеет необратимый характер. В случае со-

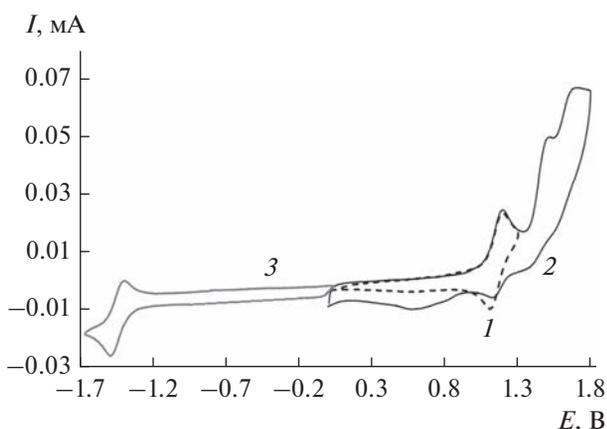


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления комплекса I: при развертке потенциала от 0 до 1.30 В (1); при развертке потенциала от 0 до 1.80 В (2); при развертке потенциала от 0 до –1.65 В (3) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).

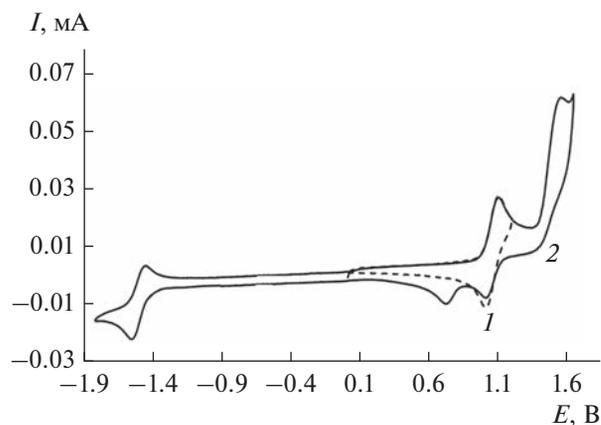
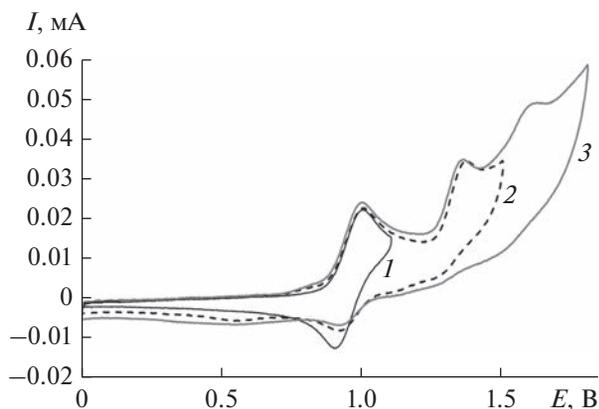


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления комплекса II: – при развертке потенциала от 0 до 1.20 В (1); при развертке потенциала от –1.80 до 1.70 В (2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).



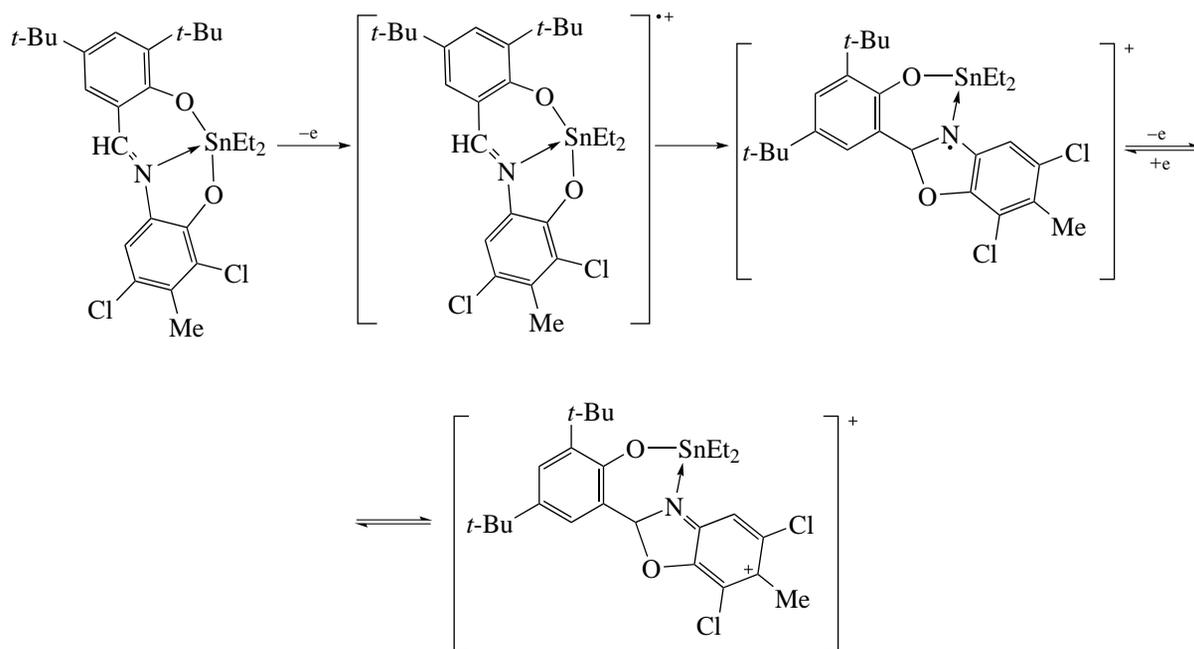
**Рис. 11.** Циклические вольтамперограммы окисления комплекса V: при развертке потенциала от 0 до 1.15 В (1); в диапазоне от 0 до 1.50 В (2); при развертке потенциала от 0 до 1.80 В (3) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl, 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, *c* = 3 × 10<sup>-3</sup> моль/л, аргон).

единения III это многоэлектронный процесс, приводящий к распаду комплекса (рис. 12).

Замена фенильных групп на этильные при атоме олова в комплексе VI приводит к фиксации

трех редокс-переходов (рис. 13). Аналогичная электрохимическая картина наблюдается и для соединения VII.

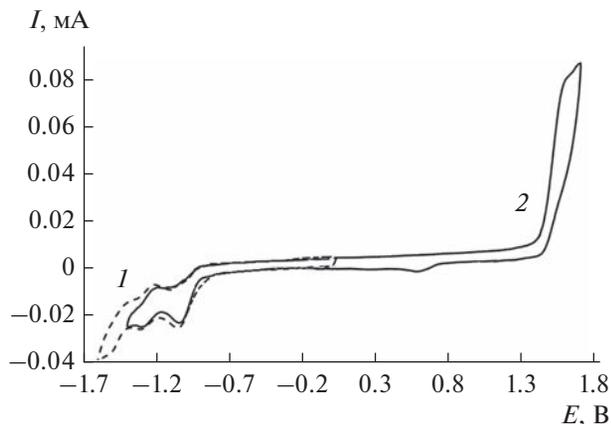
Особенностью электрохимического поведения является необратимость первого одноэлектронного редокс-перехода, указывающая на протекание последующей химической стадии, в результате которой происходит формирование интермедиата, относительно устойчивого во времени ЦВА-эксперимента. Второму редокс-процессу свойственно более высокое отношение токов, чем в случае комплексов I и II. В данном случае возможно два параллельно протекающих процесса: реакции внутримолекулярной циклизации лиганда в координационной сфере металла или разрыв лабильной связи Sn—C и отрыв этильного радикала, что ранее наблюдалось для комплексов олова(IV), сурьмы(V) с редокс-активными лигандами [60, 61]. Увеличение стабильности частицы, генерируемой на второй стадии окисления, может косвенно указывать на большую вероятность реализации внутримолекулярной циклизации в координационной сфере металла с формированием гетероциклического радикала (схема 6).



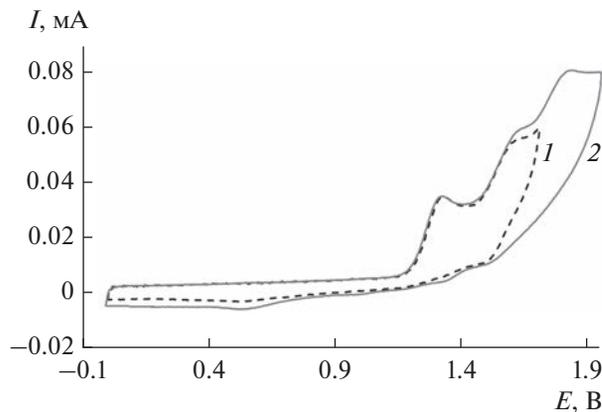
**Схема 6.**

Однако отношение токов для второй стадии составляет менее единицы, что предполагает протекание последующей химической стадии — депротонирование третичного атома углерода с образованием бензоксазола. Третий анодный пик отвечает дальнейшему более глубокому окислению лиганда. Для подтверждения данной схемы проведен микроэлектролиз комплекса VI при по-

тенциале 1.40 В (1.5 ч). В результате реакции не наблюдалось выделения газообразных продуктов, что косвенно указывает на отсутствие стадии разрыва связи Sn—C. Интенсивность первого пика окисления снижалась в ходе электролиза при постоянной величине второго анодного пика. Количество электронов, участвующих в электродном процессе составляло единицу.



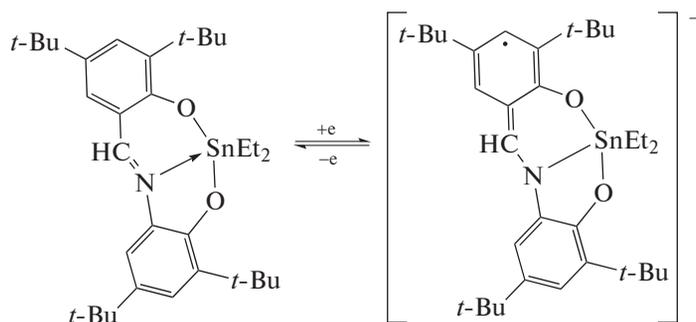
**Рис. 12.** Циклические вольтамперограммы окисления–восстановления комплекса III: при развертке потенциала от 0 до  $-1.60$  В (1); при развертке потенциала от  $-1.40$  до  $1.70$  В (2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ,  $0.1$  М  $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$ ,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).



**Рис. 13.** Циклические вольтамперограммы окисления комплекса VI (1) при развертке потенциала от 0 до  $1.70$  В (1); при развертке потенциала от 0 до  $1.95$  В (2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-анод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ,  $0.1$  М  $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$ ,  $c = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, аргон).

В катодной области для комплексов I, II, IV, V, VII свойственны общие закономерности: на ЦВА-кривых наблюдается одноэлектронный квазиоб-

ратимый пик в диапазоне потенциалов от  $-1.40$  до  $-1.63$  В (рис. 9, 10), отвечающий образованию относительно устойчивого анион-радикала (схема 7).



**Схема 7.**

В отличие от свободных оснований Шиффа, где процесс восстановления протекает в двухэлектронную необратимую стадию, координация атома азота иминогруппы на металлоцентр способствует стабилизации анион-радикальной формы лиганда. На значения потенциалов восстановления оказывают влияние органические заместители при атоме олова. В случае пар соединений I и II, а также III и IV (табл. 5) замена фенильной группы на этильную способствует смещению величин  $E_{1/2}^{\text{red1}}$  в катодную область на  $0.14$  В. Для комплексов V и VII замещение двух *tert*-бутильных групп в лиганде на атомы хлора, наоборот, приводит к сдвигу катодных пиков в анодную область на  $0.18$  В, что, соответственно, предполагает облегчение процесса восстановления. Фиксируемые значения  $E_{1/2}^{\text{red1}}$  хорошо согласуются с ранее полученными

данными для комплексов олова(IV) ( $-1.32$ ... $-1.48$  В) [7].

Ввиду наличия электроактивной  $\text{NO}_2$ -группы механизм восстановления комплексов III и VI усложняется. На ЦВА, как и для  $\text{L}^3\text{H}_2$ , наблюдается необратимый катодный пик, смещенный в катодную область по сравнению со свободным лигандом (рис. 12). Учитывая фиксируемое значение потенциала, можно предположить, что в электродный процесс вовлекается нитрогруппа. В свою очередь, необратимость данной стадии связана с возможностью реализации внутримолекулярного переноса электрона и последующего элиминирования хлорид-аниона. Второй катодный пик ( $-1.25$  В) для комплекса III, имеющий квазиобратимый характер и смещенный в соответствии с акцепторным влиянием заместителей, можно отнести к восстановлению азометинового линкера. Третий редокс-

**Таблица 6.** Спектральные данные для комплексов I–VII и лигандов L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>–L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub> при 293 К

Соединение	Поглощение $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , 10 <sup>3</sup> л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ , эВ
(L <sup>1</sup> )SnPh <sub>2</sub> (I)	324 (8.26), 390 пл (5.42), 473 (14.80)	2.62
(L <sup>2</sup> )SnPh <sub>2</sub> (II)	321 (18.80), 393 пл (5.81), 477 (16.51)	2.60
(L <sup>3</sup> )SnPh <sub>2</sub> (III)	317 (8.52), 418 (8.82), 483 (17.24)	2.57
(L <sup>1</sup> )SnEt <sub>2</sub> (IV)	316 (7.51), 390 пл (5.51), 476 (15.61)	2.61
(L <sup>2</sup> )SnEt <sub>2</sub> (V)	328 (6.99), 394 пл (5.29), 481 (15.51)	2.58
(L <sup>3</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VI)	313 (7.95), 393 пл (5.66), 420 (7.93), 493 (17.58)	2.52
(L <sup>4</sup> )SnEt <sub>2</sub> (VII)	328 (6.98), 394 пл (5.34), 482 (17.57)	2.57
L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	378 (6.82)	
L <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	382 (8.45)	
L <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	405 (6.91)	
L <sup>4</sup> H <sub>2</sub>	378 (9.68)	

переход для комплекса III при  $-1.51$  В совпадает по величине потенциала со свободным лигандом L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> (табл. 4), что указывает на участие восстановленной формы группы NO<sub>2</sub> в дальнейших превращениях. Для комплекса VI второй катодный пик имеет многоэлектронную природу и характеризуется участием обоих редокс-активных фрагментов.

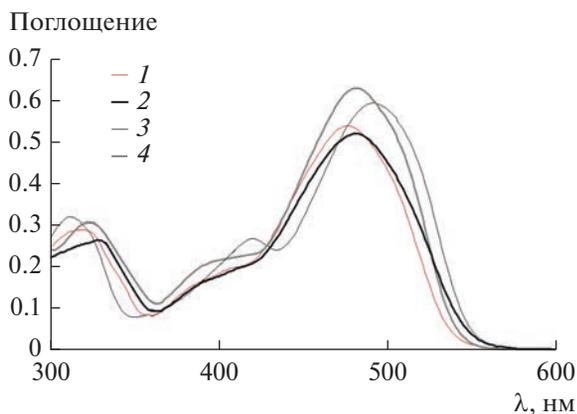
Ранее было обнаружено, что комплексы олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа, выступающими в качестве лигандов, поглощают видимой области спектра при 480–490 нм наиболее близкой к максимальному солнечному излучению [20]. Данная особенность позволяет рассматривать подобного рода соединения как основу для получения электроно-акцепторных материалов, участвующих в работе органических фотоэлектрических устройств. Одним из основных показателей, который используется для оценки возможности применения веществ в фотоэлектрических устройствах, является энергетическая щель ( $\Delta E$ ), представляющая собой разность энергий граничных орбиталей. Данный параметр определяет эффективность, с которой солнечное излучение может поглощаться, а также цвет излучаемого света в оптоэлектронных устройствах [62].

Величину  $\Delta E$  можно определить теоретически с привлечением квантово-химических расчетов, или измерить экспериментально с помощью электрохимии или УФ-видимой спектроскопии. Электрохимические методы широко для определения электрохимической щели  $\Delta E_{\text{эл}}$ , поскольку значения стандартных потенциалов восстановления и окисления коррелируют с энергиями НВМО и ВЗМО. В случае комплексов I, II, IV, V данную величину определяли как разность потенциалов полувольт для первых редокс-процессов, а для соединений III, VI, и VII, как разность

пиков. Значения  $\Delta E_{\text{эл}}$  варьируются в диапазоне от 2.43 до 2.68 эВ (табл. 5), при этом минимальный показатель получен для комплекса (L<sup>3</sup>)SnEt<sub>2</sub>. Рассчитанные величины превышают результаты, полученные для родственных комплексов олова (табл. 5). В большинстве случаев параметр  $\Delta E$ , определенный на основании электрохимических данных, бывает завышен по сравнению с спектральными измерениями для полимеров и кристаллических материалов [62]. Нами была исследована активность комплексов и лигандов в УФ-видимом диапазоне спектра (300–600 нм) в хлороформе (табл. 6).

Для оснований Шиффа L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> наблюдается максимум поглощения при 378–382 нм, обусловленный внутрелигандным  $\pi$ – $\pi^*$ -переходом, свойственным для енолиминовой формы данного типа соединений [21]. Присутствие электроноакцепторной группы NO<sub>2</sub> в L<sup>3</sup>H<sub>2</sub> приводит к батохромному сдвигу данной полосы поглощения до 405 нм. В отличие от свободных оснований Шиффа для исследуемых комплексов олова(IV) в данном спектральном диапазоне наблюдаются две или три полосы поглощения с интенсивным максимумом в области 473–493 нм (табл. 6, рис. 14).

Взаимодействие депротонированной формы лигандов с металлоорганическими производными олова(IV) приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область, что визуальнo выражается в изменении окраски растворов от бледно-желтой до ярко-красной. Для соединений I, II, IV, V, VII свойственны две полосы поглощения, первая из которых связана с внутримолекулярным переносом заряда в лиганде ( $\pi$ – $\pi^*$  и  $n$ – $\pi^*$ ), а вторая – более



**Рис. 14.** Электронные спектры поглощения комплексов: IV (1), V (2), VI (3), VII (4) в  $\text{CHCl}_3$  при 293 К ( $c = 3.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

интенсивная (473–493 нм) – характеризует перенос заряда “металл–лиганд”. Фиксируемые значения  $\lambda_{\text{max}}$  хорошо согласуются с известными литературными данными для родственных комплексов олова(IV) [33, 63, 64]. Для соединений III и VI наличие хромофорной нитрогруппы обуславливает дополнительный внутрилигандный  $n-\pi^*$  перенос заряда при 418 или 420 нм [22].

Отметим влияние заместителей в редокс-активном лиганде на положение максимума в области 463–493 нм. Для комплексов IV–VII замена *tert*-бутильных заместителей на атомы хлора практически не сказывается на величине  $\lambda_{\text{max}}$ , тогда как введение нитрогруппы ведет к bathochromному сдвигу до 493 нм. Аналогичные закономерности характерны и для комплексов I–III, однако данный эффект менее выражен. Подобное поведение можно объяснить участием редокс-активной нитрогруппы в перераспределении электронной плотности в сопряженной системе лиганда. Органические группы при атоме олова(IV) также оказывают влияние на смещение полосы поглощения, при этом данный эффект более заметен для диэтилпроизводных по сравнению с дифенилзамещенными комплексами олова.

Значения энергетической щели для комплексов были определены по формуле:  $\Delta E$  (эВ) =  $1240/\lambda_{\text{max}}$  и наблюдаются в узком диапазоне от 2.52 до 2.62 эВ. Величины  $\Delta E$  хорошо согласуются со значениями  $\Delta E_{\text{эл}}$ , полученными на основании электрохимических результатов, что характерно для низкомолекулярных соединений, для которых погрешность измерения двумя различными способами обычно варьируется в диапазоне 5–7% [62]. Показатель  $\Delta E$  имеет близкие значения с ранее исследованными комплексами олова, обладающими свойствами полупроводников [20], что открывает возможности для конструирования новых

соединений и дальнейшего исследования их фотофизических свойств.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, получены редокс-активные O,N,O-донорные основания Шиффа, изучены их электрохимические и спектральные свойства. Обнаружено, что электроокисление лигандов может приводить к протеканию реакций внутримолекулярной циклизации. Взаимодействием Шиффовых оснований с  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  синтезирована серия комплексов олова(IV). Методом РСА изучено молекулярное строение комплексов I–IV и VII. Для соединений I и II координационное окружение атома олова представляет собой искаженное тетрагонально-пирамидальное, а для комплексов III и IV – искаженное тригонально-бипирамидальное. Комплекс VII формирует кристаллы в виде димеров, при этом координационная сфера металла достраивается до искаженной октаэдрической. Редокс-активный лиганд в данных соединениях находится в дианионной имино-*бис*-фенолятной форме.

Для соединений I, II, IV, V с *tert*-бутильными группами в редокс-активном лиганде впервые зафиксировано образование относительно устойчивых во времени ЦВА эксперимента монокатионных, моноанионных комплексов. Для соединений I и V возможность делокализации электронной плотности в лиганде обуславливает стабилизацию также дикатионной, дважды окисленной формы лиганда. Координация атома азота азометиновой группы способствует протеканию одноэлектронного квазиобратимого процесса в катодной области и формирование соответствующих моноанионных комплексов в случае соединений I, II, IV, V и VII. В присутствии электроакцепторной нитрогруппы в структуре лиганда для комплексов III и VI наблюдается дестабилизация окисленных монокатионных форм комплексов. В катодной области развертки потенциалов, как и в случае свободных оснований Шиффа, фиксировался дополнительный пик, отвечающий участию группы  $\text{NO}_2$  в редокс-процессе.

Анализ значений потенциалов предполагает, что ряд комплексов, с одной стороны, являются донорами электронов и окисляются в доступном диапазоне потенциалов до 1.20 В, а с другой – выступают в качестве слабых акцепторов электронов. Подобное двойное поведение обуславливает возможность их применения для инициирования фотоиндуцированных редокс-превращений или в качестве электрокатализаторов. Расчетные величины энергетической щели между граничными редокс-орбиталями исследуемых комплексов олова(IV), полученные на основании двух различных методов (электрохимического и спектрального), ха-

рактируются достаточно близкими значениями (2.43–2.68 эВ). Обнаружено, что положение полосы поглощения, отвечающей переносу заряда металл-лиганд, зависит как от природы заместителей в редокс-активном лиганде, так и от строения углеводородных групп при атоме олова.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-13-00118).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen W., Ou W., Wang L. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15678.
2. *Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Baryshnikova S.V. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4121.
3. *Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Arsenyev M.V. et al.* // ChemistrySelect. 2021. № 6. P. 10609.
4. *Dehghani-Firouzabadi A.A., Sobhani M., Notash B.* // Polyhedron. 2016. V. 119. P. 49.
5. *Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 33. P. 5230.
6. *Berrones-Reyes J.C., Munoz-Flores B.M., Uscanga-Palomeque A.C. et al.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 1623.
7. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.
8. *Zoubi W.A., Ko Y.G.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 173.
9. *Liu X., Manzur C., Novoa N. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 357. P. 144.
10. *Zhang J., Xu L., Wong W.-Y.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 180.
11. *Berhanu A.L., Gaurav I., Mohiuddin I. et al.* // Trends Anal. Chem. 2019. V. 116. P. 74.
12. *Oiye É.N., Ribeiro M.F.M., Katayama J.M.T. et al.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 2019. V. 49. P. 488.
13. *Kaczmarek M.T., Zabiszak M., Nowak M. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 370. P. 42.
14. *More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K. et al.* // Mater. Today Chem. 2019. V. 14. P. 100195.
15. *Zoubi W.A., Al-Hamdani A.A.S., Kaseem M.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 810.
16. *Zafar W., Sumrra S.H., Chohan Z.H.* // Eur. J. Med. Chem. 2021. V. 222. P. 113602.
17. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 394. P. 282.
18. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284.
19. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Piskunova M.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 417.
20. *Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 14586.
21. *Zugazagoitia J.S., Maya M., Damian-Zea C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 704.
22. *Lopez-Espejel V., Gomez-Trevino A., Munoz-Flores B.M. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698.
23. *Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 15218.
24. *Khatkar P., Asija S.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. P. 446.
25. *Jiang W., Qin Q., Xiao X. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 232. P. 111808.
26. *Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Vorobyov M.A. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4381.
27. *Galván-Hidalgo J.M., Ramírez-Apan T., Nieto-Camacho A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 848. P. 332.
28. *Nath M., Saini P.K.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 7077.
29. *Vinayak R., Dey D., Ghosh D. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4122.
30. *Basu S., Masharing C., Das B.* // Heteroat. Chem. 2012. V. 23. P. 457.
31. *Gonzalez A., Gomez E., Cortes-Lozada A. et al.* // Chem. Pharm. Bull. 2009. V. 57. P. 5.
32. *Basu S., Gupta G., Das B. et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2098.
33. *Tan Y.-X., Zhang Z.-J., Liu Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1149. P. 874.
34. *Devi J., Pachwania S., Yadav J. et al.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2020. V. 196. P. 119.
35. *Jimenez-Perez V.M., Camacho-Camacho C., Guizado-Rodriguez M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 614–615. P. 283.
36. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976, 437 с.
37. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
39. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
40. *Chans G.M., Nieto-Camacho A., Ramirez-Apan T. et al.* // Aust. J. Chem. 2015. V. 69. № 3. P. 279.
41. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. V. 7. P. 1349.
42. *González-Hernández A., Barba V.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 284.
43. *Zhang Zh.-J., Zeng H.-T., Liu Y. et al.* // Inorg. Nano-Met. Chem. 2018. V. 48. P. 486.
44. *Yenişehirli G., Öztaş N.A., Şahin E. et al.* // Heteroat. Chem. 2010. V. 21. P. 373.
45. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
46. *Galván-Hidalgo J.M., Chans G.M., Ramírez-Apan T. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3704.
47. *García-López M.C., Muñoz-Flores B.M., Jiménez-Pérez V.M. et al.* // Dyes Pigm. 2014. V. 106. P. 188.
48. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 69. P. 94.
49. *Celebier M., Sahin E., Ancin N. et al.* // Appl. Organometal. Chem. 2007. V. 21. P. 913.
50. *Beltrán H.I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 1070.

51. *Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 325. P. 103.
52. *Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 512. P. 119892.
53. *Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. P. 121522.
54. *Shih Y., Ke C., Pan C. et al.* // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 7330.
55. *Salehzadeh H., Nematollahi D.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 24207.
56. *Salehzadeh H., Nematollahi D., Hesari H.* // Green Chem. 2013. V. 15. P. 2441.
57. *Lund H., Hammerich O.*, Organic Electrochemistry. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 1393 p.
58. *Grusenmeyer T.A., King A.W., Mague J.T. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 17754.
59. *Yenisehirli G., Oztas N.A., Sahin E. et al.* // Heteroat. Chem. 2010. V. 21. № 6. P. 373.
60. *Смолянинова С.А., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 5. С. 274 (Smolyaninova S.A., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 5. P. 273). <https://doi.org/10.1134/S107032841405011X>
61. *Пискунов А.В., Чегерев М.Г.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem., 2018. V. 44. № 4. P. 258.). <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
62. *Budnikova Y.H., Dudkina Y.B., Kalinin A.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 368. P. 137578.
63. *González-Hernández A., León-Negrete A., Galván-Hidalgo J.M. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1242. P. 130807.
64. *Пискунов А.В., Трофимова О.Ю., Малеева А.В., Черкасов А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 3. С. 158 (*Piskunov A.V., Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Cherkasov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 3. P. 188). <https://doi.org/10.1134/S1070328419020040>

УДК 541.49,541.64,544.02,546.05,546.46

## НОВЫЙ БИОСОВМЕСТИМЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДАМИ “ЗЕЛеноЙ” ХИМИИ

© 2023 г. Е. А. Майорова<sup>1</sup>, А. М. Пак<sup>1, 2</sup>, Ю. В. Нелюбина<sup>2, 3</sup>, В. В. Новиков<sup>1, 2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

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

<sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

В сольвотермальных условиях синтезирован новый биосовместимый металл-органический координационный полимер  $[Mg(Mal)(H_2O)](H_2O)$  ( $H_2Mal$  = яблочная кислота) (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный при помощи элементного анализа и рентгеновской дифракции. Для получения I – второго примера металл-органического координационного полимера магния на основе яблочной кислоты – применили жесткие условия сольвотермального синтеза. Обнаружен темплатный эффект цистеина или продуктов его разложения в выбранных жестких условиях на формирование металл-органических координационных полимеров яблочной кислоты.

**Ключевые слова:** биосовместимые материалы, металл-органические координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез

**DOI:** 10.31857/S0132344X23700202, **EDN:** CXFNPE

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) [1] являются важным классом кристаллических материалов, состоящих из металлсодержащих узлов и органических линкеров [2]. Возможность управления [3] их периодической структурой [4], а следовательно, и физико-химическими свойствами, выбором отдельных компонентов вызывает [5–9] неугасающий интерес мировой общественности к данным материалам [10–14]. Например, МОКП активно используются для хранения [15] и разделения [16] газов, хранения энергии [17] и адресной доставки лекарств [18], а также в качестве катализаторов [19], сенсоров [20] и мембран [21–23]. К сожалению, склонность большинства известных МОКП к гидролизу в присутствии воды [24, 25] значительно ограничивает возможности их потенциально применения в водных условиях.

В последние годы особое внимание уделялось биосовместимым МОКП [26, 27], в которых в роли структурных элементов выступают нетоксичные ионы металлов и биомолекул, таких как аминокислоты [28], азотистые основания [29], олигосахариды [30] или природные органические кислоты [31]. В первую очередь такие материалы востребованы в биомедицине [32], где важны носительная устойчивость МОКП в водных усло-

виях [33] и отсутствие токсичности как самого МОКП, так и продуктов его разложения [34]. При этом отказ от традиционных синтетических линкеров, получаемых из продуктов нефтепереработки [35], в пользу биомолекул является серьезным шагом на пути снижения загрязнения окружающей среды. Кроме того, широкое структурное разнообразие богатых гетероатомами биомолекул [36], зачастую обладающих хиральностью, придает уникальные свойства МОКП на их основе [37–39].

Сольвотермальный синтез является одним из наиболее популярных способов получения новых МОКП [40] в виде монокристаллов хорошего качества, необходимого для установления их кристаллической структуры [41] при помощи РСА. Биомолекулы хорошо растворимы в “зеленых” растворителях, таких как вода или этанол [42], что при проведении в них синтеза упрощает пост-синтетическую обработку МОКП благодаря отсутствию необходимости удаления токсичных высокополярных органических растворителей (ДМФА, ДМАА), традиционно используемых в сольвотермальном методе синтеза МОКП [43].

В настоящей работе по такому “зеленому” протоколу получен новый металл-органический координационный полимер  $[Mg(Mal)(H_2O)](H_2O)$

(H<sub>2</sub>Mal = яблочная кислота) (I), полностью состоящий из биосовместимых компонентов: ионов магния (микроэлемента, необходимого для нормального функционирования мышечной и нервной системы, регуляции кровяного давления и поддержки иммунной системы) и анионов яблочной кислоты (важного промежуточного продукта обмена веществ в живых организмах). Данный металл-органический координационный полимер выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и рентгеноструктурного анализа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных растворителей и реагентов. Анализ на углерод и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

**Синтез [Mg(Mal)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O) (I).** Смесь DL-яблочной кислоты (0.0268 г, 0.2 ммоль), L-цистеина (0.0242 г, 0.2 ммоль) и тетрагидрата ацетата магния (0.0858 г, 0.4 ммоль) растворяли в смеси этилового спирта и дистиллированной воды (v/v = 1 : 1, 1 мл), нагревали в запаянной стеклянной ампуле до 120°C со скоростью 200°C/ч и выдерживали при указанной температуре в течение 24 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в течение 5 ч. Полученные бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и этанолом, затем высушивали на воздухе. Выход продукта 0.026 г (62%).

Найдено, %:	C 22.76;	H 4.88.
Для C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> Mg		
вычислено, %:	C 22.83;	H 4.79.

**РСА** монокристалла I, извлеченного из запаянной стеклянной ампулы сразу же после ее охлаждения до комнатной температуры, проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование) при температуре 100 К. Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [44] и уточнена в полноматричном МНК по  $F_{hkl}^2$  с помощью программы Olex2 [45] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода группы ОН и молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных данных для I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2172323; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выдерживание ацетата магния(II) со смесью яблочной кислоты и цистеина в смеси этанол-вода при 120°C в течение 24 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры сопровождалось образованием прозрачных монокристаллов, которые по результатам РСА оказались новым МОКП [Mg(Mal)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O) (I). В роли металлосодержащих узлов в I выступают ионы магния(II), в роли органических линкеров — только анионы яблочной кислоты, депротонированной по двум карбоксильным группам. При этом каждый ион магния(II) связан с тремя такими дианионами и двумя молекулами воды (рис. 1). Третья молекула воды является сольватной. Соответствующий координационный полиэдр имеет форму октаэдра (табл. 2), в котором экваториальные позиции занимают атомы кислорода молекулы воды (Mg—O 2.0269(7) Å), одной гидроксильной (Mg—O 2.0954(7) Å) и двух карбоксильных (Mg—O 2.0455(7) и 2.0734(7) Å) групп, принадлежащих двум дианионам, а аксиальные — атомы кислорода карбоксильной группы третьего дианиона (Mg—O 2.0163(8) Å) и второй молекулы воды (Mg—O 2.1252(7) Å). Это также подтверждают “меры симметрии” [46], характеризующие отклонение формы полиэдра от идеального октаэдра **S(OC-6)** (табл. 2). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается выбранным многогранником. В полученном нами МОКП I величина **S(OC-6)**, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [46], составляет 1.011, что указывает на близость формы полиэдра иона магния(II) к идеальному октаэдру. Для сравнения аналогичное значение относительно другого подходящего многогранника с шестью вершинами — идеальной тригональной призмы (**TP-6**) — оказывается существенно выше (12.128).

Координационные связи Mg—O с дианионами яблочной кислоты приводят к образованию двумерного координационного слоя вдоль кристаллографической плоскости *bc* (рис. 2), дополнительно стабилизированного водородными связями между гидроксильной группой дианиона и координированной молекулой воды (O...O 2.7164(10) Å, ОНО 170.27(5)°) и бифуркатной водородной связью, которую эта же молекула образует с карбоксильными группами двух дианионов (O...O 2.8767(10) и 2.9428(9) Å, ОНО 137.61(5)° и 144.66(5)°). Аналогичную функцию выполняют водородные связи сольватной молекулы воды со второй координированной молекулой воды (O...O 2.6395(10) Å,

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные и параметры уточнения I

Параметр	Значение
Брутто-формула	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> Mg
<i>M</i>	210.43
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	<i>Pbca</i>
<i>Z</i>	8
<i>a</i> , Å	13.9730(2)
<i>b</i> , Å	8.1922(2)
<i>c</i> , Å	14.2476(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1630.92(6)
ρ(выч.), г см <sup>-3</sup>	1.714
μ, см <sup>-1</sup>	2.34
<i>F</i> (000)	880
2θ <sub>max</sub> , град	61
Число измеренных отражений	22655
Число независимых отражений	2508
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2357
Количество уточняемых параметров	118
<i>R</i> <sub>1</sub> (для отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0262
w <i>R</i> <sub>2</sub> (для всех отражений)	0.0746
GOOF	1.095
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å <sup>-3</sup>	-0.315/0.465

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры I

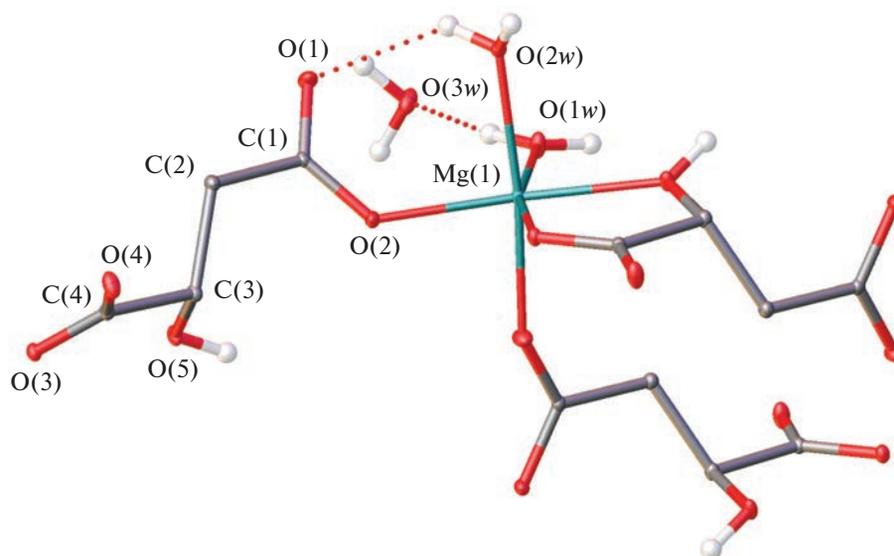
Связь	<i>d</i> , Å
M–O <sub>COO</sub>	2.0163(8)–2.0734(7)
M–O <sub>OH</sub>	2.0954(7)
M–O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.0269(7) и 2.1252(7)
Форма полиэдра	Отклонение от идеальной формы
S(OC-6)	1.011
S(TP-6)	12.128

\* O<sub>COO</sub>, O<sub>OH</sub>, O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – атомы кислорода карбоксилатных и гидроксильной групп дианиона яблочной кислоты и молекул воды, S(OC-6) и S(TP-6) – отклонения формы полиэдра иона металла от идеального октаэдра (OC-6) и идеальной тригональной призмы (TP-6).

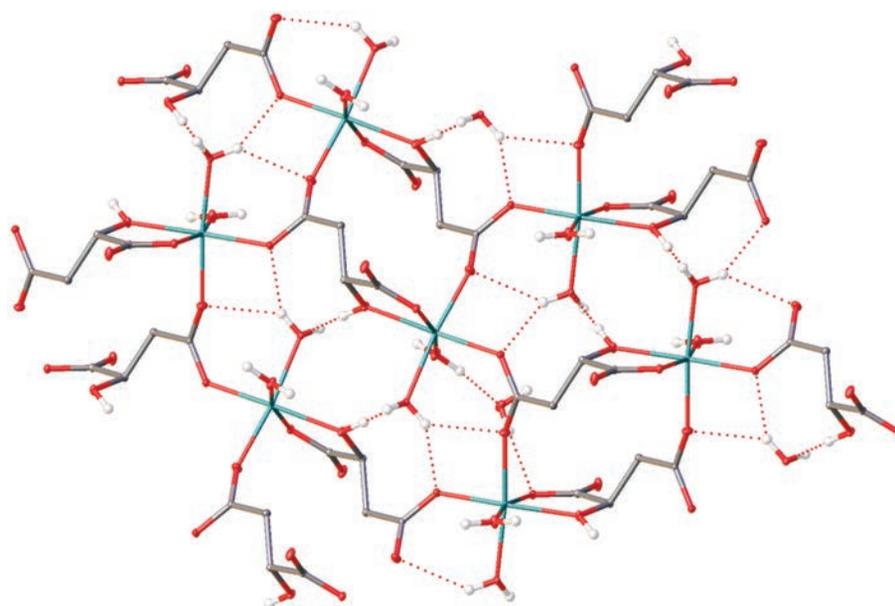
ОНО 172.51(5)° и с карбоксильной группой дианиона (O...O 2.8555(10) Å, ОНО 176.59(5)°) в двумерном координационном слое. Оставшиеся водородные связи, которые каждая из трех молекул воды образует с карбоксильными группами дианионов (O...O 2.6606(9)–2.8927(10) Å, ОНО 160.9(1)°–174.8(1)°), соединяют эти слои между собой в плотный трехмерный каркас (рис. 3) с максимальным объемом пор менее 4.19 Å<sup>3</sup>, как следует из оценки рентгенодифракционных данных в программе OLEX2 [45].

Отметим, что двумерный МОКП I является вторым примером МОКП магния на основе яблочной кислоты после ранее описанного трехмерного МОКП состава [Mg(Mal)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O) [47], также синтезированного в сольвотермальных условиях, но в отсутствие цистеина в реакционной смеси. Последний использовался нами с целью получения гетеролигандного МОКП для включения в состав биосовместимых композитных пленок.

Причиной получения МОКП I вместо известного МОКП [Mg(Mal)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O), по-видимо-



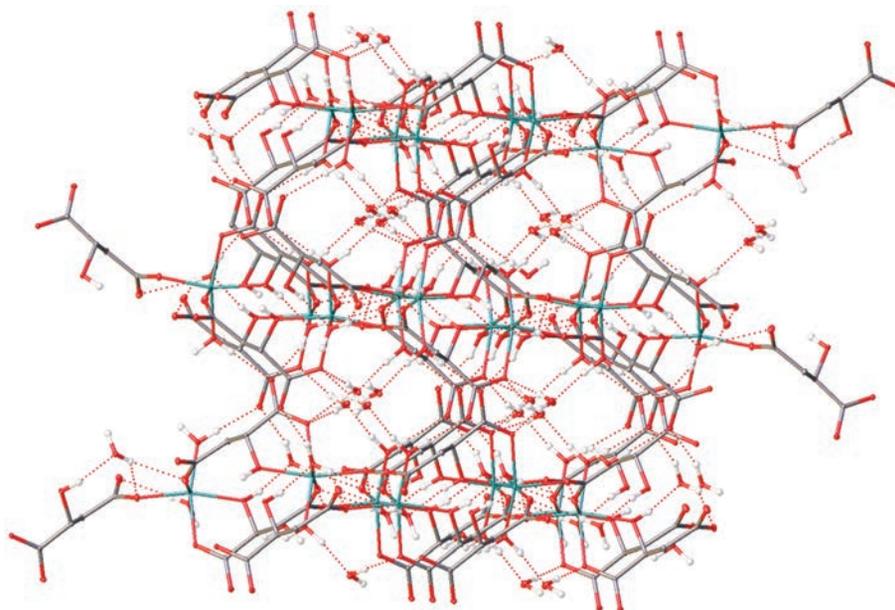
**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической упаковки МОКП I, иллюстрирующий координационное окружение иона магния(II). Здесь и далее атомы водорода групп СН и СН<sub>2</sub> не показаны, остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 30\%$ ), а нумерация приведена только для симметрически-независимых атомов. Штриховыми линиями изображены водородные связи.



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки МОКП I, иллюстрирующий образование двумерного координационного слоя.

му, является темплатный эффект цистеина или серосодержащих продуктов его термического разложения в условиях сольватермального синтеза (120°C, 24 ч). Действительно, проведение аналогичной реакции в отсутствие цистеина не привело к образованию МОКП I или другого кристаллического продукта.

Таким образом, в сольватермальных условиях с использованием “зеленых” растворителей (воды и этанола) и биосовместимых реагентов (ацетата магния, яблочной кислоты и цистеина) мы синтезировали ранее неизвестный МОКП [Mg(Mal)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O), который является вторым примером МОКП магния на основе яблочной кислоты.



**Рис. 3.** Фрагмент кристаллической упаковки МОКП I, иллюстрирующий упаковку двумерных координационных слоев в кристалле.

Попытка получения данного МОКП в отсутствие цистеина выявила темплатный эффект данной аминокислоты или продуктов ее разложения в выбранных жестких условиях. Образование  $[Mg(Mal)(H_2O)](H_2O)$  вместо целевого гетеролигандного МОКП с малонатными и цистеиновыми линкерами указывает на необходимость использования более мягких условий синтеза с сохранением его “зеленой” направленности, необходимой для создания новых биосовместимых МОКП для биомедицинских применений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проводили с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O.M., Li H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
2. *Yaghi O.M., O’Keeffe M., Ockwig N.W. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
3. *Katayama Y., Kalaj M., Barcus K.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 51. P. 20000.
4. *Zhou H.-C., Long J.R., Yaghi O.M.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 673.
5. *Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M. et al.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. № 10. P. 2705.
6. *Gardner G.B., Venkataraman D., Moore J.S. et al.* // *Nature.* 1995. V. 374. № 6525. P. 792.
7. *Hoskins B.F., Robson R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 4. P. 1546.
8. *Furukawa H., Ko N., Go Y.B. et al.* // *Science.* 2010. V. 329. № 5990. P. 424.
9. *Wang Z., Cohen S.M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1315.
10. *Kim C.R., Uemura T., Kitagawa S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 14. P. 3828.
11. *Chen L., Zhang X., Cheng X. et al.* // *Nanoscale Adv. RSC.* 2020. V. 2. № 7. P. 2628.
12. *Wang Q., Astruc D.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 2. P. 1438.
13. *Xing X.-S., Fu Z.-H., Zhang N.-N. et al.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 9. P. 1241.
14. *Mirkovic I., Lei L., Ljubic D. et al.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 1. P. 169.
15. *Li H., Li L., Lin R.-B. et al.* // *EnergyChem.* 2019. V. 1. № 1. P. 100006.
16. *Li H., Wang K., Sun Y. et al.* // *Mater. Today.* 2018. V. 21. № 2. P. 108.
17. *Baumann A.E., Burns D.A., Liu B. et al.* // *Commun. Chem.* 2019. V. 2. № 1. P. 1.
18. *Sun Y., Zheng L., Yang Y. et al.* // *Nano-Micro Lett.* 2020. V. 12. № 1. P. 103.
19. *Wei Y.-S., Zhang M., Zou R. et al.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 21. P. 12089.
20. *Kreno L.E., Leong K., Farha O.K. et al.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1105.

21. *Jun B.-M., Al-Hamadani Y.A.J., Son A. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 247. P. 116947.
22. *Qian Q., Asinger P.A., Lee M.J. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 16. P. 8161.
23. *Qiu S., Xue M., Zhu G.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 6116.
24. *Burtch N.C., Jasuja H., Walton K.S.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 20. P. 10575.
25. *Ding M., Jiang H.-L.* // CCS Chem. V. 3. № 8. P. 2740.
26. *McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
27. *Anderson S.L., Stylianou K.C.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 349. P. 102.
28. *Liu B., Jiang M., Zhu D. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 428. P. 131118.
29. *Zhang M., Lu W., Li J.-R. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2014. V. 1. № 2. P. 159.
30. *Smaldone R.A., Forgan R.S., Furukawa H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 46. P. 8630.
31. *Nurani D.A., Butar B.C.B., Krisnandi Y.K.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 902. № 1. P. 012055.
32. *Horcajada P., Gref R., Baati T. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1232.
33. *Ahmadi M., Ayyoubzadeh S.M., Ghorbani-Bidkorbeh F. et al.* // Heliyon. 2021. V. 7. № 4. P. e06914.
34. *Al Sharabati M., Sabouni R., Hussein G.A.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 2. P. 277.
35. *Lu W., Wei Z., Gu Z.-Y. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 5561.
36. *Davison E.K., Sperry J.* // J. Nat. Prod. 2017. V. 80. № 11. P. 3060.
37. *Burneo I., Stylianou K.C., Imaz I. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 89. P. 13829.
38. *Stylianou K.C., Gómez L., Imaz I. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 28. P. 9964.
39. *Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al.* // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 6. P. 930.
40. *Stock N., Biswas S.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 933.
41. *Zavyalova A.G., Kladko D.V., Chernyshov I.Y. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 45. P. 25258.
42. *Bowden N.A., Sanders J.P.M., Bruins M.E.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 3. P. 488.
43. *Kim T.H., Kim S.G.* // Saf. Health Work. 2011. V. 2. № 2. P. 97.
44. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. Pt. 1. P. 3.
45. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
46. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 11. № 24. P. 13447.
47. *Zhang J., Chen S., Zingiryan A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 51. P. 17246.

УДК 541.49+544.52+547.72+547.77

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) С (4Z)-4-[(2-ФУРИЛМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛЕН]-5-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-3-ОНОМ

© 2023 г. В. Г. Власенко<sup>1</sup>\*, А. С. Бурлов<sup>2</sup>, М. С. Милутка<sup>2</sup>, Ю. В. Кошкин<sup>2</sup>, А. И. Ураев<sup>2</sup>, В. А. Лазаренко<sup>3</sup>, Н. И. Макарова<sup>2</sup>, А. В. Метелица<sup>2</sup>, А. А. Зубенко<sup>4</sup>, Д. А. Гарновский<sup>5</sup>

<sup>1</sup>НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>4</sup>Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, Россия

<sup>5</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: v\_vlasenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.06.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Синтезированы (4Z)-4-[(2-фурилметиламино)метилен]-5-метил-2-фенилпиразол-3-он (HL) и его комплексы Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) состава ML<sub>2</sub>. Строение комплексов изучено методами С,Н,N-элементного анализа, ИК-спектроскопии, магнетохимических измерений и квантовой химии. Кристаллическая структура комплексов меди(II) и кобальта(II) определена методом РСА (CCDC № 2177619, 2177622 соответственно). Показано, что два депротонированных лиганда хелатно координированы к ионам металла атомом азота иминогруппы и кислорода гидроксильной группы лиганда. Геометрия окружения иона меди(II) соответствует искаженному плоскому квадрату, тогда как ион кобальта(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении. В ряду изученных соединений в случае комплекса Zn(II) в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> наблюдалась флуоресценция с максимумом при 431 нм и квантовым выходом 0.29. Полученные енамины и комплексы металлов были исследованы на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активности. Показано, что все соединения не обладали фунгистатической и антибактериальной активностью, и только слабая протистоцидная активность фиксировалась для комплексов меди и цинка.

**Ключевые слова:** енамины, металлохелаты, спектроскопия ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, УФ, фотолюминесценция, РСА

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600217, **EDN:** BNPJEG

Производные пиразола представляют собой огромный класс соединений, которые до настоящего времени являются предметом обширных исследований [1–10]. Большое внимание к этим соединениям обусловлено, прежде всего, их практической значимостью для медицины, ветеринарии и сельского хозяйства, так как они проявляют разнообразную биологическую активность. Производные пиразола обладают жаропонижающими и болеутоляющими свойствами [11–13], противораковыми [14, 15], антибактериальными [16], антимикробными [17] свойствами и входят в состав хорошо апробированных лекарственных препаратов (например, Целебрекс®, Виагра®).

Кроме биологических и фармацевтических приложений известно применение комплексов металлов на основе производных пиразола в качестве люминесцентных материалов. Получение новых

соединений, излучающих в синей области спектра и обладающих набором характеристик (монохроматичность, высокая фотостабильность, высокая яркость и др.) для их использования в качестве активных излучающих слоев в OLED, остается важной насущной проблемой. С этой целью были получены комплексы цинка с пиразолсодержащими лигандами, которые продемонстрировали в качестве эмиттеров в OLED высокую яркость и эффективность люминесценции [18–23]. Также в последнее время появились примеры создания OLED-устройств, излучающих в инфракрасной области спектра, на основе комплексов редкоземельных элементов с пиразолсодержащими лигандами [24].

Синтетическое манипулирование и функционализация пиразольного каркаса способствует получению большого числа разнообразных типов

координационных узлов [25–27], что позволяет проследить изменения многих физико-химических свойств указанных соединений в зависимости от их состава и структуры.

С этой целью, в продолжение наших предыдущих исследований структуры, спектральных и биологических свойств комплексов переходных металлов [1–10, 28–31], в настоящей работе мы сообщаем о синтезе, кристаллическом строении, спектральных свойствах нового пиразолсодержащего основания Шиффа (4Z)-4-[(2-фурилметил-амино)метил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-она (НЛ), комплексов Cu (Ia), Ni (Iб), Co (Iв), Zn (Iг), Pd (Iд) на его основе. Полученные соединения были исследованы также на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные растворители (бензол, метанол, хлористый метилен), 2-(аминометил)фуран ( $\geq 99\%$ ), моногидрат ацетата меди ( $\geq 98\%$ ), тетрагидрат ацетата никеля (98%), тетрагидрат ацетата кобальта ( $\geq 98\%$ ), дигидрат ацетата цинка ( $\geq 98\%$ ), ацетат палладия (98%) (Alfa Aesar) без предварительной очистки. 5-Гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегид получали по методикам [32, 33].

**Синтез НЛ.** К раствору 2.02 г (10 ммоль) 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида в 10 мл бензола прибавляли раствор 0.97 г (10 ммоль) 2-(аминометил)фурана в 10 мл бензола. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 2 ч до полного отделения воды, охлаждали, добавляли 5 мл метанола. Выпавший осадок НЛ отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси метанол : хлористый метилен (2 : 1). Белый порошок. Выход 2.40 г (87%).

Найдено, %: С 68.39; Н 5.39; N 15.02.

Для  $C_{16}H_{15}N_3O_2$

вычислено, %: С 68.31; Н 5.37; N 14.94.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3219 (NH), 3160 ( $CH_2$  метилфуран), 1681, 1667 (C=O), 1633, 1621, 1595, 1538, 1500, 1486, 1462, 1432, 1366, 1353, 1338, 1305, 1279, 1264, 1202, 1158, 1117, 1082, 1009, 991, 920, 820, 791, 757, 744, 694, 665, 625, 597, 567. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д.): 2.17 (с., 3H,  $CH_3$ ), 4.67 (д.,  $J = 5.1$  Гц, 2H,  $CH_2$ ), 6.42 (д.,  $J = 3.0$  Гц, 1H,  $H_{\text{фурил}}^3$ ), 6.46 (т.,  $J = 2.4$  Гц, 1H,  $H_{\text{фурил}}^4$ ), 7.08 (т.,  $J = 7.4$  Гц, 1H,  $H_{\text{фенил}}^4$ ), 7.35 (т.,  $J = 7.8$  Гц, 2H,  $H^3$  и  $H_{\text{фенил}}^5$ ), 7.68 (с., 1H,  $H_{\text{фурил}}^5$ ), 7.97 (д.,  $J = 7.8$  Гц, 2H,  $H^2$  и  $H_{\text{фенил}}^6$ ), 8.10 (д.,  $J = 13.8$  Гц, 1H,  $\underline{CH=NH}$ ), 9.74–9.78 (м., 1H,  $CH=NH$ ),

**Синтез комплексов Ia–Id.** К раствору 0.56 г (2 ммоль) лиганда НЛ в смеси 10 мл метанола и 5 мл хлористого метилена прибавляли растворы: 0.20 г (1 ммоль) моногидрата ацетата меди, 0.25 г (1 ммоль) тетрагидрата ацетата никеля, 0.25 г (1 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта, 0.22 г (1 ммоль) дигидрата ацетата цинка, 0.25 г (1 ммоль) ацетата палладия, соответственно, в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие по охлаждению осадки комплексов отфильтровывали, промывали метанолом, перекристаллизовывали из смеси метанол–хлористый метилен (2 : 1) и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 100°C.

Кристаллы комплексов, пригодные для РСА, выращивали из смеси метанол : хлористый метилен (2 : 1).

*Бис*{[4-[(E)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}медь(II) (Ia). Коричневые кристаллы, выход 0.50 г (81%),  $T_{\text{пл}} = 225–226^\circ C$ .

Найдено, %: С 61.62; Н 4.59; N 13.51; Cu 10.25.

Для  $C_{32}H_{28}N_6O_4Cu$

вычислено, %: С 61.58; Н 4.52; N 13.47; Cu 10.18.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3140 ( $CH_2$  метилфуран), 1626 ( $CH=N$ ), 1596, 1543, 1525, 1502, 1491, 1458, 1441, 1399, 1374, 1333, 1256, 1219, 1188, 1147, 1120, 1091, 1031, 1012, 905, 883, 816, 758, 734, 696, 650, 613, 597.  $\mu_{\text{эфф}} = 2.10 \mu_B$  (294 К).

*Бис*{[4-[(E)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}никель(II) (Iб). Зеленые кристаллы, выход 0.47 г (76%),  $T_{\text{пл}} = 155–156^\circ C$ .

Найдено, %: С 61.11; Н 4.62; N 13.69; Ni 9.54.

Для  $C_{32}H_{28}N_6O_4Ni$

вычислено, %: С 61.06; Н 4.56; N 13.57; Ni 9.48.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3145 ( $CH_2$  метилфуран), 1633 ( $CH=N$ ), 1598, 1549, 1531, 1504, 1465, 1374, 1315, 1183, 1148, 1087, 1013, 900, 821, 757, 731, 693, 623.  $\mu_{\text{эфф}} = 3.12 \mu_B$  (294 К).

*Бис*{[4-[(E)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}кобальт(II) (Iв). Красно-коричневые кристаллы, выход 0.50 г (81%),  $T_{\text{пл}} = 201–202^\circ C$ .

Найдено %: С 62.17; Н 4.61; N 13.50; Co 9.60.

Для  $C_{32}H_{28}N_6O_4Co$

вычислено, %: С 62.04; Н 4.56; N 13.57; Co 9.51.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3144 ( $CH_2$  метилфуран), 1621 ( $CH=N$ ), 1596, 1586, 1531, 1501, 1456, 1372, 1260, 1190, 1145, 1120, 1034, 1011, 1003, 908, 885,

812, 753, 738, 693, 649, 612, 600, 567.  $\mu_{эфф} = 4.26 \mu_B$  (294 K).

*Бис*{[4-[(*E*)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}цинк(II) (Ir). Белые кристаллы, выход 0.54 г (86%),  $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 61.48; H 4.59; N 13.50; Zn 10.52.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$

вычислено, %: C 61.40; H 4.51; N 13.43; Zn 10.44.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3111 ( $\text{CH}_2$  метилфуран), 1633 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 1620, 1597, 1584, 1500, 1489, 1456, 1388, 1371, 1329, 1264, 1178, 1170, 1147, 1115, 1095, 1018, 974, 957, 901, 813, 756, 736, 721, 694, 611, 597. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ;  $\delta$ , м.д.): 2.24 (с., 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.50 (с., 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.10 (д.,  $J = 3.3$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{фурил}}^3$ ), 6.17 (т.,  $J = 2.6$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{фурил}}^4$ ), 7.13 (т.,  $J = 7.4$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{фенил}}^4$ ), 7.33–7.38 (м., 3H,  $\text{H}^3$  и  $\text{H}_{\text{фенил}}^5$ ,  $\text{H}_{\text{фурил}}^5$ ), 7.78 (д.,  $J = 7.5$  Гц, 2H,  $\text{H}^2$  и  $\text{H}_{\text{фенил}}^6$ ), 8.36 (с., 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

*Бис*{[4-[(*E*)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}палладий(II) (Id). Светло-коричневый порошок, выход 0.55 г (82%),  $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 57.70; H 4.30; N 12.58.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}$

вычислено, %: C 57.62; H 4.23; N 12.60.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1627 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 1597, 1538, 1520, 1497, 1462, 1443, 1377, 1333, 1186, 1146, 1120, 1088, 1013, 915, 889, 820, 752, 695, 662, 600. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ;  $\delta$ , м.д.): 2.21 (с., 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.59 (с., 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.10 (д.,  $J = 3.0$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{фурил}}^3$ ), 6.17 (т.,  $J = 2.6$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{фурил}}^4$ ), 7.25 (т.,  $J = 7.2$  Гц, 1H,  $\text{H}_{\text{фенил}}^4$ ), 7.41 (т.,  $J = 7.8$  Гц, 2H,  $\text{H}^3$  и  $\text{H}_{\text{фенил}}^5$ ), 7.57–7.60 (м., 3H,  $\text{H}^2$  и  $\text{H}_{\text{фенил}}^6$ ,  $\text{H}_{\text{фурил}}^5$ ), 7.80 (с., 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

Элементный анализ на C, H, N выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Анализ на металл проведен весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) в  $\text{DMSO}-d_6$ . Химические сдвиги ядер  $^1\text{H}$  приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$

методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом Фарадея при комнатной температуре. В качестве эталона для калибровки использовали  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ .

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали в растворе  $2.0 \times 10^{-5}$  М на спектрофотометре Agilent 8453, фотолуминесцентные (ФЛ) спектры записывали в растворе  $5.0 \times 10^{-6}$  М на флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Все спектры получали для растворов в дихлорметане ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , “хч” для спектроскопии, Acros Organics) при комнатной температуре. Квантовый выход флуоресценции определяли относительно стандарта 3-метокси-7Н-бенз[де]антрацен-7-она в толуоле ( $\Phi_{\text{Fl}} = 0.1$  при возбуждении 365 нм) [34].

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала Пердю, Бурке и Эрнцерхофа PBE0 [35, 36] и корреляционно-согласованного поляризованного валентно-расщепленного базиса Даннинга cc-pVDZ [37]. Геометрию молекул оптимизировали без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды [39] с использованием параметров для растворителя ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**РСА.** Интенсивности дифракционных отражений для Ia и Ib измерены на синхротронной станции “Белок/РСА” НИЦ “Курчатовский институт”, используя двухкоординатный CCD детектор Rayonix Sx165 ( $T = 100$  К,  $\phi$ -сканирование с шагом  $1.0^\circ$ ) [40, 41]. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы XDS, а учет поглощения рентгеновского излучения по программе XSCALE [42]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Модели структур определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения остальных атомов водорода в соединениях Ia и Ib рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эква}}(\text{C})$  для  $\text{CH}_3$ -групп и  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эква}}(\text{C})$  для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [43].

Структуры Ia и Ib депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2177619,

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур Ia и Ib

Параметр	Значение	
	Ia	Ib
Брутто-формула	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cu	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Co
<i>M</i>	624.14	619.53
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	17.207(3)	8.8100(18)
<i>b</i> , Å	16.484(3)	11.480(2)
<i>c</i> , Å	21.443(4)	14.480(3)
α, град	90	105.28(3)
β, град	104.24(3)	97.16(3)
γ, град	90	91.62(3)
Объем, Å <sup>3</sup>	5895(2)	1398.8(5)
<i>Z</i>	8	2
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.411	1.476
μ, мм <sup>-1</sup>	0.888	0.895
<i>F</i> (000)	2600.0	646.0
Размер кристалла, мм	0.15 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.05 × 0.05
Длина волны	λ = 0.7454	λ = 0.79312
Диапазон по 2θ, град	5 до 62.002	5.768 до 76.97
Диапазон индексов	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Собранные рефлексы	32246	19362
Независимые рефлексы ( <i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>sigma</sub> )	7998 (0.0355, 0.0291)	8764 (0.0522, 0.0641)
Данные/ограничения/параметры	7998/0/390	8764/0/390
GOOF	1.050	1.099
<i>R</i> факторы ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.040, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.113	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.044, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.127
<i>R</i> факторы (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0511, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1205	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0560, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1317
Электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>	0.95/-0.99	0.55/-0.81

2177622 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Антибактериальную активность оценивали с использованием штаммов *Staphylococcus aureus* 6538 P и *Escherichia coli* F 50 (полевые изоляты из коллекции Ростовской областной ветеринарной лаборатории) методом диффузии в агар, описанным в [44, 45]. Фуразолидон использовали в качестве эталонного продукта. Уровень антибактериальной активности определяли по размеру зон ингибирования роста.

Изучение фунгистатической активности новых веществ проводили на культуре грибов рода

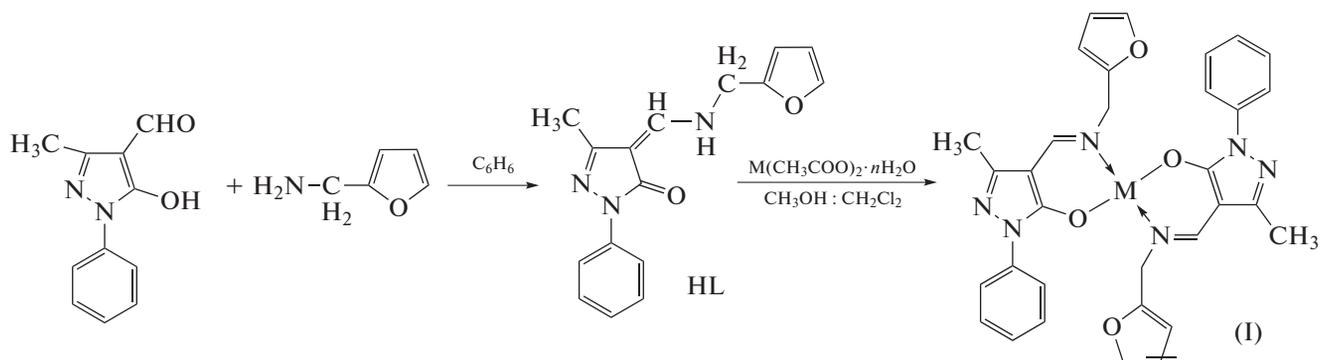
*Penicillium*, вида *Penicillium italicum* Wehmer (1894) (полевой изолят) из коллекции микромитозов лаборатории микотоксикологии ФГБНУ Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института по методике [44]. Препаратом сравнения служил фундазол.

Протистоцидную активность изучали на простейших вида *Colpoda steinii* (полевой изолят), коллекция лаборатории паразитологии СКЗНИВИ. Протистоцидную активность изучали методом серийных разведений по методике [44–46] на культуре простейших вида *Colpoda steinii*. Препаратом сравнения служил хлорохин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение работ [1–10, 28–31] по исследованию структуры и свойств новых хелатных комплек-

сов, содержащих пиразольный фрагмент, осуществлен синтез HL и комплексов металлов ML<sub>2</sub> (M = Cu, Ni, Co, Zn, Pd) на его основе (схема 1).



M = Cu (Ia), Ni (Iб), Co (Iв), Zn (Iг), Pd (Iд)

Схема 1.

Строение HL установлено согласно данным элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и квантово-химических расчетов. Соединения данного типа могут существовать в различных таутомерных формах и E,Z-изомерах [25, 27, 47]. Аминопроизводные альдегидов и кетонов пиразол-5-она в растворе могут существовать как в виде кето-аминной (А), так и енол-иминной форм (Б) с возможностью реализации таутомерных переходов. Проведенные квантово-химические рас-

четы HL методом DFT показали, что наиболее предпочтительной является кето-аминная форма А как в газовой фазе, так и в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (схема 2). Рассчитанная энергия таутомерного перехода для HL в газовой фазе оказалась очень близкой к значению Δ = 6.99 ккал/моль (B3LYP/6-31G(d,p)), полученному для аналогичного N,N,O-тридентатного тозиламинофункционализованного пиразолсодержащего основания Шиффа [3].

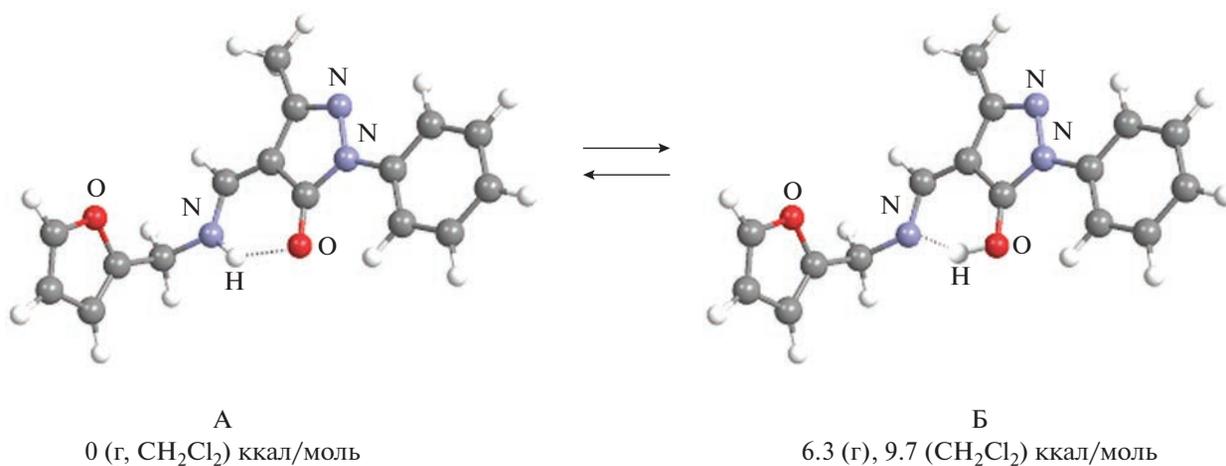


Схема 2.

Кето-аминная форма HL подтверждается также данными спектроскопии ИК и ЯМР <sup>1</sup>H этого соединения. В ИК-спектре HL наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3219 см<sup>-1</sup> ν(NH) и 1681 и 1667 см<sup>-1</sup> ν(C=O), соответствующие колебаниям винилогической амидной груп-

пировки C(=O)–CH=NR [9]. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H HL проявляются сигналы протонов при 8.10 м.д. (CH–NH) и при 9.74–9.78 м.д. (CH–NH).

Комплексы металлов Ia–Id имеют, согласно данным элементного анализа, состав ML<sub>2</sub>. В их ИК спектрах исчезают полосы поглощения νNH

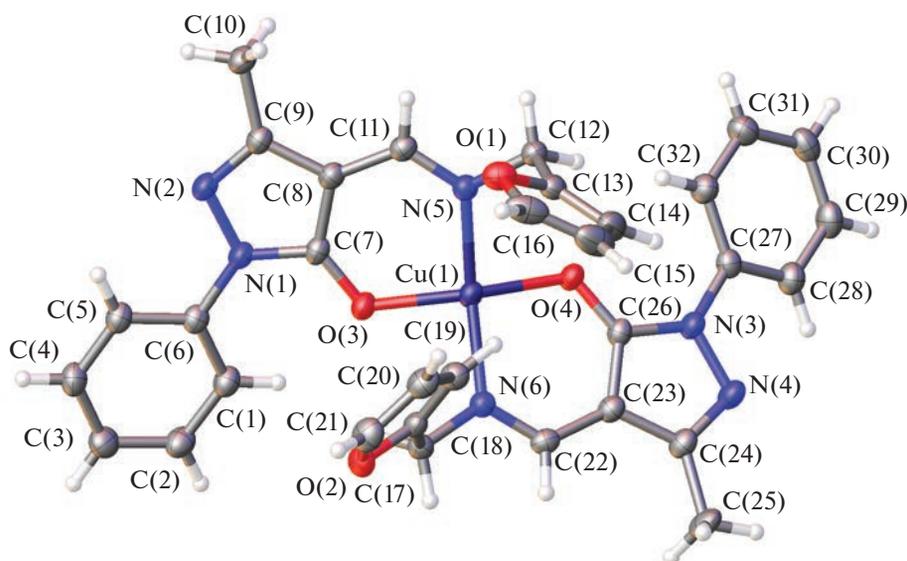


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Ia в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений на уровне вероятности 50%.

и  $\nu\text{C}=\text{O}$  HL и появляются интенсивные полосы поглощения  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  в области  $1626\text{ см}^{-1}$  ( $M = \text{Cu}$ , Ia),  $1633\text{ см}^{-1}$  ( $M = \text{Ni}$ , Ib),  $1621\text{ см}^{-1}$  ( $M = \text{Co}$ , Ic),  $1620\text{ см}^{-1}$  ( $M = \text{Zn}$ , Id),  $1627\text{ см}^{-1}$  ( $M = \text{Pd}$ , Id), свидетельствующие об образовании хелатных структур I с HL [4, 9, 25–27, 48] и указывая о переходе кето-аминной формы лиганда A в депротонированную енолят-иминную форму при координации с ионами металла. Подтверждением этому являются спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов Zn (Id) и Pd (Id), в которых исчезают сигналы  $\underline{\text{CH}}-\text{NH}$  и  $\underline{\text{NH}}-\text{CH}$

протонов HL, а появляются сигналы группы  $\text{CH}=\text{N}$  при 8.36 и 7.80 м.д. соответственно.

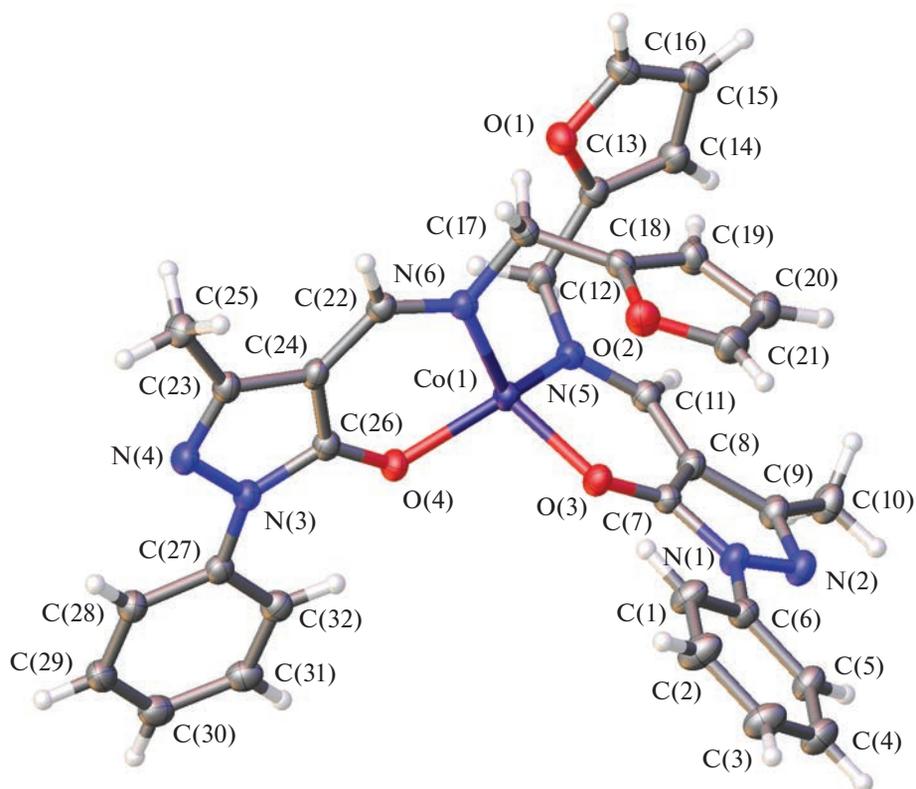
Комплексы Ia–Iв парамагнитны. Значения  $\mu_{\text{эфф}} = 2.10\ \mu_{\text{B}}$  ( $M = \text{Cu}$ ),  $3.12\ \mu_{\text{B}}$  ( $M = \text{Ni}$ ),  $4.26\ \mu_{\text{B}}$  ( $M = \text{Co}$ ) при 294 К и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует об их мономерном строении.

Окончательный вывод о строении комплексов Ia и Ib сделан на основании данных РСА, их молекулярные структуры показаны на рис. 1, 2, основные геометрические параметры для них приведены в табл. 2.

Комплекс Ia (рис. 1) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $C2/c$ . Два депротонированных лиганда HL хелатно координированы к иону меди(II) атомами N азометиновой связи и O альдегидной компоненты лиганда с образованием шестичленных хелатных циклов. Геометрия окружения иона меди(II) соответствует искаженному плоскому квадрату. Оба шестичленных хелатных кольца практически компланарны пятичленным пиразольным циклам (углы между плоскостями  $1.138(5)^\circ$  и  $1.740(5)^\circ$ ). В пиразольных фрагментах лигандов фенильные кольца повернуты разнонаправлено относительно пятичленных пиразольных гетероциклов на  $19.152(7)^\circ$  и  $20.152(7)^\circ$ . Пятичленные фурильные фрагменты образуют с шестичленными хелатными циклами существенно разные углы  $75.508(5)^\circ$  и  $85.316(5)^\circ$ . Полученные расстояния  $\text{Cu}\dots\text{O}$   $1.9312(14)$ ,  $1.9459(13)$  Å и  $\text{Cu}\dots\text{N}$   $1.9762(16)$ ,  $1.9706(16)$  Å близки к значениям аналогичных длин связей в структурно подобном комплексе меди(II) с 4-[(бензиламино)фенилметил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-оновыми лигандами  $\text{Cu}\dots\text{O}$   $1.916(1)$ ,  $1.922(1)$  Å и  $\text{Cu}\dots\text{N}$   $1.973(2)$ ,

Таблица 2. Длины связей и валентные углы между ними для комплексов Ia и Ib

M = Cu, Co	Ia	Ib
Длина связи, Å		
M–O(3)	1.9312(14)	1.9538(13)
M–O(4)	1.9459(13)	1.9389(13)
M–N(5)	1.9762(16)	1.9900(14)
M–N(6)	1.9706(16)	1.9898(15)
Угол, град		
O(3)MO(4)	150.113(57)	107.368(55)
N(5)MN(6)	151.173(66)	120.396(55)
N(5)MO(4)	91.181(59)	117.748(57)
O(4)MN(6)	96.621(61)	98.673(57)
N(5)MO(3)	95.726(60)	100.269(54)
O(3)MN(6)	91.203(59)	112.309(52)



**Рис. 2.** Молекулярная структура комплекса Ib в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений на уровне вероятности 50%.

1.984(2) Å соответственно [49]. Существенных водородных связей или  $\pi$ -взаимодействий между соседними молекулами комплекса не обнаружено.

Комплекс Ib (рис. 2) кристаллизуется в триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$  и имеет близкое к Ia строение координационного узла. Как и для Ia в комплексе Ib осуществляется координация хелатно двух депротонированных лигандов HL через атомы N и O аминного и альдегидного фрагментов лиганда с образованием шестичленных хелатных циклов. Исходя из значений углов между связями (табл. 2) для комплекса Ib характерно образование искаженного тетраэдрического координационного окружения вокруг иона кобальта(II). Углы между плоскостями шестичленных хелатных колец и пиразольного гетероцикла близки и составляют 4.745(5)° и 4.648(5)°, тогда как углы поворота фенильных заместителей относительно пятичленных пиразольных колец меньше, чем в Ia, и составляют 6.845(5)° и 11.048(6)° соответственно. Пятичленные фурильные гетероциклы образуют с шестичленными хелатными кольцами углы 87.504(5)° и 82.16(5)°, не сильно отличаясь от значений в Ia. Как углы между связями, так и длины связей в Ib близки к полученным значениям в аналогичном комплексе кобальта(II) с 4-[(бензил-

амино)фенилметиле]-5-метил-2-фенилпиразол-3-оновыми лигандами (Co...O 1.925(2), 1.931(2) Å и Co...N 1.993(2), 1.996(2) Å) [50]. Так же как и для Ia, водородных связей или  $\pi$ -взаимодействий между соседними молекулами комплекса Ib не обнаружено.

ЭСП соединений HL и Ia–Id в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре приведены на рис. 3. В спектральном диапазоне 240–500 нм ЭСП лиганда HL характеризуется тремя полосами поглощения с максимумами при 261, 300 и 357 нм соответственно (рис. 3). Отнесение полос ЭСП HL проведено на основе расчетов TD-DFT для оптимизированной структуры соединения с учетом эффектов сольватации. Для HL рассчитаны характеристики синглет-синглетных электронных переходов и проведено их отнесение для наблюдаемых полос в экспериментальном ЭСП. Расчетные значения максимумов ЭСП ( $\lambda_{\text{теор}}$ ), обусловленных основными электронными синглет-синглетными переходами между граничными МО, соответствующие силы осцилляторов для данных переходов и экспериментальные значения максимумов полос ЭСП ( $\lambda_{\text{эксп}}$ ) для HL приведены в табл. 3. На рис. 4 показаны энергетическая диаграмма, вид изопо-

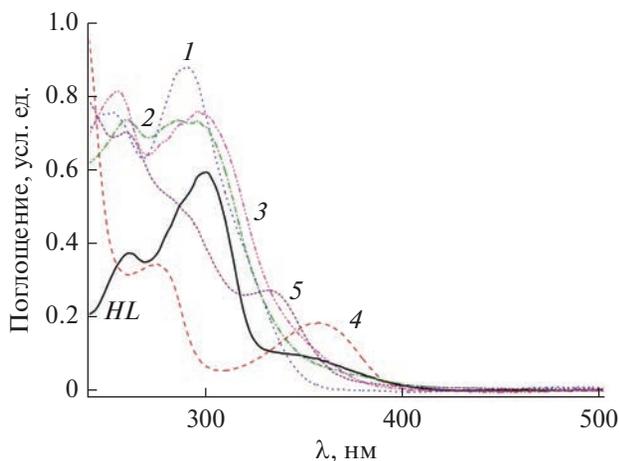


Рис. 3. ЭСП растворов HL и комплексов Ia (1), Ib (2), Ic (3), Id (4), Ie (5) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-5}$  М,  $l = 1$  см,  $T = 293$  К).

верхностей граничных МО и указаны основные электронные переходы для HL.

Согласно расчетам, длинноволновая полоса поглощения HL с низкой интенсивностью при 357 нм может быть отнесена за счет электронного перехода ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО, имеющего низкую силу осциллятора  $f = 0.02$ . Этот переход имеет характер  $\pi$ - $\pi^*$ -внутрилигандного переноса заряда с фенильного кольца на пиразольный фрагмент молекулы. Основным максимум ЭСП HL при 300 нм определяется одним очень сильным переходом

Таблица 3. Рассчитанные  $\lambda_{\text{теор}}$  и экспериментальные  $\lambda_{\text{эксп}}$  максимумы ЭСП, вклады отдельных электронных переходов и силы осцилляторов  $f$  для HL, полученные из TD-DFT расчетов

$\lambda_{\text{эксп}}$ , нм	$\lambda_{\text{теор}}$ , нм	Электронные переходы (вклады, %)	$f$
357	343.19	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (94%)	0.02
300	293.78	ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (77%)	0.35
	284.00	ВЗМО-4 $\rightarrow$ НСМО (92%)	0.04
261	268.97	ВЗМО-2 $\rightarrow$ НСМО (76%)	0.33
	260.12	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (50%) ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+2 (22%)	0.17
	254.74	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+2 (44%) ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (42%)	0.25

ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО и более слабым ВЗМО-4  $\rightarrow$   $\rightarrow$  НСМО. Первый из них имеет характер  $\pi$ - $\pi^*$ -внутрилигандного переноса заряда с фенильного кольца на фурановый фрагмент молекулы. Полоса поглощения при 261 нм в ЭСП HL определяется несколькими электронными переходами между ВЗМО и НСМО + 1, НСМО + 2, имеющие характер  $\pi$ - $\pi^*$ -внутрилигандного переноса заряда с пиразольного фрагмента молекулы на фенильное кольцо.

Природа металла оказывает существенное влияние на абсорбционные свойства исследуемых комплексных соединений Ia–Id. ЭСП координационных соединений Ia–Iv на основе меди(II), никеля(II) и кобальта(II) характеризуются двумя полосами поглощения с максимумами при 253–260 нм ( $\epsilon = 36820$ – $40730$  л/моль см) и при 291–296 нм ( $\epsilon = 36750$ – $44320$  л/моль см), которые по интенсивности в  $\sim 2$  раза выше в сравнении с лигандом HL (рис. 3). Для комплекса цинка Ic, в отличие от лиганда HL, наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 275 нм ( $\epsilon = 17240$  л/моль см) и 357 нм ( $\epsilon = 9250$  л/моль см). Удвоенная интенсивность длинноволновой полосы поглощения комплекса цинка Ic в сравнении с соответствующим поглощением лиганда соотносится с его строением  $\text{ZnL}_2$ . Максимум длинноволновой полосы поглощения комплекса палладия Id смещен гипсохромно на 25 нм в сравнении с цинковым комплексом (рис. 3).

Комплекс цинка Ic проявляет ФЛ свойства в растворах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре, демонстрируя синее свечение с максимумом полосы испускания при 431 нм (рис. 5). Квантовый выход флуоресценции составляет 0.29. Сравнительный анализ спектра поглощения соединения Ic со спектром возбуждения наблюдаемой флуоресценции демонстрирует их хорошее совпадение, свидетельствующее о принадлежности наблюдаемой ФЛ к координационному соединению. В аналогичных условиях для лиганда HL и координационных соединений Ia–Iv и Id ФЛ не зафиксирована. Таким образом, природа металла оказывает существенное влияние и на флуоресцентные свойства полученных комплексных соединений.

Полученный енамин HL и комплексы  $d$ -металлов Ia–Id были исследованы на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активности. Найдено, что енамин HL и все комплексы Ia–Id не обладали фунгистатической активностью в отношении *Penicillium italicum* и антибактериальной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

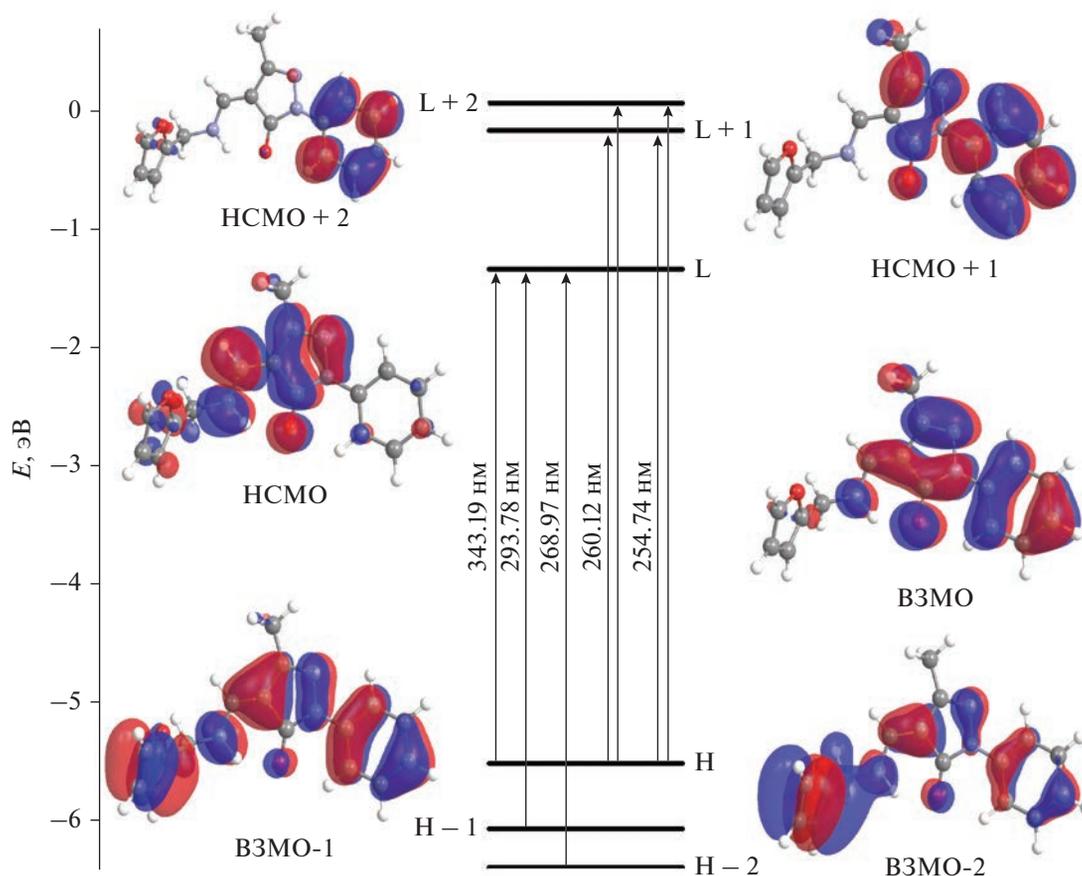


Рис. 4. Энергетическая диаграмма, вид изоповерхностей граничных МО и основные электронные переходы для НЛ.

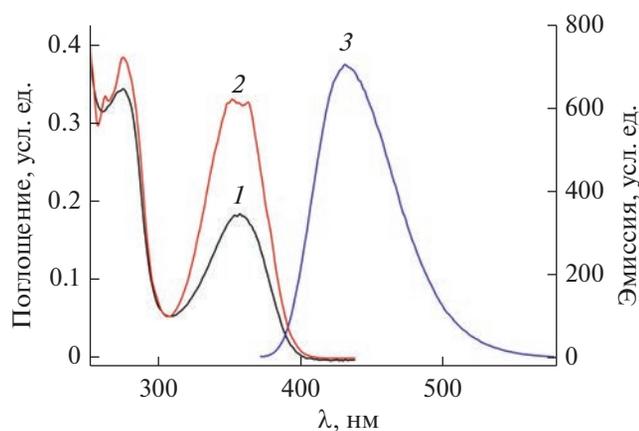


Рис. 5. ЭСП комплекса Ir (1), его спектры возбуждения ФЛ (2,  $\lambda_{\text{погл}} = 450$  нм) и эмиссии ФЛ (3,  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре.

При изучении протистоцидных свойств обнаружено, что енамин НЛ и комплексы никеля (Iб) и кобальта (Iв) не проявили протистоцидную активность, а активность комплексов меди (Iа) и

цинка (Iг) в отношении *Colpoda steinii* была в 32 раза слабее активности хлорохина.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0014).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uraev A.I., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. et al. // Polyhedron. 2020. V. 188. P. 114623. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114623>
2. Garnovskii D.A., Vlasenko V.G., Lyssenko K.A. et al. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114763. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114763>

3. Гарновский Д.А., Власенко В.Г., Александров Г.Г. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 295 (Garnovskii D.A., Vlasenko V.G., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 596).  
<https://doi.org/10.1134/S0132344X18050031>
4. Uraev A.I., Lyssenko K.A., Vlasenko V.G. et al // Polyhedron. 2018. V. 146. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.018>
5. Ураев А.И., Коробов М.С., Попов Л.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 2. С. 277 (Uraev A.I., Korobov M.S., Popov L.D. et al // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 252).  
<https://doi.org/10.1134/S1070363217020165>
6. Гарновский Д.А., Александров Г.Г., Макарова Н.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1078 (Garnovskii D.A., Aleksandrov G.G., Makarova N.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1077).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617080071>
7. Гарновский Д.А., Аncyшккина А.С., Макарова Н.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1670 (Garnovskii D.A., Antsyshkina A.S., Makarova N.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1528).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120116>
8. Бурлов А.С., Коцценко Ю.В., Власенко В.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1732 (Burlov A.S., Koshchlenko Y.V., Vlasenko V.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. P. 2379).  
<https://doi.org/10.1134/S1070363216100224>
9. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Лифинцева Т.В. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 429 (Burlov A.S., Vlasenko V.G., Lifintseva T.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 485).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420070015>
10. Vlasenko V.G., Garnovskii D.A., Aleksandrov G.G. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 6.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.065>
11. Ying-Xin Zou, Xu Feng, Zhi-Yong Chu et al. // Regul. Toxic. Pharm. 2019. V. 103. P. 34.  
<https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.01.018>
12. Micieli G., Manzoni G.C., Granella F. et al. // Drug-Induced Headache. Advances in Applied Neurological Sciences / Eds Diene H.C., Wilkinson M. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. V. 5. P. 20.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-73327-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-73327-7_5)
13. Ribeiro N., Roy S., Butenko N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 174. P. 63.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.05.011>
14. Parvarinezhad S., Salehi M., Malekshah R.E. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. Iss. 3. P. e6563.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.6563>
15. Venkateswarlu K., Ganji N., Daravath S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 171. P. 86.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.06.048>
16. Poortmohammadi E.B., Behzad M., Abbasi Z. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1205. P. 127603,  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127603>
17. Jayarajan R., Vasuki G., Rao P.S. // Org. Chem. Int. 2010. V. 2010. Art. 648589.  
<https://doi.org/10.1155/2010/648589>
18. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Dmitriev A.V. et al. // Synth. Metals. 2015. V. 203. P. 156.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.02.028>
19. Burlov A.S., Koshchlenko Y.V., Makarova N.I. et al. // Synth. Metals. 2016. V. 220. P. 543.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.06.025>
20. Минкин В.И., Цивадзе А.Ю., Бурлов А.С. и др. Патент РФ № 2470025 // Б.И. № 35. 20.12.2012.
21. Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. № 8. P. 3436.  
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00402>
22. Гусев А.Н., Брага Е.В., Крюкова М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 232 (Gusev A.N., Braga E.V., Kryukova M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 251).  
<https://doi.org/10.1134/S107032842004003X>
23. Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 18. P. 11850.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02171>
24. Barkanov A., Zakharova A., Vlasova T. et al. // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. P. 8393.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06721-4>
25. Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 401. P. 213069.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213069>
26. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2909.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.013>
27. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.003>
28. Ураев А.И., Ниворожкин А.В., Бондаренко Г.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1892 (Uraev A., Nivorozhkin A., Bondarenko G. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2000. V. 49. P. 1863).  
<https://doi.org/10.1007/BF02494925>
29. Ураев А.И., Коршунов О.Ю., Ниворожкин А.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 575 (Uraev A.I., Korshunov O.Y., Nivorozhkin A.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 4. P. 521).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023609040068>
30. Nivorozhkin A.L., Uraev A.I., Bondarenko G.I. et al. // Chem. Commun. 1997. № 18. P. 1711.  
<https://doi.org/10.1039/a704879c>
31. Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Курбатов В.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2386 (Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Divaeva L.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 11. P. 2523).  
<https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000012379.96546.bb>
32. Порай-Кошиц Б.А., Квитко И.Я. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 12. С. 4050 (Porai-Koshits B.A., Kvitzko I.Ya. // Zh. Obshch. Khim. 1962. V. 32. P. 4050).
33. Квитко И.Я., Порай-Кошиц Б.А. // Журн. орган. химии. 1964. Т. 34. № 9. С. 3005 (Kvitzko I.Ya., Porai-Koshits B.A. // Zh. Org. Khim. 1964. V. 34. P. 3005).
34. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. С. 336.
35. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.  
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1396>
36. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.  
<https://doi.org/10.1063/1.472933>

37. *Woon D.E., Dunning T.H., Jr.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1358.  
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
38. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. Revision A.1. Pittsburgh (PA, USA): Gaussian, Inc., 2003.
39. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.  
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
40. *Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al.* // Crystals. 2017. V. 7. № 11. P. 325.  
<https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
41. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Tech. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184.  
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
42. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. № 2. P. 125.  
<https://doi.org/10.1107/S09074444909047337>
43. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
44. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.034>
45. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 144. P. 249.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.020>
46. *Фетисов Л.Н., Зубенко А.А., Бодряков А.Н., Бодрякова М.А.* // Междунар. паразитологический симп. "Современные проблемы общей и частной паразитологии". 2012. С. 70.
47. *Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J. et al.* // Adv. Heterocycl. Chem. 2000. V. 76. P. 157.
48. *Chatziefthimiou S.D., Lazarou Y.G., Hadjoudis E. et al.* // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. P. 23701.  
<https://doi.org/10.1021/jp064110p>
49. *Feng Bao, Juan Feng, Seik Weng Ng* // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m2393.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536805033805>
50. *Rong-Ming Ma, Shao-Fa Sun, Seik Weng Ng* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m2711.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536806038049>

УДК 546.732

## НОВЫЕ *бис-о*-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С БИДЕНТАТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2023 г. А. А. Золотухин<sup>1</sup>, \*, М. П. Бубнов<sup>1</sup>, Р. В. Румянцев<sup>1</sup>, Г. К. Фукин<sup>1</sup>, А. С. Богомяков<sup>2</sup>, В. К. Черкасов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Синтезированы два новых *бис-о*-семихиноновых комплекса кобальта: (Pyz-Phen)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (I), (Bpyz)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (II) (Pyz-Phen = пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролин, Bpyz = бипиразин, 3,6-DBSQ = анион-радикал 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона). По данным рентгеноструктурного анализа, оба комплекса имеют тригонально-призматическую геометрию внутренней координационной сферы. Согласно распределению длин связей С–О и Со–О, отражающих валентное состояние металла и лигандов, это комплексы двухвалентного кобальта в окружении двух семихиноновых анион-радикальных лигандов. Результаты магнетохимических измерений свидетельствуют о том, что комплекс с пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролином является производным низкоспинового двухвалентного кобальта, в то время как его бипиразиновый структурный аналог представляет собой соединение высокоспинового кобальта(II).

**Ключевые слова:** комплексы кобальта, *о*-семихиноны, тригональная призма, магнитные свойства

**DOI:** 10.31857/S0132344X22700165, **EDN:** BOCLWY

Шестикоординационные комплексы кобальта на основе редокс-активных лигандов (в частности, стерически-затрудненных *о*-хинонов) вызывают значительный исследовательский интерес в связи с тем, что многие из указанных соединений демонстрируют явление редокс-изомерии [1–3]. В общем случае этот феномен заключается в обратимом внутримолекулярном переносе электрона между ионом переходного металла и редокс-активным лигандом при внешнем воздействии. В случае *бис*-диоксоленовых производных кобальта этот процесс сопровождается изменением спиновой мультиплетности иона металла. Редокс-изомерные переходы протекают как в растворе [4], так и в кристаллической фазе [5] под действием таких факторов, как температура, давление, магнитное поле и электромагнитное излучение различного диапазона [6–9]. Поскольку изменение электронной молекулярной структуры при редокс-изомерном превращении приводит к переключению макроскопических свойств образцов комплексов (намагниченность, спектральные характеристики, электропроводимость), указанные соединения обладают значительным потенциалом применения в качестве компонентов молекулярных переключателей, сенсоров, запоминаю-

щих устройств и других функциональных материалов нового поколения [10].

Параметры редокс-изомерного перехода в кристаллической фазе определяются структурными особенностями упаковки комплекса [11, 12], наличием гостевых молекул растворителя в решетке [13], и в первую очередь, электроноакцепторными свойствами входящих в состав комплекса диоксоленовых и N-донорных лигандов [14, 15]. Следует отметить, что все известные на данный момент редокс-изомерные *бис*-диоксоленовые производные кобальта характеризуются искаженной октаэдрической геометрией координационного центра. Комплексы аналогичного состава, имеющие тригонально-призматическую геометрию, не претерпевают редокс-изомерного превращения, существуя только в форме *бис-о*-семихиноновых производных двухвалентного высокоспинового кобальта [15–17]. С другой стороны, соединения высокоспинового Co<sup>2+</sup>, обладающие указанной геометрией, проявляют свойства мономолекулярных магнитов (Single Molecular Magnet – SMM) [18, 19].

В рамках настоящего исследования синтезированы *бис*-диоксоленовые комплексы кобальта на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (3,6-DBQ), содержащие пиразино[2,3-*f*][1,10]фе-

нантролин (**Pyz-Phen**) и бипиразин (**Bpyz**) в качестве N-донорных лигандов, исследована их молекулярная структура и магнитные свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов осуществляли в вакуумированных ампулах в отсутствие следов воздуха и влаги. Использованные в работе растворители очищали согласно рекомендациям [20]. В работе применяли коммерчески доступные реактивы (Aldrich): пиазино[2,3-*f*][1,10]фенантролин, бипиразин и октакарбонил дикобальта. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. ИК-спектры (диапазон 7000–400 см<sup>-1</sup>) регистрировали на Фурье-спектрометре FSM-1201 в вазелиновом масле в кюветках из KBr. Температурную зависимость магнитной восприимчивости исследовали на SQUID-магнетометре Quantum Design MPMSXL в температурном интервале 2–350 К в магнитном поле 5000 Э. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = [3k\chi T / (N_A \mu_B^2)]^{1/2}$ , где  $N_A$ ,  $\mu_B$  и  $k$  – число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно. Компьютерное моделирование магнитных свойств комплексов и определение параметров обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в них проводили с помощью программных средств Mjollnir [21].

**Синтез комплекса (Pyz-Phen)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> · 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (I).** Раствор Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0.093 г, 0.272 ммоль) в 10 мл ТГФ приливали к раствору 3,6-DBQ (0.239 г, 1.088 ммоль) и пиазино[2,3-*f*][1,10]фенантролина (0.126 г, 0.544 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь темно-коричневого цвета нагревали на водяной бане до прекращения выделения СО. Растворитель упаривали досуха, твердый остаток растворяли в толуоле, отфильтровывали и оставляли в горячей водяной бане на ночь. Выпавшие темные пластины с фиолетовым отливом отделяли фильтрованием, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. В процессе сушки кристаллы начинают разрушаться, поэтому высушивание не закончили. В выделенные кристаллы добавляли толуол для сохранности. Выход ~0.085 г (21%).

Найдено, %: С, 73.68; Н, 7.02; N, 6.08.  
Для C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Co  
вычислено, %: С, 73.42; Н, 7.04; N, 6.12.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1578 сл, 1545 ср, 1506 сл, 1456 с, 1446 с, 1406 ср, 1352 ср, 1344 ср, 1277 сл, 1211 сл, 1121 сл, 1081 сл, 1027 сл, 955 ср, 820 сл, 812 ср, 735 ср, 723 сл, 653 сл, 531 сл, 488 сл.

**Синтез комплекса (Bpyz)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> · 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (II).** К раствору Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0.085 г, 0.248 ммоль) в 10 мл приливали раствор 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (0.219 г, 0.994 ммоль) в 10 мл толуола. Раствор нагревали на водяной бане 40 мин, затем добавляли горячий раствор бипиразина (0.0785 г, 0.497 ммоль) в 5 мл толуола. Темно-синий раствор оставляли медленно остывать при комнатной температуре. Черно-фиолетовые мелкие кристаллы отфильтровывали, промывали *n*-гексаном и высушивали в вакууме. Выход 0.117 г (28%).

Найдено, %: С, 71.67; Н, 7.76; N, 6.89.  
Для C<sub>50</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Co  
вычислено, %: С, 71.32; Н, 7.42; N, 6.65.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1602 сл, 1543 ср, 1467 с, 1445 с, 1407 ср, 1354 ср, 1343 ср, 1308 сл, 1274 сл, 1201 сл, 1155 ср, 1106 сл, 1060 сл, 1034 ср, 958 ср, 934 сл, 841 ср, 829 сл, 814 сл, 736 ср, 696 сл, 654 ср, 536 сл, 511 сл, 493 сл, 455 ср.

**РСА** комплексов I и II проведен на автоматических дифрактометрах Oxford Xcalibur Eos (комплекс I) и Bruker D8 Quest (II) (графитовый монокроматор, MoK $\alpha$ -излучение,  $\omega$ -сканирование,  $\lambda$  = 0.71073 Å). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ CrysAlisPro [22] для комплекса I и SAINT [23] для II. Алгоритм SCALE3 ABSPACK (I) и программа SADABS [24] (II) использованы для введения поправок на поглощение. Все структуры расшифрованы методом “dual-space” с использованием программы SHELXT [25]. Все неводородные атомы в комплексах I и II уточнены полноматричным МНК по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [26]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$  для CH<sub>3</sub>-групп и  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$  для остальных групп). Соединение II уточнено как двухкомпонентный двойник с относительными весами компонентов 0.59 : 0.41. Как в кристалле I, так и в II на каждую молекулу целевого комплекса присутствуют две сольватные молекулы толуола. Молекулы толуола в кристалле I разупорядочены по двум положениям и уточнены с использованием инструкций AFIX 66, DFIX и ISOR. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I и II приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (2165092 (I) и 2165093 (II); [ccdc.cam.ac.uk/structures/](http://ccdc.cam.ac.uk/structures/)).

**Таблица 1.** Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{56}H_{64}N_4O_4Co$	$C_{50}H_{62}N_4O_4Co$
<i>M</i>	916.04	841.96
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Стст</i>	$P2_12_1$
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	22.628(3)	10.7481(6)
<i>b</i> , Å	11.4129(13)	18.8946(10)
<i>c</i> , Å	18.896(2)	22.6404(11)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4879.9(11)	4597.8(4)
<i>Z</i>	4	4
$\rho$ (выч.), мг/м <sup>3</sup>	1.247	1.216
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.402	0.420
Размер кристалла, мм	0.61 × 0.23 × 0.18	0.63 × 0.49 × 0.29
<i>F</i> (000)	1948	1796
$\theta$ , град	2.940–27.997	2.097–27.999
Число отражений собранных/ независимых	21561/3079	40605/11079
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1118	0.0311
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0783 0.1688	0.0341 0.0752
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем данным)	0.0870 0.1725	0.0430 0.0781
<i>S</i>	1.073	1.039
Абсолютный структурный параметр		0.414(11)
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.741/–0.910	0.244/–0.392

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I и II получали по реакции октакарбонила дикообальта с двумя эквивалента-

ми *o*-хинона и одним – нейтрального N-донорного лиганда (схема 1).

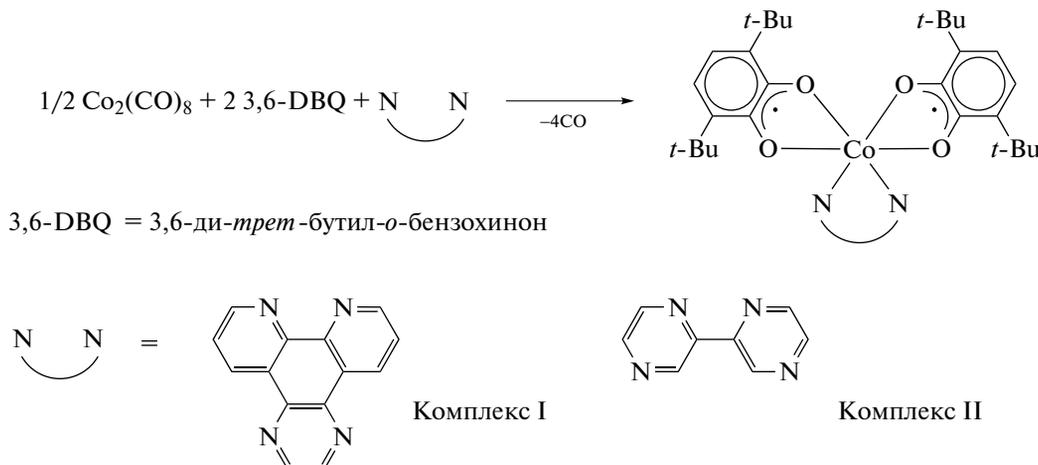


Схема 1.

Комплексы выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и магнетохимии.

По данным рентгеноструктурного анализа, соединения I и II представляют собой шестикординатные комплексы кобальта. В независимой области ячейки I находится только 0.25 молекулы комплекса. Катионы  $\text{Co}^{2+}$  в обеих молекулах связаны с двумя диоксоленовыми лигандами и одним хелатным нейтральным азотным лигандом (рис. 1). Координационное окружение кобальта в обоих комплексах представляет собой искаженную тригональную призму. Основные геометрические характеристики в комплексах I и II близки между собой (табл. 2). Распределение расстояний в диоксоленовых лигандах в комплексах I и II соответствуют анион-радикальной форме [27, 28] (соответствующие расчетные заряды лигандов составляют  $-1.03e$  (I) и  $-0.99$  и  $-0.89e$  (II)). Расстояния  $\text{Co}-\text{O}$  и  $\text{Co}-\text{N}$  в комплексах I и II (табл. 2) находятся в хорошем согласии с таковыми в ранее опубликованных шестикординатных комплексах  $\text{Co(II)}$  [16, 29, 30].

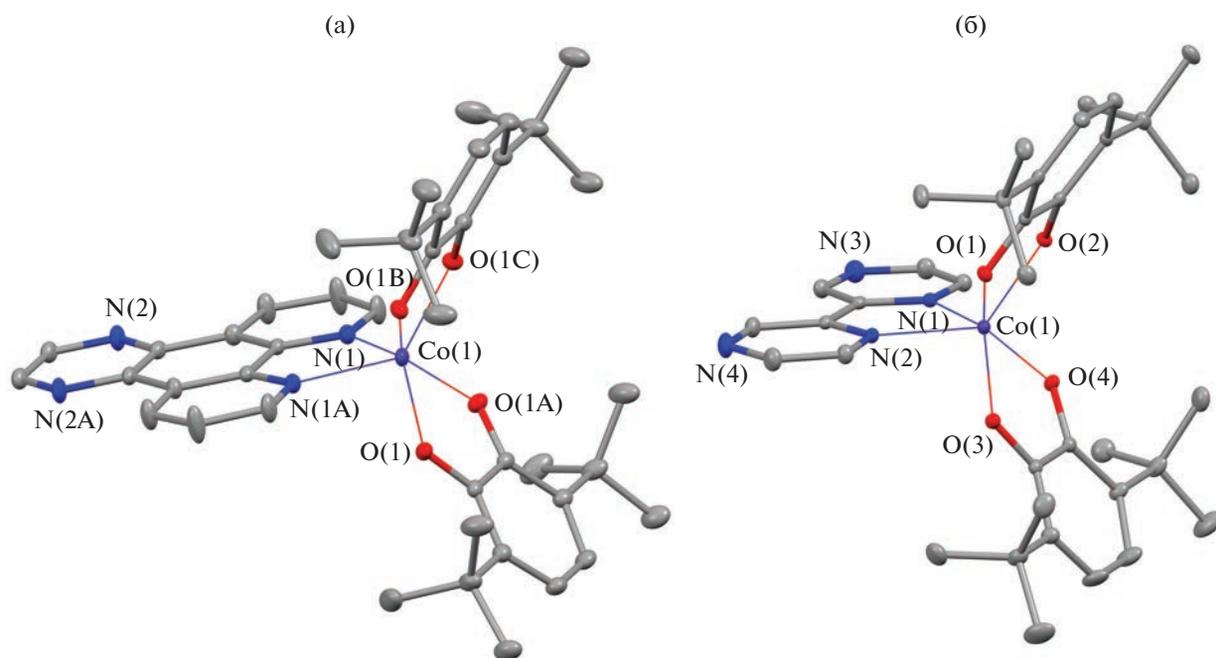
В кристаллическом строении комплексов есть некоторое сходство. Молекулы в кристалле образуют слои (рис. 2).

В кристалле молекулы комплекса I располагаются таким образом, что реализуются четыре типа межмолекулярных ван-дер-ваальсовых  $\text{O}\dots\text{H}$  контактов (рис. 3). Расстояния между атомами водорода и кислорода составляют  $2.605 \text{ \AA}$ . Кроме того, каждая молекула комплекса дополнительно реализует по два межмолекулярных  $\pi\dots\pi$ -взаимодействия с молекулами толуола. Двугранный угол

между плоскостями толуола и пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролинового лиганда составляет  $5.02^\circ$ , а расстояние между центрами ароматических систем  $3.491 \text{ \AA}$ . Такие геометрические характеристики свидетельствуют о существовании межмолекулярных  $\pi\dots\pi$ -взаимодействий [31]. В отличие от комплекса I, сильные межмолекулярные  $\text{O}\dots\text{H}$ -взаимодействия в кристалле II отсутствуют. Однако плоскости молекул толуола в II практически параллельны плоскости бипиразинового лиганда. Соответствующие двугранные углы составляют  $1.19^\circ$  и  $4.44^\circ$ , а расстояния между центроидами, построенными из ароматических систем толуолов, и серединой связи бипиразина  $\text{C}(32)-\text{C}(33)$  составляют  $3.464$  и  $3.566 \text{ \AA}$ . Таким образом, как и в случае комплекса I, каждая молекула комплекса II реализует по два межмолекулярных  $\pi\dots\pi$ -взаимодействия с молекулами толуола (рис. 4).

ИК-спектры комплексов отражают их лигандный состав с учетом степени окисления. Таким образом, можно проследить наличие нейтральных N-донорных лигандов в составе комплексов по их ИК-спектрам (рис. 5, 6).

Кроме того, сходство строения молекул I и II находит свое отражение в ИК-спектрах, которые очень похожи. Наличие семихинонового лиганда в комплексах определяется по характерному набору полос в области  $700-1600 \text{ см}^{-1}$ . Присутствуют полосы  $1545$  (I) и  $1542 \text{ см}^{-1}$  (II), соответствующие валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  (аром.);  $1406 \text{ см}^{-1}$  – деформационным (*sym* и *asym*) колебаниям метильных групп ( $\text{CH}_3$ -фрагмента *трет*-бутильной группы); полоса  $1277$  (I) и  $1274$  (II)  $\text{см}^{-1}$  скелетных колебаний *трет*-бутильной группы; полосы  $955$



**Рис. 1.** Молекулярное строение комплексов I (а) и II (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов в комплексе I: (A)  $x, y, -z + 1/2$ ; (B)  $-x + 1, y, z$ ; (C)  $-x + 1, y, -z + 1/2$ .

и  $958\text{ см}^{-1}$  внеплоскостных деформационных колебаний C–H изолированных ароматических атомов водорода. Для идентификации однозарядного *o*-бензосемихинонового лиганда наиболее

важными являются интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям полуторных связей C–O, которые лежат в области  $1450\text{ см}^{-1}$  ( $1456, 1446\text{ см}^{-1}$  для I и  $1458, 1446\text{ см}^{-1}$  для II) [15,

**Таблица 2.** Избранные длины связей (Å) и углы (град) в комплексах I и II

Связь	I, Å	II, Å
Co(1)–O(1)	2.056(2)	2.0414(16)
Co(1)–O(2)		2.0408(16)
Co(1)–O(3)		2.0325(16)
Co(1)–O(4)		2.0360(16)
Co(1)–N(1)	2.150(4)	2.1403(19)
Co(1)–N(2)		2.1536(19)
O(1)–C(1)	1.282(4)	1.283(3)
O(2)–C(2)		1.282(3)
C(1)C(1A*)/C(1)C(2)	1.475(7)	1.465(3)
O(3)–C(15)		1.283(3)
O(4)–C(16)		1.278(3)
		1.469(3)
Угол	I, град	II, град
ОCo(1)O	77.35(13), 87.00(14), 136.78(13)	78.03(6), 78.35(6), 86.22(6), 89.18(6), 138.84(7), 139.18(7)
ОCo(1)N	84.94(10), 132.27(8)	82.54(7)–85.42(7), 129.07(7)–133.83(7)
NCo(1)N	75.0(2)	73.97(7)

\* Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов в комплексе I: (A)  $x, y, -z + 1/2$ ; (B)  $-x + 1, y, z$ ; (C)  $-x + 1, y, -z + 1/2$ .

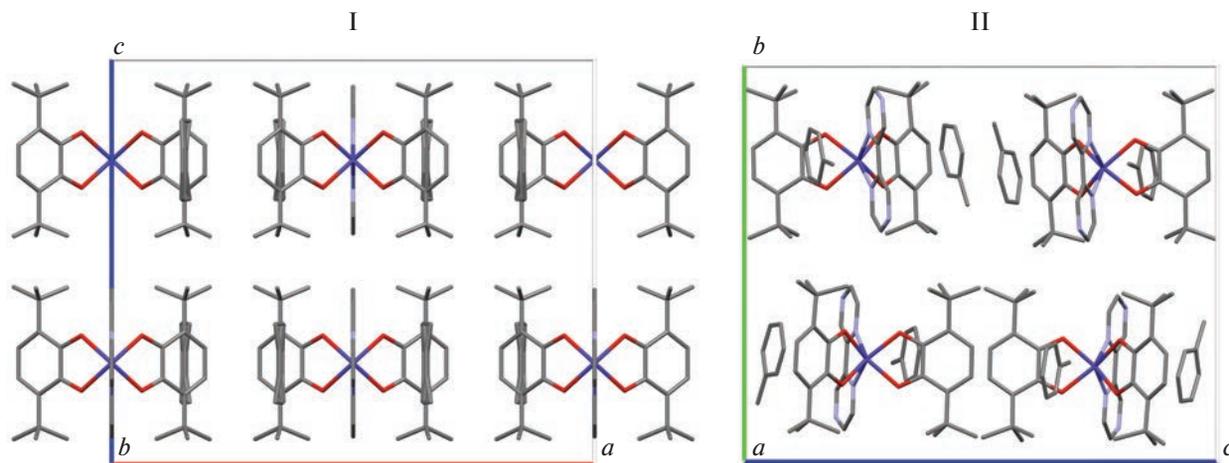


Рис. 2. Вид сбоку на элементарные ячейки комплексов I и II.

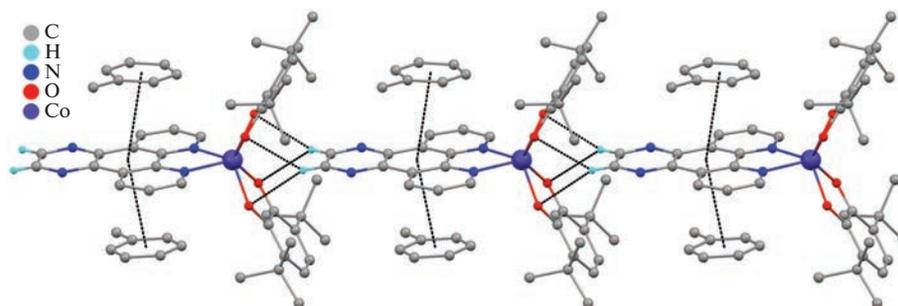


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I.

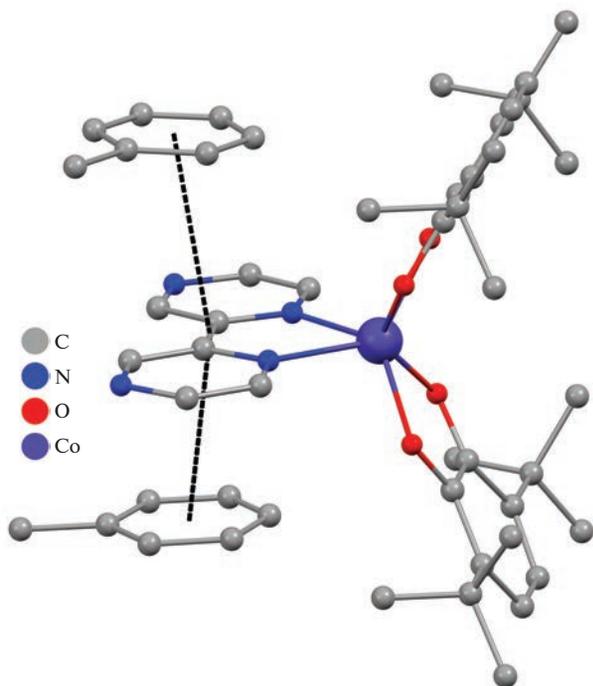


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II.

32]. Ранее было показано, что колебания двойных связей C=O, свойственные нейтральному *o*-бензохинону, наблюдаются в области  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ ; а колебания одинарных C–O, принадлежащие соответствующему дианиону катехолата, в области  $\sim 1250\text{ см}^{-1}$ . Некоторые полосы, принадлежащие нейтральным N-донорным лигандам, наблюдаются в спектрах комплексов (рис. 5, 6). Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что комплексы I и II представляют собой соединения кобальта(II) с *o*-бензосемихиноновыми лигандами.

Согласно магнетохимическим измерениям, эффективные магнитные моменты комплексов практически не меняются с температурой и составляют 3.32–3.41 М.Б. для I и 4.37–4.50 М.Б. для II (рис. 7). Лишь в области низких температур около 50 К для I и около 20 К для II наблюдается резкое падение значения магнитного момента, вероятно обусловленное слабыми межмолекулярными или расщеплением в нулевом поле [33]. Причем, для комплекса I падение  $\mu_{\text{эфф}}$  наблюдается при более высоких температурах, что, очевидно, связано с наличием более выраженных межмолеку-

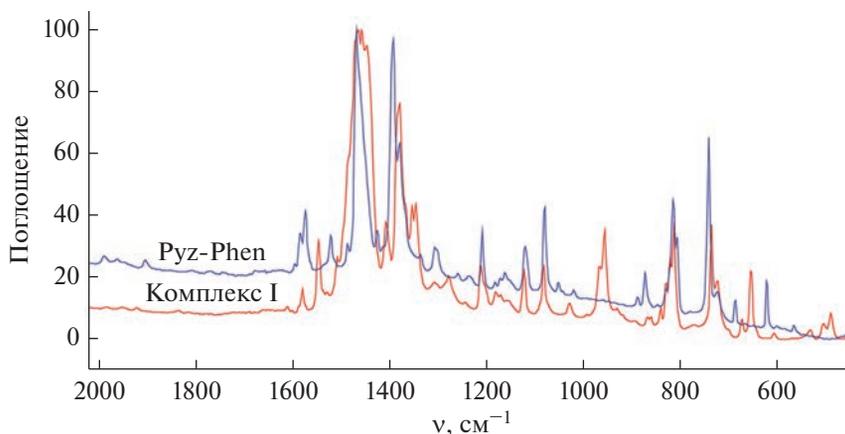


Рис. 5. ИК-спектры пиразино-фенантролина и его комплекса (I) (ваз. масло).

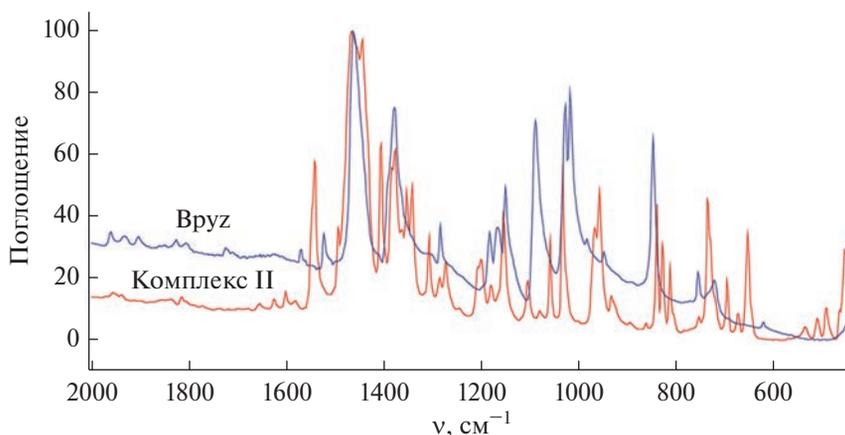


Рис. 6. ИК-спектры бипиразина и его комплекса (II) (ваз. масло).

кулярных контактов (см. выше). Наблюдаемые для комплекса II значения магнитного момента в интервале температур 20–300 К близки к чисто спиновой величине для системы, включающей в себя ион высокоспинового кобальта(II) ( $d^7$ ,  $S = 3/2$ ) и два анион-радикальных лиганда ( $S = 1/2$ ) (4.58 М.Б.). В то же время значение  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплекса I существенно ниже. При этом оно близко к величине для аналогичной системы, содержащей ион низкоспинового двухвалентного кобальта ( $d^7$ ,  $S = 1/2$ ) – 3.00 М.Б. В целом низкоспиновое состояние металла нехарактерно для *o*-семихиноновых производных кобальта(II). На данный момент описан лишь один подобный пример [34]. Неожиданным является тот факт, что два изоструктурных комплекса характеризуются различной спиновой мультиплетностью центрального атома металла. Это может быть обусловлено различной  $\pi$ -акцепторной способностью пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролина и бипиразина [35, 36].

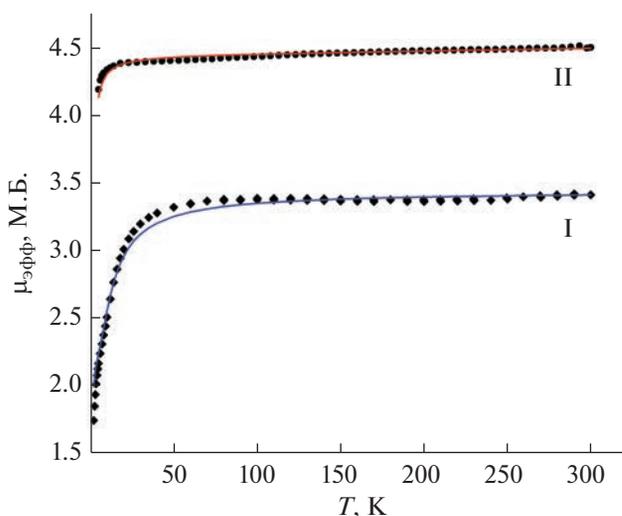


Рис. 7. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов I и II.

Расчет энергетических параметров обменных взаимодействий в комплексах I и II был осуществлен с применением модели системы из трех обменно-связанных центров с использованием Гамильтониана:

$$H = -2J_{\text{Co-SQ}}(S_1S_2 + S_2S_3) - \\ - 2J_{\text{SQ-SQ}}S_1S_3 + DS_2^2 + g_2\mu_B S_2H,$$

где  $S_1 = S_3 = 1/2$  – спины о-семихиноновых лигандов,  $S_2$  – спин иона двухвалентного кобальта ( $S = 1/2$  (I) и  $S = 3/2$  (II)),  $D$  – параметр аксиального расщепления в нулевом поле, с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия ( $zJ'$ ) и параметра температурно-независимого парамагнетизма (ТИР). Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  было получено при следующих параметрах: для комплекса I  $-J_{\text{Co-SQ}} = -0.2 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel\text{Co}} = 2.74$ ,  $g_{\perp\text{Co}} = 2.91$ ,  $D = 15.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{\text{SQ-SQ}} = -9.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $zJ' = -1.3 \text{ см}^{-1}$ , ТИР = 0.0001; для комплекса II  $-J_{\text{Co-SQ}} = -0.1 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\parallel\text{Co}} = 1.93$ ,  $g_{\perp\text{Co}} = 2.00$ ,  $D = 1.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{\text{SQ-SQ}} = -2.1 \text{ см}^{-1}$ ,  $zJ' = -0.1 \text{ см}^{-1}$ , ТИР = 0.0002. Согласно расчетным данным, оба комплекса характеризуются наличием очень слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между металлом и парамагнитными лигандами ( $< -0.5 \text{ см}^{-1}$ ), что коррелирует с данными для аналогичных производных кобальта [15, 33]. Взаимодействие лиганд–лиганд также носит антиферромагнитный характер и имеет сравнительно малую энергию. Близкие значения обменных энергий в комплексах вполне согласуются с их аналогичным геометрическим строением. Следует отметить, что энергия межмолекулярных обменных взаимодействий в комплексе I выше, чем в соединении II, что коррелирует с рентгеноструктурными данными.

Тригонально-призматическая геометрия координационного узла нехарактерна для комплексов такого состава [37]. Комплексы с такой геометрией не проявляют редокс-изомерных свойств – это соединения высокоспинового Co(II). В частности, [38] был описан комплекс, содержащий в качестве N-донорного лиганда 5-нитро-1,10-фенантролин. Магнитные и спектральные свойства указанного производного свидетельствуют о том, что оно представляет собой бис-о-семихиноновый комплекс двухвалентного высокоспинового кобальта. Эффективный магнитный момент для кристаллического образца этого комплекса равномерно снижается от 4.6 М.Б. при 300 К до ~4.0 М.Б. при 50 К. Кроме того, в [16] описан комплекс с пиридил-замещенным бензоксазолом, в котором ион Co(II) в тригонально-призматическом окружении находится в высокоспиновом состоянии. Магнитные свойства обоих вышеуказанных комплексов в целом аналогичны свойствам комплекса II.

Таким образом, в ходе настоящего исследования синтезированы новые бис-о-семихиноновые комплексы кобальта, содержащие в качестве нейтральных лигандов пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролин и бипиразин. Рентгеноструктурное исследование молекулярной структуры показало, что комплексы имеют тригонально-призматическую геометрию координационной сферы. Согласно магнетохимическим данным, комплекс с пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролином является производным низкоспинового двухвалентного кобальта, в то время как его бипиразиновый структурный аналог представляет собой соединение высокоспинового кобальта(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИМХ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования Аналитический центр ИМХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierpont C.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 216–217. P. 99. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00309-5)
2. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 268. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014>
3. *Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К. и др.* // Коорд. химия. 2018. 44. № 2. С. 123 (*Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. P. 272). <https://doi.org/10.7868/S0132344X18020056>
4. *Buchanan R.M., Pierpont C.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4951. <https://doi.org/10.1021/ja00535a021>
5. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П. и др.* // Докл. РН. 1993. Т. 328. № 3. С. 332 (*Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P. et al.* // *Dokl. Akad. Nauk.* 1993. V. 328. P. 332). [https://doi.org/S0020-1693\(22\)00023-8/h0080](https://doi.org/S0020-1693(22)00023-8/h0080)
6. *Roux C., Adams D.M., Itie J.P. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 2846. <https://doi.org/10.1021/ic951080o>
7. *Markevtssev I.N., Monakhov M.P., Platonov V.V. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 300. P. e407. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.134>

8. Yokoyama T., Okamoto K., Nagai K. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 345. P. 272.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00888-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00888-0)
9. Francisco T.M., Gee W.J., Shepherd H.J. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 19. P. 4774.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01794>
10. Lukyanov A. Yu. Bubnov M.P., Skorodumova N.A. et al. // Solid State Sci. 2015. V. 48. P. 13.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.06.011>
11. Jung O.-S., Jo D.H., Lee Y.-A. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 19.  
<https://doi.org/10.1021/ic961214d>
12. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14751.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02597>
13. Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8221.  
<https://doi.org/10.1021/ja00071a035>
14. Арапова А.В., Бубнов М.П., Абакумов Г.А. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1417.
15. Jung O.-S., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2227.  
<https://doi.org/10.1021/ic00088a027>
16. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2013. V. 49. P. 239.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.10.016>
17. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 502. P. 119346.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119346>
18. Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 7010.  
<https://doi.org/10.1021/ja4015138>
19. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 9792.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b05739>
20. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
21. Litvinenko A.S., Mikhaleva E.A., Kolotilov S.V., Pavlishchuk V.V. // Theor. Exp. Chem. 2011. V. 46. P. 422.  
<https://doi.org/10.1007/s11237-011-9174-1>
22. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
23. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
24. Kraus L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. Pierpont C.G., Buchanan R.M. // Coord. Chem. Rev. 1981. V. 38. P. 45.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80499-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80499-3)
28. Brown S.N. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1251.  
<https://doi.org/10.1021/ic202764j>
29. Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. P. 880.  
<https://doi.org/10.1002/anie.199308801>
30. Wang J.-H., Dai J.-W., Li Z.-Y. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 8471.  
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00767F>
31. Janiak C. // Dalton Trans. 2000. P. 3885.  
<https://doi.org/10.1039/b003010o>
32. Guda A.A., Chegerev M., Starikov A.G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 215405.  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abe650>
33. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I. // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 56. P. 338.  
<https://doi.org/10.1007/s11237-020-09663-1>
34. Graf M., Wolmershauser G., Kelm H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 950.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200903789>
35. Фарус О.А., Балашев К.П., Иванов М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. С. 328.
36. Kawanishi Y., Kitamura N., Tazuke S. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2968.  
<https://doi.org/10.1021/ic00314a019>
37. Hendrickson D.N., Pierpont C.G. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 63.  
<https://doi.org/10.1007/b95413>
38. Jung O.-S., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1127.  
<https://doi.org/10.1021/ja00082a043>

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5+547.475

## ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2023 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>\*, О. К. Шарутина<sup>1</sup>, В. В. Белов<sup>1</sup>

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

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 17.05.2022 г.

*Трис*(2-метоксифенил)сурьма и *трис*(3-фторфенил)сурьма взаимодействуют с 2,3-дигидроксибензойной и 3,4-дигидроксибензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с образованием карбоксикатехолато-О,О'-триарилсурьмы. В аналогичных условиях *трис*(4-фторфенил)сурьма реагирует с 2,3-дигидроксибензойной кислотой с образованием дикарбоксилата *трис*(4-фторфенил)сурьмы. Особенности строения продуктов реакций установлены методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2126358 (I), 2124252 (II · H<sub>2</sub>O · Et<sub>2</sub>O), 2121839 (III · 0.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 2131083 (IV · 2.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)).

**Ключевые слова:** *трис*(2-метоксифенил)сурьма, *трис*(3-фторфенил)сурьма, *трис*(4-фторфенил)сурьма, 2,3-дигидроксибензойная кислота, 3,4-дигидроксибензойная кислота, *трет*-бутилгидропероксид, окислительное присоединение, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X22700116, **EDN:** BNTAKB

Окислительный метод синтеза арильных производных сурьмы(V) изучен достаточно хорошо и известен как результативный и простой в исполнении подход к получению соединений составов Ar<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> и (Ar<sub>3</sub>SbX)<sub>2</sub>O, где X — остаток спирта [1], фенола [2, 3], оксима [4, 5], карбоновой [6–9] и сульфоновой [10, 11] кислот.

Несмотря на широкое распространение окислительного метода синтеза, систематического исследования реакций с органическими соединениями, содержащими несколько функциональных групп, не проводилось. Так, несколько работ посвящено реакциям окислительного присоединения триарилсурьмы с бифункциональными соединениями. Установлено, что при использовании двухатомных спиртов [12] и дигидроксибензолов [13] строение продукта зависит от расположения функциональных групп относительно друг друга. Фталевая кислота в реакции с трифенилсурьмой (окислитель — пероксид водорода) реагирует как моноосновная кислота с образованием дикарбоксилата трифенилсурьмы [14], однако бифункциональный оксим — диоксим 2,2'-метиленди(циклопентан-1-она) — с трифенилсурьмой в аналогичных условиях дает макроциклический биядерный комплекс, в котором остаток диоксима является мостиковым лигандом [15]. Известен также пример синтеза координационных полимеров из дибромидов трифенилсурьмы и 3-формилзамещенных катехолов в присутствии триэтиламина [16].

Еще меньше публикаций, где описаны реакции, в которых в качестве реагентов использованы соединения, содержащие функциональные группы с различной подвижностью атомов водорода. Имеющиеся к настоящему времени публикации свидетельствуют о том, что дигидроксибензойные кислоты, например, в реакциях окислительного присоединения могут вести себя и как кислоты [17], и как дигидроксибензолы [18].

В продолжение исследования сурьмаорганических производных дигидроксибензойных кислот мы провели реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, *трис*(3-фторфенил)сурьмы и *трис*(4-фторфенил)сурьмы с 2,3-дигидроксибензойной, 3,4-дигидроксибензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида и установили особенности строения продуктов реакций: 3-карбоксикатехолато-О,О'-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы (I), сольват 3-карбоксикатехолато-О,О'-*трис*(3-фторфенил)сурьмы (II · H<sub>2</sub>O · Et<sub>2</sub>O), сольват 4-карбоксикатехолато-О,О'-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы (III · 0.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и сольват *трис*(2,3-дигидроксибензоато)*трис*(4-фторфенил)сурьмы (IV · 2.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дигидроксибензойные кислоты (Alfa Aesar). Триарильные соединения сурьмы получали по методике, описанной в [19].

Растворители квалификации “х. ч.” перед проведением синтеза высушивали над хлоридом кальция и перегоняли.

**Синтез 3-карбоксикатехолато-О,О'-трис(2-метоксифенил)сурьмы (I).** К раствору 0.10 г (0.22 ммоль) сольвата трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом [20] и 0.034 г (0.22 ммоль) 2,3-дигидроксибензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0.028 г 70%-ного водного раствора трет-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20°C, наблюдали образование бесцветных кристаллов. Выход 0.112 г (86%).  $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3528 сл, 3009 сл, 2968 сл, 2943 сл, 2839 сл, 2795 сл, 1726 о.с, 1576 с, 1474 с, 1271 с, 1238 о.с, 1221 о.с, 1163 с, 1123 ср, 1055 ср, 1016 с, 970 ср, 897 сл, 849 ср, 787 ср, 754 о.с, 699 сл, 633 ср, 569 сл, 478 ср, 436 ср.

Найдено, %: C 56.39; H 4.31.  
Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{Sb}$   
вычислено, %: C 56.45; H 4.20.

Аналогично синтезировали соединения II ·  $\text{H}_2\text{O}$  ·  $\text{Et}_2\text{O}$ , III ·  $0.5\text{C}_6\text{H}_6$ , IV ·  $2.5\text{C}_6\text{H}_6$ .

Сольват 3-карбоксикатехолато-О,О'-трис(3-фторфенил)сурьмы с водой и эфиром (II ·  $\text{H}_2\text{O}$  ·  $\text{Et}_2\text{O}$ ): бесцветные кристаллы, выход 0.148 г (93%),  $T_{пл} = 94^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3566 сл, 3499 сл, 2978 сл, 2881 сл, 1699 о.с, 1576 ср, 1506 сл, 1474 о.с, 1452 ср, 1412 ср, 1296 ср, 1256 с, 1213 о.с, 1161 сл, 1086 сл, 999 сл, 974 сл, 849 ср, 787 с, 748 с, 685 ср, 654 сл, 631 сл, 550 сл, 442 ср.

Найдено, %: C 53.36; H 4.42.  
Для  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{O}_6\text{Sb}$   
вычислено, %: C 53.48; H 4.34.

Сольват 4-карбоксикатехолато-О,О'-трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (III ·  $0.5\text{C}_6\text{H}_6$ ): бесцветные кристаллы, выход после перекристаллизации из бензола 0.135 г (96%).  $T_{пл} = 164^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3566 сл, 3061 сл, 2967 сл, 2938 сл, 2833 сл, 1668 о.с, 1578 о.с, 1497 с, 1472 с, 1431 с, 1347 ср, 1273 о.с, 1240 о.с, 1179 сл, 1161 сл, 1117 ср, 1055 ср, 1015 с, 943 ср, 882 сл, 820 с, 789 сл, 754 с, 684 сл, 637 ср, 569 сл, 482 сл, 438 ср.

Найдено, %: C 54.78; H 4.69.  
Для  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{Sb}$   
вычислено, %: C 54.91; H 4.61.

Сольват бис(2,3-дигидроксибензоато)трис(4-фторфенил)сурьмы с бензолом (IV ·  $2.5\text{C}_6\text{H}_6$ ): бесцветные кристаллы, выход после перекри-

сталлизации из бензола 0.172 г (78%).  $T_{пл} = 92^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3545 сл, 3496 сл, 3418 сл, 3088 сл, 3071 сл, 3034 сл, 1634 с, 1584 о.с, 1491 о.с, 1460 с, 1395 ср, 1323 с, 1267 о.с, 1234 о.с, 1165 о.с, 1059 с, 1011 ср, 961 ср, 823 о.с, 791 с, 758 с, 725 сл, 677 с, 640 ср, 584 сл, 507 с, 474 ср, 417 ср.

Найдено, %: C 61.99; H 4.19.  
Для  $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{O}_8\text{Sb}$   
вычислено, %: C 62.13; H 4.11.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu в таблетках KBr. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ, PCA – на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker при 293 К. Сбор, редактирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по известным программам [21–23]. Структуры I, II ·  $\text{H}_2\text{O}$  ·  $\text{Et}_2\text{O}$ , III ·  $0.5\text{C}_6\text{H}_6$ , IV ·  $2.5\text{C}_6\text{H}_6$  (далее I–IV) определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2126358 (I), 2124252 (II), 2121839 (III), 2131083 (IV); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

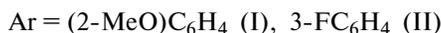
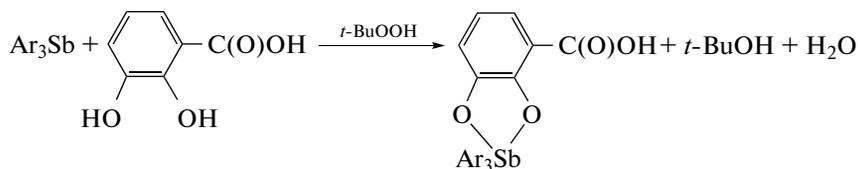
Установлено, что 2,3- и 3,4-дигидроксибензойная кислоты при взаимодействии с трис(2-метоксифенил)сурьмой и трис(3-фторфенил)сурьмой в присутствии трет-бутилгидропероксида в растворе диэтилового эфира реагируют как 1,2-дигидроксибензолы, при этом карбоксильная группа в молекуле остается инертной. Продуктами реакций являются соединения с сурьмасодержащими циклами, в которых лиганды – бидентатные хелатирующие: (2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>Sb[O, O'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH-3)] (I), (3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>Sb[O, O'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH-3)] (II), (2- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>Sb[O, O'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH-4)] (III).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

Параметр	Значение			
	I	II · H <sub>2</sub> O · Et <sub>2</sub> O	III · 0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	IV · 2.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<i>M</i>	595.23	651.26	634.28	908.51
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11.750(4)	10.086(18)	8.759(6)	12.952(13)
<i>b</i> , Å	13.167(5)	23.56(3)	22.700(12)	12.999(16)
<i>c</i> , Å	16.946(8)	11.94(2)	14.899(10)	14.994(14)
$\alpha$ , град	90.00	90.00	90.00	73.01(4)
$\beta$ , град	92.415(19)	95.60(9)	100.78(4)	71.47(3)
$\gamma$ , град	90.00	90.00	90.00	65.26(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2619.3(18)	2823(9)	2910(3)	2136(4)
<i>Z</i>	4	4	4	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.509	1.532	1.448	1.412
$\mu$ , мм <sup>3</sup>	1.097	1.037	0.993	0.711
<i>F</i> (000)	1200.0	1312.0	1284.0	922.0
Размер кристалла, мм	0.41 × 0.32 × 0.18	0.26 × 0.19 × 0.08	0.5 × 0.22 × 0.1	0.29 × 0.16 × 0.14
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	5.72–63.04	6.12–56.52	5.85–54.294	5.754–57.732
Интервалы индексов отражений	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Измерено отражений	57535	64637	42609	69526
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	8801 (0.0298)	6956 (0.0874)	6409 (0.0331)	10519 (0.0471)
Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	5987	4983	5599	8269
Переменных уточнения	322	360	372	552
GOOF	1.074	1.067	1.149	1.049
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0335, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0659	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0465, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0942	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0335, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0907	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0401, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1071
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0588, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0751	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0791, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1047	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0409, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0944	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0599, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1190
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å	0.91/–1.05	0.64/–0.82	0.79/–0.56	1.20/–0.66

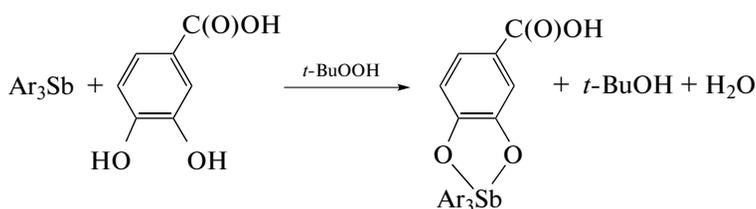
Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I–IV

I					
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–O(4)	2.0101(18)	O(5)Sb(1)C(1)	158.06(8)	O(4)Sb(1)C(21)	103.93(9)
Sb(1)–O(5)	2.1161(18)	O(5)Sb(1)C(11)	83.94(8)	C(1)Sb(1)C(11)	98.21(9)
Sb(1)–C(1)	2.131(2)	O(5)Sb(1)C(21)	94.57(8)	C(1)Sb(1)C(21)	102.80(9)
Sb(1)–C(11)	2.118(3)	O(4)Sb(1)C(1)	85.00(8)	C(11)Sb(1)C(21)	120.82(10)
Sb(1)–C(21)	2.103(2)	O(4)Sb(1)C(11)	132.75(9)	O(4)Sb(1)O(5)	77.82(7)
II · H <sub>2</sub> O · Et <sub>2</sub> O					
Sb(1)–O(1)	2.031(3)	O(2)Sb(1)C(11)	163.82(13)	C(21)Sb(1)C(1)	102.49(16)
Sb(1)–O(2)	2.119(4)	O(5)Sb(1)C(1)	169.68(13)	O(1)Sb(1)O(2)	78.84(16)
Sb(1)–C(1)	2.153(6)	O(1)Sb(1)C(21)	158.28(14)	O(2)Sb(1)O(5)	81.54(16)
Sb(1)–C(11)	2.146(4)	O(1)Sb(1)C(1)	94.62(16)	O(2)Sb(1)C(1)	89.56(17)
Sb(1)–C(21)	2.139(4)	O(1)Sb(1)C(11)	87.52(17)	O(2)Sb(1)C(21)	87.91(16)
Sb(1)–O(5)	2.283(5)	C(1)Sb(1)C(11)	100.27(18)	O(5)Sb(1)C(11)	87.31(18)
O(3)–C(37)	1.224(5)	C(21)Sb(1)C(11)	102.28(18)	O(5)Sb(1)C(21)	82.50(14)
III · 0.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					
Sb(1)–O(4)	2.096(2)	O(4)Sb(1)C(21)	158.44(11)	O(4)Sb(1)C(11)	83.17(11)
Sb(1)–O(5)	2.030(3)	O(5)Sb(1)C(1)	111.67(13)	C(1)Sb(1)C(11)	107.63(13)
Sb(1)–C(1)	2.099(3)	O(5)Sb(1)C(11)	136.54(12)	C(1)Sb(1)C(21)	107.38(14)
Sb(1)–C(11)	2.123(3)	O(5)Sb(1)C(21)	85.94(11)	C(11)Sb(1)C(21)	99.57(14)
Sb(1)–C(21)	2.139(3)	O(4)Sb(1)C(1)	91.89(12)	O(4)Sb(1)O(5)	77.80(8)
IV · 2.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(1)–O(1)	2.104(3)	O(1)Sb(1)O(5)	170.28(8)	O(1)Sb(1)C(11)	89.94(13)
Sb(1)–O(5)	2.096(3)	C(1)Sb(1)C(11)	113.85(14)	O(1)Sb(1)C(21)	96.07(12)
Sb(1)–C(1)	2.158(3)	C(1)Sb(1)C(21)	111.19(14)	C(1)Sb(1)O(5)	87.66(11)
Sb(1)–C(11)	2.118(4)	C(21)Sb(1)C(11)	134.95(12)	C(11)Sb(1)O(5)	90.42(13)
Sb(1)–C(21)	2.131(3)	O(1)Sb(1)C(1)	83.32(11)	C(21)Sb(1)O(5)	90.55(12)
Sb(1)⋯O(2)	2.997(5)	C(37)O(1)Sb(1)	114.58(19)	C(22)C(21)Sb(1)	125.0(2)
Sb(1)⋯O(6)	2.314(6)	C(47)O(5)Sb(1)	118.21(18)	C(26)C(21)Sb(1)	115.1(3)



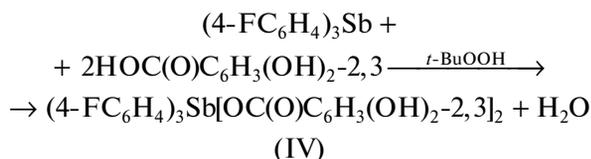
Соединение II кристаллизовалось из реакционной смеси в форме сольвата  $\text{II} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . С целью получения монокристаллов, пригодных для прове-

дения рентгеноструктурных исследований, комплекс III перекристаллизовывали из бензола, выделяя из раствора кристаллы сольвата  $\text{III} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ .



Соединения I–III, выделенные с высоким выходом (86–96%), представляют собой бесцветные кристаллы с четкой температурой плавления.

В аналогичных условиях 2,3-дигидроксибензойная кислота реагирует с *трис*(4-фторфенил)сурьмой по карбоксильной группе с образованием 2,3-дигидроксибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,3}]_2$  (IV), который при перекристаллизации из бензола образует сольват  $\text{IV} \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_6$ .



Отметим, что, как было установлено ранее, 3,4-дигидроксибензойная кислота в реакции с трифенилсурьмой также проявляет себя как дигидроксibenзол [18]. При этом взаимодействие 2,3-дигидроксибензойной кислоты с трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмой в присутствии пероксида водорода приводит к дикарбоксилатам триарилсурьмы [17].

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются полосы при  $\sim 450$  (Sb–C),  $\sim 1250$  (O–C),  $\sim 1470$  (Ar) и  $\sim 3050$  (H–C<sub>Ar</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ , наряду с полосами поглощения карбонильных групп (1720, 1700, 1668 и 1634  $\text{cm}^{-1}$  соответственно), причем в последнем случае указанная полоса наиболее смещена в низкочастот-

ную область относительно ИК-спектра исходной кислоты, что объясняется удлинением связей C=O в дикарбоксилатах триарилсурьмы [24].

Колебаниям свободного гидроксила карбоксильной группы отвечают полосы при 3528, 3566, и 3566  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах I, II и III соответственно, широкая полоса при 3499  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре II подтверждает присутствие сольватной молекулы воды [25, 26]. О наличии свободных гидроксильных групп в IV свидетельствуют полосы при  $\sim 3500$   $\text{cm}^{-1}$  в его ИК-спектре.

По данным РСА, в молекулах соединений I и III, содержащих пятичленные металлоциклы, атомы сурьмы имеют координацию сильно искаженной тригональной бипирамиды с большим вкладом координации квадратной пирамиды (рис. 1, 2).

Об искажении координации свидетельствуют значения аксиальных углов C(1)SbO(5) 158.06(8) $^\circ$  (I) и C(21)SbO(4) 158.44(11) $^\circ$  (III), которые сильно отличаются от теоретического значения, как и значения экваториальных углов: C(11)SbC(21) 120.82(10) $^\circ$ , C(11)SbO(4) 132.75(9) $^\circ$ , C(21)SbO(4) 103.93(9) $^\circ$  (сумма 357.5(9) $^\circ$ ) в I, C(1)SbC(11) 107.63(13) $^\circ$ , C(11)SbO(5) 136.54(12) $^\circ$ , C(1)SbO(5) 111.67(13) $^\circ$  (сумма 355.84(13) $^\circ$ ) в II. Пятичленные металлоциклы [SbO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>] имеют небольшой перегиб по диагонали O–O (двугранные углы между соответствующими плоскостями составляют 2.80 $^\circ$  и 0.61 $^\circ$  в I и III соответственно). Связи Sb–C изменяются в близких интервалах (2.103(2)–2.131(2) Å

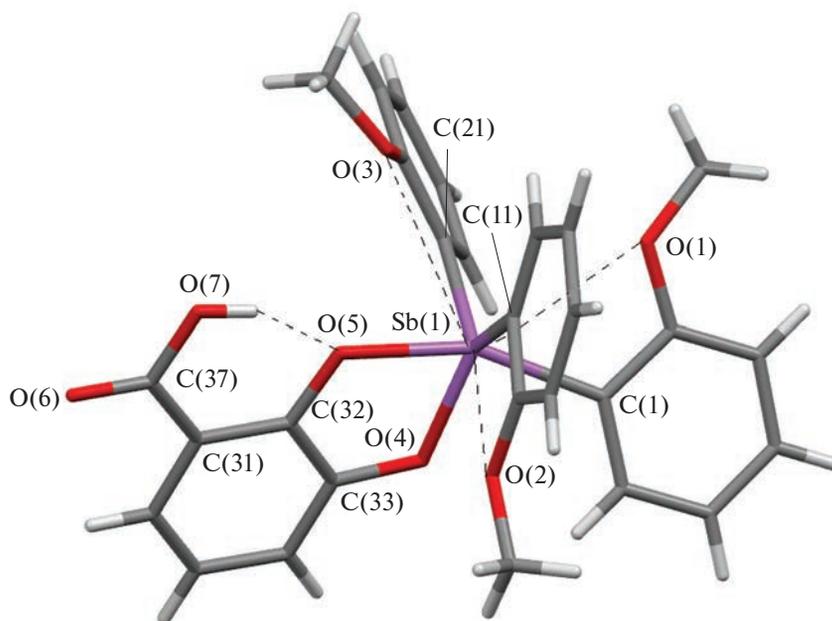


Рис. 1. Строение соединения I.

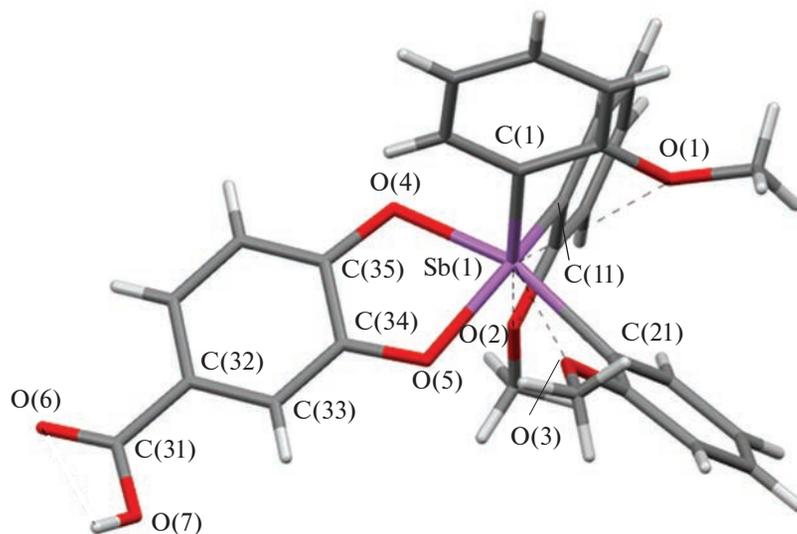


Рис. 2. Строение сольвата III с бензолом (молекула сольватного бензола не показана).

в I и 2.099(3)–2.139(3) Å в III), при этом максимальные значения имеют аксиальные связи (Sb–C(1) и Sb–C(21) в I, III соответственно). Длины связей Sb–O в металлоциклах несколько отличаются друг от друга (2.0101(18), 2.1161(18) Å в I и (2.030(3)–2.096(2) Å в III) и соизмеримы с аналогичными значениями в катехолатных комплексах сурьмы(V) [27–33].

Молекула II отличается от молекул I и III окружением центрального атома, в координационную сферу которого входит молекула воды, достраивая координационный полиэдр до октаэдра (рис. 3).

Углы C(1)SbO(5), C(11)SbO(2) и C(21)SbO(1) равны 169.68(13)°, 163.82(13)°, 158.28(14)°; остальные углы при атоме сурьмы изменяются в интер-

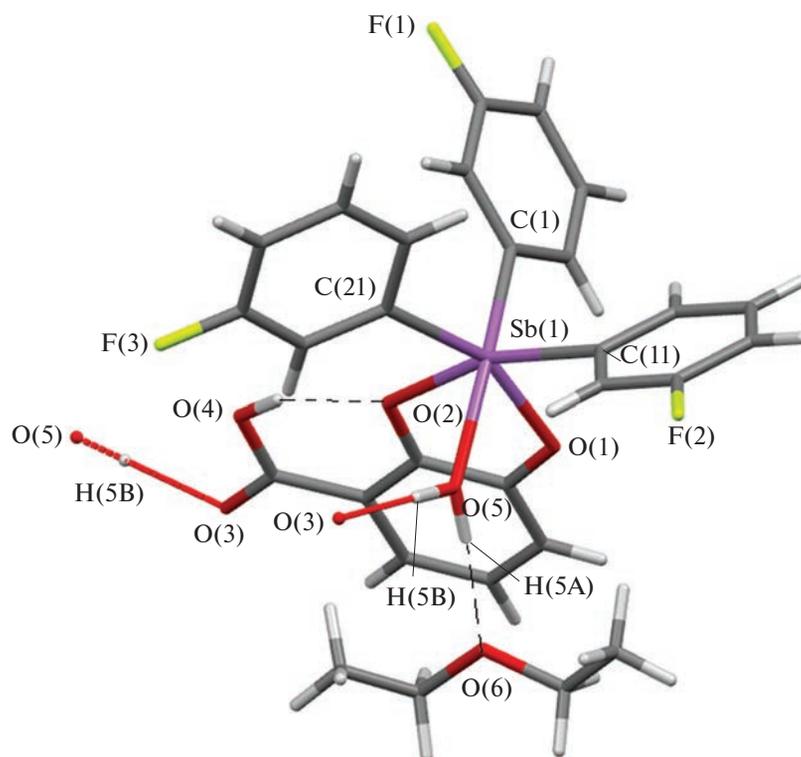


Рис. 3. Строение сольвата II с эфиром и водой.

вале  $78.60^{\circ}$ – $102.49(16)^{\circ}$ . Связи Sb–C (2.139(4)–2.153(6) Å) заметно длиннее, чем в I и III, что можно объяснить наличием электроотрицательного атома фтора в ароматическом кольце и увеличени-

ем координационного числа центрального атома. Связи Sb–O(1,2) в металоцикле равны 2.031(3) и 2.119(4) Å, тогда как координационная связь с молекулой воды Sb–O(5) составляет 2.283(5) Å. Следует

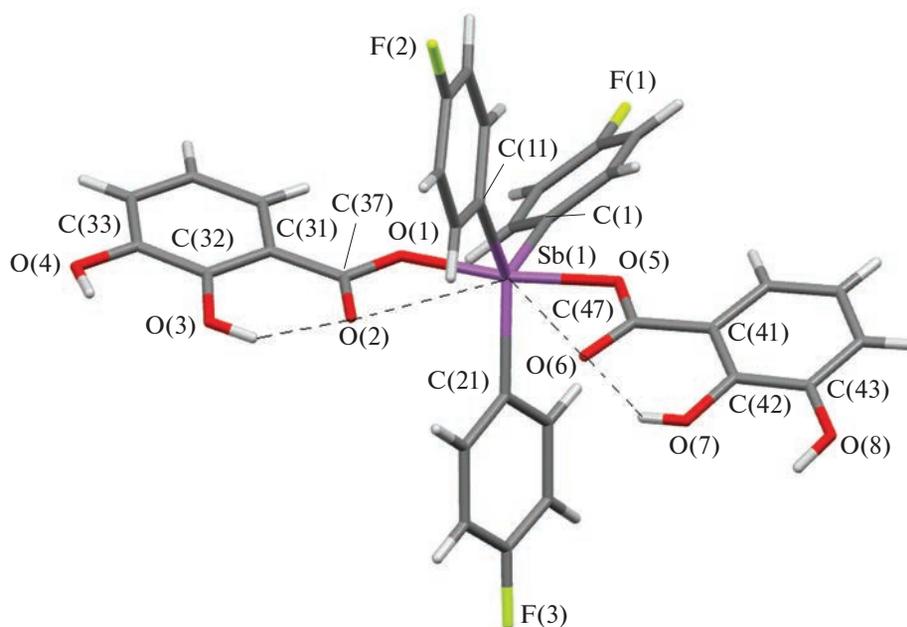


Рис. 4. Строение сольвата IV с бензолом (молекулы сольватного бензола не показаны).

отметить, что в работе [34] описан катехолатный комплекс с молекулой воды в координационной сфере сурьмы, в котором координационная связь  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  существенно длиннее, чем в II, и составляет 2.593(2) Å.

В карбоксильных группах молекул I–III одинарные C–O и двойные связи C=O существенно различаются по длине (1.210(4) и 1.338(4) Å, 1.224(5) и 1.324(6) Å, 1.234(5) и 1.302(5) Å), как это наблюдается в карбоновых кислотах.

В молекулах I и II, как и следовало ожидать, имеют место внутримолекулярные водородные связи между свободной гидроксигруппой кислоты и атомом кислорода хелатного цикла:  $\text{O}(7)\text{—H}(7)\cdots\text{O}(5)$  и  $\text{O}(4)\text{—H}(4)\cdots\text{O}(2)$  соответственно (расстояния  $\text{O}(7)\cdots\text{O}(5)$  и  $\text{O}(4)\cdots\text{O}(2)$  равны 2.570(3) и 2.588(5) Å). Кроме того, в II координированная молекула воды образует водородные связи с соседней молекулой через карбонильный атом кислорода (расстояние  $\text{O}(5)\cdots\text{O}(3)$  2.683(5) Å) и молекулой сольватного диэтилового эфира (расстояние  $\text{O}(5)\cdots\text{O}(6)$  2.645(7) Å). В кристалле III посредством межмолекулярных водородных связей  $\text{O}(7)\text{—H}(7)\cdots\text{O}(6)$  между свободными карбоксильными группами образуются димеры, расстояние  $\text{O}(7)\cdots\text{O}(6)$  составляет 2.639(5) Å.

Отметим также наличие в молекулах I и III коротких расстояний  $\text{Sb}\cdots\text{O}_{\text{Me}}$  (2.808(2)–3.152(2) и 2.933(3)–3.082(3) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов 3.58 Å [35]) между атомом металла и атомами кислорода метоксигрупп в орто-положениях арильных колец.

В молекуле IV атом сурьмы имеют малоискаженную тригонально-бипирамидальную координацию, о чем свидетельствует небольшой выход атома сурьмы из экваториальной плоскости (0.011 Å) и сумма углов в экваториальной плоскости, близкая к 360° (359.04(14)°) (рис. 4).

Аксиальный угол OSbO составляет 170.28(8)°. Связи Sb–C(1,11,21) (2.118(4), 2.131(3), 2.158(3) Å) длиннее, чем Sb–O(1, 5) (2.104(3), 2.096(3) Å), что, как правило, не характерно для дикарбоксилатов триарилсурьмы [36–41] и, вероятно, связано с наличием электроотрицательного атома фтора в пара-положении арильных колец, как в [42]. Для сравнения отметим, что в синтезированных ранее бис(2,3-дигидроксибензоатах) трифенил- и три(пара-толил)сурьмы расстояния Sb–C и Sb–O лежат в диапазонах 2.097(6)–2.107(4) и 2.108(3)–2.145(4) Å соответственно [17].

Как и в молекулах других дикарбоксилатов триарилсурьмы, в IV наблюдаются короткие контакты центрального атома с карбонильными атомами кислорода ( $\text{Sb}\cdots\text{O}(2,6)$  2.997(3), 3.140(4) Å),

приводящие к раскрытию экваториального угла C(11)Sb(21) со стороны контактов до 134.95(12)°, что сопровождается уменьшением двух других углов (111.19(14)°, 113.85(14)°).

Одинарные C–O и двойные C=O связи в карбоксильных группах отличаются значениями. Так, в одной из карбоксильных групп связь в карбонильной группе (C(47)–O(6) 1.253(4) Å) значительно короче связи C(47)–O(5) 1.332(4) Å. В другой карбоксильной группе связи C(37)–O(1) и C(37)–O(2) практически выравнены: 1.297(4) и 1.287(4) Å соответственно, что коррелирует с более коротким внутримолекулярным расстоянием  $\text{Sb}\cdots\text{O}$ . Удлинению связи C(37)–O(2) способствует также наличие внутримолекулярной водородной связи с гидроксильной группой  $\text{O}(3)\text{—H}(3)\cdots\text{O}(2)$  с параметрами: расстояния  $\text{O}(3)\text{—H}(3)$  0.82,  $\text{O}(3)\cdots\text{O}(2)$  2.536(3),  $\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)$  1.83 Å, угол  $\text{O}(3)\text{H}(3)\text{O}(2)$  143°. Вторая внутримолекулярная водородная связь  $\text{O}(7)\text{—H}(7)\cdots\text{O}(6)$  более слабая (расстояния  $\text{O}(7)\text{—H}(7)$  0.82,  $\text{O}(7)\cdots\text{O}(6)$  2.610(4),  $\text{H}(7)\cdots\text{O}(6)$  1.92 Å, угол  $\text{O}(7)\text{H}(7)\text{O}(6)$  141°).

Таким образом, строение продуктов реакции окислительного присоединения триарильных соединений сурьмы с 2,3- и 3,4-дигидроксибензойной кислотами определяется как расположением гидроксильных групп в бензольном кольце кислоты, так и природой арильных групп при атоме сурьмы. В присутствии окислителя 2,3- и 3,4-дигидроксибензойная кислоты реагируют с *трис*(2-метоксифенил)- и *трис*(3-фторфенил)сурьмой по гидроксильным группам как 1,2-дигидроксибензол, образуя продукт циклического строения со свободной карбоксильной группой в бензольном кольце. В то же время при взаимодействии в аналогичных условиях с *трис*(4-фторфенил)сурьмой гидроксильные группы 2,3-дигидроксибензойной кислоты остаются инертными, а реакция протекает по карбоксильной группе с образованием 2,3-дигидроксибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ladilina E. Yu., Semenov V.V., Fukin G.K. et al. // J. Organometal. Chem.* 2007. V. 692. P. 5701. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.019>
2. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. коорд. химии.* 2017. Т. 43. № 9. С. 521 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. № 9. P. 565). <https://doi.org/10.7868/S0132344X17090092>

3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 327 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 343).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030208>
4. Додонов В.А., Гуцин А.В., Горькаев Д.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 6. С. 965 (*Dodonov V.A., Gushchin A.V., Gorkaev D.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2002. № 6. P. 1051).  
<https://doi.org/10.1023/A:1019634307064>
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 8. С. 496 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 8. P. 526).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328417080073>
6. *Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A. et al.* // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. № 3. P. 134.
7. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Пруткова Л.К. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 397 (*Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 3. P. 493).  
<https://doi.org/10.1134/S107036321103008X>
8. Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С. и др. // Вестник ЮурГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 3. С. 66.  
<https://doi.org/10.14529/chem190308>
9. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 3. P. 971.  
<https://doi.org/10.1039/C7DT04171C>
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 823 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 867).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070185>
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Вестник ЮурГУ. Сер. Химия. 2017. Т. 9. № 3. С. 71).  
<https://doi.org/10.14529/chem170309>
12. Додонов В.А., Забурдяева С.Н., Додонов В.А. и др. // Металлоорган. хим. 1989. Т. 2. № 6. С. 1296.
13. Додонов В.А., Федоров А.Ю., Усятинский Р.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 4. С. 748 (*Dodonov V.A., Fedorov A.Yu., Usyatinsky R.I. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1995. № 4. P. 730).  
<https://doi.org/10.1007/BF00698512>
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1178 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 947).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614090162>
15. Шарутин В.В., Молокова О.В., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 8. С. 1297 (*Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 8. P. 1656).  
<https://doi.org/10.1134/S107036320908012X>
16. *Astaf'eva T.V., Romyantsev R.V., Arsenyev M.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2022. V. 958. P. 122190.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122190>
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 1. С. 136 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 1. P. 105).  
<https://doi.org/10.1134/S1070363220010168>
18. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.032>
19. Кочешков К.А., Сколдинов А.Р., Землянский Н.Н. Методы элементорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976.
20. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Adonin S.A.* // Mendeleev. Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 109.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.035>
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. Cambridge Crystallographic Data Center. 2021.  
<http://www.ccdc.cam.ac.uk>
25. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.
26. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
27. *Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. 5. P. 1273.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.11.049>
28. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 3916.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200501534>
29. *Poddel'sky A.I., Somov N.V., Druzhkov N.O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 2. P. 517.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.09.008>
30. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 824. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.09.021>
31. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. № 15. P. 238.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.006>
32. *Hall M., Sowerby D.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 628.  
<https://doi.org/10.1021/ja00522a031>
33. *Poddel'sky A.I., Somov N.V., Kurskii Yu.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 21–22. P. 3451.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.08.002>
34. *Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.035>

35. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.  
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>
36. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 48. P. 16733.  
<https://doi.org/10.1039/c3dt51382c>
37. *Mushtaq R., Raufa M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 465.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
38. *Zhang X.J., Cui L.S., Zhang X. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
39. *Qin W., Yasuike S., Kakusawa N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 1. P. 109.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.10.030>
40. *Quan L., Yin H., Cui L. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. № 6. P. m656.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536809017449>
41. *Wen L., Yin H., Wang D.* // Chin. J. Inorg. Chem. 2009. V. 25. P. 1470.
42. *Yu L., Ma Y.Q., Liu R.C. et al.* // Polyhedron. 2004. V. 23. № 5. P. 823.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.002>