

Том 49, Номер 7

ISSN 0132-344X
Июль 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 7, 2023

Координационные полимеры лития на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтена <i>Н. Л. Базякина, В. Г. Соколов, М. В. Москалев, Е. В. Баранов, И. Л. Федюшкин</i>	387
Разнолигандные комплексы кобальта с абnormally координированным N-гетероциклическим карбеном <i>П. А. Петров, С. А. Николаевский, Д. С. Ямбулатов, Т. С. Сухих, А. А. Старикова, М. А. Кискин, М. Н. Соколов, И. Л. Еременко</i>	398
Гетеролигандные координационные полимеры Zn(II) на основе 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина и терефталатов <i>А. С. Загузин, Г. Махмуди, Ф. И. Зубков, М. А. Бондаренко, Д. А. Жеребцов, К. С. Вальчук, П. А. Абрамов, В. П. Федин, С. А. Адонин</i>	406
Гетеролептические катехолатные комплексы цинка с N-донорными лигандами <i>А. В. Малеева, О. Ю. Трофимова, И. А. Якушев, Р. Р. Айсин, А. В. Пискунов</i>	412
o-Иминофенолятные комплексы меди(II) на основе катехолаальдимино <i>С. В. Барышникова, М. В. Арсеньев, Р. В. Румянцев, И. А. Якушев, А. И. Поддельский</i>	422
Кристаллическая структура коената магния <i>Л. И. Иващенко, С. В. Козин, Л. В. Васильева, А. М. Васильев, В. В. Доценко, Н. А. Аксёнов, А. А. Кравцов</i>	431
Второй пример кубаноподобного комплекса никеля(II) в ряду N-производных таурина <i>Е. О. Землякова, Л. А. Хамидуллина, И. С. Пузырев, П. Д. Тобышева, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, П. А. Слепухин, А. В. Пестов</i>	441

УДК 54.057, 54.386, 543.422.3, 543.429.23

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЛИТИЯ НА ОСНОВЕ 1,2-бис[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛ-4-ДИЭТИЛМАЛОНОФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНА

© 2023 г. Н. Л. Базякина¹, В. Г. Соколов¹, М. В. Москалев¹, Е. В. Баранов¹, И. Л. Федюшкин^{1, *}

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

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

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 07.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

1,2-Бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонифенил)имино]аценафтен (Dem-Bian) образует с хлоридом цинка комплекс [(Dem-Bian)ZnCl₂] (I). Его реакция с *n*-BuLi протекает с депротонированием малонатных фрагментов и дает 1D-координационный полимер [ZnCl₂(Dem-Bian)Li(DME)₂]_n (II). Реакцией [(Dem-Bian)CuCl] с *n*-BuLi получен 1D-полимер [(Dem-Bian)Li₂(DME)₂]_n (III). Соединения I–III охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектроскопией, производные I и II охарактеризованы также методом спектроскопии ЯМР ¹H. Кристаллические структуры соединений II и III установлены методом РСА, их термическая стабильность изучена методом термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: 1,2-бис(арилимино)аценафтен, литий-органические координационные полимеры, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X23700263, **EDN:** TVUCKI

В настоящее время диминовые хелатирующие лиганды широко применяются в химии переходных и непереходных металлов, поскольку позволяют направленно изменять реакционную способность металлокомплексов за счет варьирования заместителей при атомах азота. Координационные соединения на основе конформационно-жесткого бис(арилимино)аценафтена (**Ar-Bian**) являются эффективными катализаторами реакций олефинов [14–24] и циклических сложных эфиров [25–29]. Несмотря на огромный интерес к использованию лигандов **Ar-Bian** в координационной химии, известно лишь несколько примеров одно- и двумерных координационных полимеров на основе бис(арилимино)аценафтен [30–34]. Конструирование координационных полимеров, включающих в себя редокс-активные фрагменты перспективно, поскольку позволяет создать материалы, способные перестраивать свои свойства (магнитные, спектральные, электрические и др.) за счет изменения редокс-состояния лигандов, входящих в координационный полимер. Это может найти применение при разработке новых катализаторов, сорбентов, сенсоров, а также способов разделения смесей жидкостей и газов [35–39]. Ожидается, что дальнейшая функционализация **Ar-Bian** обеспечит их способность к формированию двумерных и, возможно, трехмерных

полимерных каркасов за счет связывания функциональных групп с атомами металла как за счет редокс-активного дииминового фрагмента, так и за счет редокс-неактивных функциональных групп и расширит ряд известных к настоящему моменту координационных полимеров на основе **Ar-Bian**. Введение в бис(арилимино)аценафтен различных функциональных групп позволяет получать координационные полимеры, содержащие одновременно атомы металлов разного типа, например, *s*- и *d*-элементов. Не исключено, что подобное сочетание также скажется на особенностях координационных полимеров, в частности при их межмолекулярном взаимодействии с субстратами (растворителями, малыми молекулами и др.) внутри пустот по типу “гость-хозяин” за счет сочетания кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств металлоцентров.

Недавно мы получили **Ar-Bian** с малонатными заместителями в *пара*-положениях фенильных колец — 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонифенил)имино]аценафтен (**Dem-Bian**), а также его комплекс меди [(Dem-Bian)CuCl] [40]. Малонатные лиганды способны образовывать шестичленные хелатные циклы с катионами металлов, что перспективно с точки зрения сборки сложных полиядерных структур и координационных полимеров [41–43].

Цель настоящей работы — получение координационных полимеров с Dem-Bian в качестве мостикового органического лиганда — 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтенцинкдихлорида $[(\text{Dem-Bian})\text{ZnCl}_2]$ (I), а также двух одномерных координационных полимеров лития, содержащих редокс-активные аценафтен-1,2-дииминовые фрагменты и редокс-неактивные функциональные малонатные группы — $[\text{ZnCl}_2(\text{Dem-Bian})\text{Li}(\text{DME})_2]_n$ (II) и $[(\text{Dem-Bian})\text{Li}_2(\text{DME})_2]_n$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения II—III, а также $[(\text{Dem-Bian})\text{CuCl}]$ неустойчивы по отношению к кислороду и влаге воздуха, все действия по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме или атмосфере азота с использованием техники Шленка или перчаточного бокса (Glovebox M. Braun). Исходные Dem-Bian и $[(\text{Dem-Bian})\text{CuCl}]$ получали по известной методике [40]. Толуол, диметоксиэтан и тетрагидрофуран сушили и хранили над дифенилкетилем натрия. Растворители отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. ИК-спектры получали на спектрометре ФСМ-1201 (готовили суспензии соединений в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H записывали на Bruker Advance NEO (300 МГц). Дейтеробензол и дейтеротетрагидрофуран (Aldrich) сушили над дифенилкетилем натрия и отбирали конденсацией в вакууме в трубки для регистрации спектров ЯМР, содержащие образцы исследуемых соединений. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Vario EL Cube, термогравиметрический (ТГ) анализ — на METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ 40—500°C в токе азота, скорость потока 50 мл/мин, скорость нагрева 5 К/мин. Массы исследуемых образцов составили 16.758 и 6.950 мг для II и III соответственно.

Синтез 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтенцинкдихлорида (I). К 0.2 г (0.25 ммоль) Dem-Bian в толуоле (5 мл) добавляли 0.034 г ZnCl_2 (0.25 ммоль). Смесь нагревали 24 ч при 100°C. После этого заменяли толуол на бензол (6 мл). Полученный желтый раствор концентрировали до объема 2 мл и выдерживали в течение 24 ч при 10°C. Полученные желтые кристаллы промывали бензолом и высушивали в вакууме. Выход 0.17 г (74%). $T_{\text{пл}} > 268$ (разл.).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц; C_6D_6 ; 300 К, δ , м.д.): 7.57 (с., 4Н); 7.16 (д., 2Н); 6.86—6.74 (м., 4Н); 4.78 (с., 2Н); 4.09—3.90 (м., 8Н); 3.75 (септ., 4Н); 1.43 (д., 12Н); 0.93 (т., 12 Н); 0.83 (д., 12 Н). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1734 с, 1661 сл, 1628 ср, 1598 сл, 1584 ср, 1421 сл, 1367 ср, 1338 сл, 1290 ср, 1262 сл, 1249 сл, 1220 сл, 1174 ср, 1148 ср, 1126 сл, 1094 ср, 1073 сл,

1030 с, 951 сл, 925 сл, 886 сл, 864 сл, 835 ср, 805 сл, 782 ср, 676 ср, 614 ср, 575 сл, 539 сл, 511 сл, 471 сл.

Найдено, %: С 63.10; Н 6.39; N 2.92.

Для $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Zn}$

вычислено, %: С 63.00, Н 6.34, N 2.94.

Синтез $[\text{ZnCl}_2(\text{Dem-Bian})\text{Li}(\text{DME})_2]_n$ (II). К 0.2 г (0.25 ммоль) Dem-Bian в толуоле (3—4 мл) добавили 0.038 г (0.28 ммоль) ZnCl_2 . Смесь нагревали 10 ч при 100°C. Непрореагировавший ZnCl_2 отделяли фильтрованием. К полученному раствору добавляли 0.14 г (0.5 ммоль) раствора *n*-BuLi (23% в гексане). Цвет реакционной смеси изменялся с желтого на темно-коричневый и образовывался коричневый осадок. Толуол заменяли на смесь ДМЭ (диметоксиэтана)—ТГФ (1 : 1, 4 мл). Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. Темно-коричневые кристаллы отделяли декантацией. Выход 0.13 г (54%).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц; ТГФ- d_6 ; 300 К; δ , м.д.): 8.19 (д., 2Н); 7.55 (т., 2Н); 7.28 (с., 4Н); 6.77 (д., 2Н); 4.04 (кв., 8Н); 3.39 (септ., 4Н); 1.32 (д., 12Н); 1.19 (т., 12Н); 0.82 (д., 12Н). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1656 с, 1598 с, 1519 с, 1426 ср, 1395 ср, 1341 ср, 1316 с, 1288 ср, 1255 ср, 1225 сл, 1182 ср, 1084 с, 1027 ср, 953 ср, 944 ср, 886 ср, 864 с, 842 ср, 820 ср, 788 с, 739 ср, 698 ср, 603 сл, 538 ср, 488 ср.

Найдено, %: С 60.73; Н 6.79; N 2.42.

Для $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Zn}$

вычислено, %: С 60.81, Н 6.86, N 2.44.

Синтез $[(\text{Dem-Bian})\text{Li}_2(\text{DME})_2]_n$ (III). К раствору $[(\text{Dem-Bian})\text{CuCl}]$, полученному из 0.41 г (0.5 ммоль) Dem-Bian в толуоле (20 мл) и 0.05 г (0.5 ммоль) CuCl , добавляли 0.28 г (1.0 ммоль) раствора *n*-BuLi (23% в гексане). Цвет реакционной смеси изменялся с синего на темно-коричневый и образовывался коричневый осадок. Толуол заменяли на ДМЭ, осадок отфильтровывали. Полученный раствор концентрировали до объема 5 мл и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся темные кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Выход 0.2 г (39%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1662 с, 1649 с, 1622 с, 1592 с, 1536 сл, 1513 с, 1425 ср, 1341 сл, 1314 с, 1284 сл, 1246 ср, 1193 ср, 1184 ср, 1165 ср, 1133 ср, 1095 с, 1079 с, 1049 ср, 1035 сл, 1002 сл, 988 сл, 940 ср, 922 сл, 885 ср, 855 с, 867 сл, 853 ср, 835 ср, 824 ср, 791 с, 782 с, 738 ср, 697 сл, 606 сл, 574 сл, 545 сл, 522 ср.

Найдено, %: С 68.53; Н 7.59; N 2.62.

Для $\text{C}_{59}\text{H}_{80.50}\text{N}_2\text{O}_{12.50}\text{Li}_2$

вычислено, %: С 68.68; Н 7.86; N 2.71.

PCA II и III проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (ω - и ϕ -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при $T = 100(2) \text{ K}$ для соединения II и Rigaku OD SuperNova (CuK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) при $T = 150(2) \text{ K}$ для соединения III. Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений и уточнение параметров кристаллической ячейки произведен с использованием программ APEX3 [44] и CrysAl-Pro [45] для II и III соответственно. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [46, 47] (для II) и CrysAlPro [45] (для III). Структуры решены прямым методом по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [48] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F_{hkl}^2 с использованием программных пакетов SHELXTL [49, 50] и OLEX2 [51] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника”. Учет поглощения проведен по программам SADABS [52] (для II) и SCALE3 ABSPACK [53] (для III). В мономере соединения III молекула ДМЭ, координированная бидентатно на атоме Li(2), разупорядочена по двум положениям. Дополнительно в кристалле III обнаружены некоординированные сольватные молекулы ДМЭ в отношении 0.5 : 1 к мономерной единице $[(\text{Dem-Bian})\text{Li}_2(\text{DME})_2]$. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2220227 (II), 2220228 (III)) и доступны по адресу ccdc.cam.ac.uk/getstructures.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В реакции Dem-Bian с $n\text{-BuLi}$ в толуоле образуется смесь продуктов, идентифицировать которые не удалось. Вероятно, реакция протекает как по малонатным группам, так и по дииминному фрагменту Dem-Bian. Для блокирования последнего был синтезирован аддукт Dem-Bian с дихлоридом цинка. Реакция между Dem-Bian и ZnCl_2 протекает в толуоле при 100°C (схема 1).

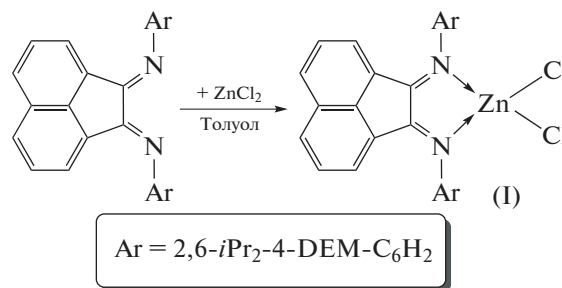


Схема 1.

Продукт реакции — соединение $[(\text{Dem-Bian})\text{ZnCl}_2]$ (I) — был выделен из бензола в виде желтых кристаллов из концентрированного бензольного раствора и при его выдерживании в течение 24 ч при 10°C . Соединение I охарактеризовано ЯМР- и ИК-спектроскопией. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса поглощения при 1734 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в диэтилмалонатном заместителе. В свободном диимине соответствующая полоса наблюдается при 1742 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H соединения I (рис. 1) протоны изопропильных групп проявляются в виде дублетов при 0.83 м.д. (12H) и 1.43 м.д. (12H) и септета при 3.75 м.д. (4H), а сигналы протонов диэтилмалонатных заместителей — в виде триплета при 0.93 м.д. (12H), мультиплета при 4.09–3.90 м.д. (8H) и синглета при 4.78 м.д. (2H). Протоны нафталиновой части дают дублет при 7.16 м.д. (2H) и мультиплет при 6.86–6.74 м.д. (4H). Синглет при 7.57 м.д. (4H) относится к ароматическим протонам 2,6- $i\text{-Pr}_2$ -4-Dem- C_6H_2 -заместителей. Сигналы в спектре ЯМР ^1H соединения I несколько смещены по сравнению со свободным Dem-Bian (дублеты при 0.92 м.д. (12H) и 1.26 м.д. (12H); септет при 3.20 м.д. (4H), триплет 1.08 м.д. (12H), мультиплет при 4.1–3.84 м.д. (8H), синглет при 4.86 м.д. (2H)).

Реакция соединения I с $n\text{-BuLi}$ в толуоле при последующей замене растворителя на смесь ТГФ–ДМЭ дает производное $[\text{ZnCl}_2(\text{Dem-Bian})\text{Li}(\text{DME})_2]_n$ (II), выделенное в виде темно-коричневых кристаллов (схема 2). Продукт II охарактеризован спектроскопией ЯМР, его структура установлена методом PCA (рис. 2).

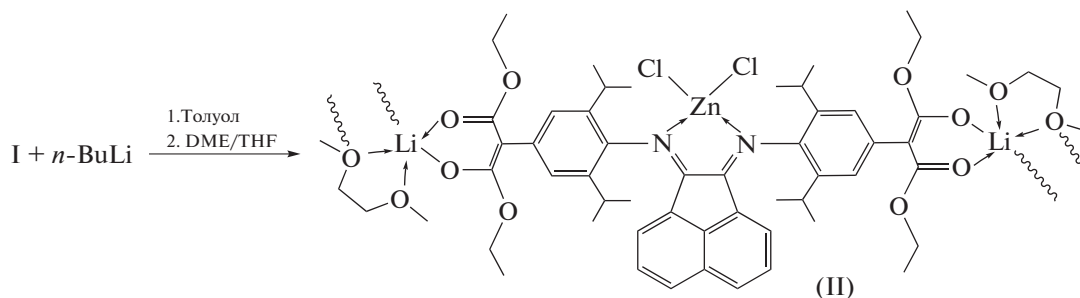


Схема 2.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур II и III

Параметр	Значение	
	II	III
Брутто-формула	$C_{58}H_{78}N_2O_{12}Cl_2Li_2Zn$	$C_{59}H_{80.50}N_2O_{12.50}Li_2$
M	1145.37	1031.63
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	$Pbcn$	$P2_1/c$
$a, \text{\AA}$	21.0450(12)	12.5793(12)
$b, \text{\AA}$	15.1104(9)	16.5259(14)
$c, \text{\AA}$	18.9466(12)	27.553(3)
α , град	90	90
β , град	90	91.745(10)
γ , град	90	90
$V, \text{\AA}^3$	6025.0(6)	5725.2(10)
Z	4	4
$\rho(\text{выч.})$, г/см ³	1.263	1.197
μ , мм ⁻¹	0.555	0.665
$F(000)$	2424	2218
Размер кристалла, мм	$0.71 \times 0.46 \times 0.39$	$0.14 \times 0.12 \times 0.08$
Область измерений по θ , град	2.59–27.55	3.12–66.00
Индексы областей	$-27 \leq h \leq 27$, $-19 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$	$-14 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 19$, $-32 \leq l \leq 32$
Число измеренных отражений	69342	22329
Число независимых отражений (R_{int})	6928 (0.0383)	9979 (0.1350)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5660	3085
Поправка на поглощение (max/min)	0.8017/0.6463	1.00000/0.71111
Данные/ограничения/параметры	6928/0/357	9979/220/809
GOOF	1.081	0.873
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0465, 0.1182	0.0829, 0.1746
R_1, wR_2 (по всем отражениям)	0.0601, 0.1272	0.2405, 0.2410
Остаточная электронная плотность (max/min), e $\text{\AA}^{-3}$	1.318/–0.337	0.319/–0.235

Таблица 2. Основные длины связей и углы в соединениях II и III

Связь	$d, \text{\AA}$	
	II*	III*
M(1)–Cl(1)	2.1956(6)	
M(1)–Cl(2)	2.1956(6)	
N(1)–C(1)	1.273(3)	1.261(6)
N(2)–C(2)	1.273(3)	1.291(6)
C(1)–C(2)	1.519(4)	1.527(6)
M(1)–N(1)	2.117(2)	2.118(11)
M(1)–N(2)	2.117(2)	2.128(10)
Li(1)–O(1)	1.891(4)	1.815(10)
Li(1)–O(2)	1.914(4)	1.856(10)
Li(1)–O(3)	2.197(4)	
Li(1)–O(4)	2.072(4)	
Li(2)–O(3)		1.911(11)
Li(2)–O(4)		1.920(10)
Li(2)–O(5)		2.481(14)
Li(2)–O(6)		1.987(13)
Li(2)–O(7)		2.030(11)
Угол	$\omega, \text{град}$	
	II*	III*
Cl(1)Zn(1)Cl(2)	121.30(3)	
N(1)M(1)N(2)	80.05(9)	81.3(4)
O(1)Li(1)O(2)	93.08(18)	94.6(5)
O(3)Li(2)O(4)		90.9(4)
O(3)Li(1)O(4)	77.09(14)	
O(5)Li(2)O(6)		72.6(5)

* M = Zn (II), M = Li (III).

Соединение II представляет собой линейный координационный полимер, в котором лиганд Dem-Bian соединен с ZnCl_2 дииминовым фрагментом, а две малонатные группы связывают два катиона лития. Цепочки полимера образуются за счет мостиковых молекул диметоксиэтана, координированных катионами лития. В кристалле параллельные ряды полимерных цепочек формируют слои вдоль кристаллографической плоскости (010). Вдоль оси b наблюдается чередование двух типов слоев с различным направлением полимерных цепочек. Угол между направлениями цепочек в смежных слоях составляет 38.5° . Длины связей в дииминовом фрагменте (C(1)–C(2) 1.519(4) Å, N(1)–C(1), N(2)–C(2) 1.273(3) Å) соответствуют одинарной связи C–C и двойным связям N=C, что свидетельствует о нейтральной форме лиганда. В спектре ЯМР ^1H соединения II (рис. 3) наблюда-

ются сигналы протонов изопропильных групп в виде дублетов при δ 0.82 м.д. (12H) и 1.32 м.д. (12H) и септета при 3.39 м.д. (4H). Сигналы протонов диэтилмалонатных заместителей проявляются в виде триплета при 1.19 м.д. (12H), квартета при 4.04 м.д. (8H). Протоны нафталиновой части дают дублеты при 6.77 м.д. (2H) и 8.19 м.д. (2H) и триплет при 7.55 м.д. (2H). Синглет при 7.28 м.д. (4H) относится к ароматическим протонам 2,6- i -Pr $_2$ -4-Dem-C $_6$ H $_2$ -заместителей. Также в спектре присутствуют сигналы DME (при 3.28 и 3.44 м.д.).

Взаимодействие [(Dem-Bian)CuCl] с n -BuLi (схема 3) сопровождается изменением цвета реакционной смеси с синего на темно-коричневый. При этом образуется студнеобразный коричневый осадок. При замене толуола на ДМЭ часть осадка растворилась. Оставшийся осадок отделили фильтрованием. Кристаллизацией из полу-

ченного раствора выделили 1D-координационный полимер [(Dem-Bian)Li₂(DME)₂]_n (III) в виде темно-коричневых кристаллов с выходом 39%. Продукт III охарактеризован ИК-спектроскопией и элементным анализом. В ИК-спектре соединения III отсутствует полоса валентных колебаний связи C=O в диэтилмалонатном заместителе, наблюдаемая, например, в [(Dem-

Bian)CuCl] (1731 см⁻¹) [38]. Колебания C=N связей в ИК-спектре соединения III представлены интенсивной полосой при 1649 см⁻¹, что соответствует нейтральному состоянию лиганда. Низкая растворимость продукта III в органических растворителях не позволила получить для него информативный спектр ЯМР ¹H.

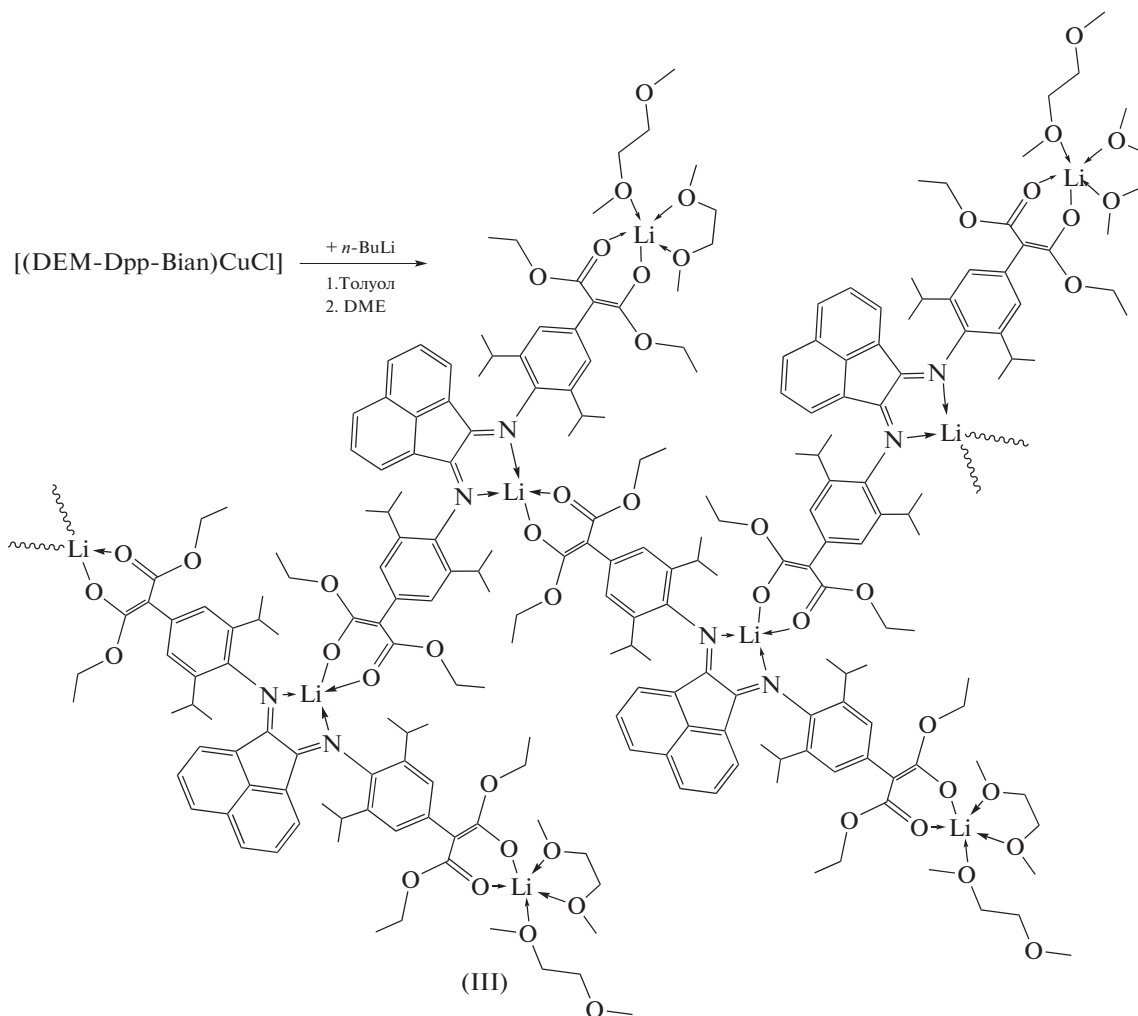


Схема 3.

Строение соединения III установлено методом РСА (рис. 4). Комплекс III представляет собой зигзагообразный одномерный координационный полимер. В мономерном звене лиганд Dem-Bian соединен с двумя ионами лития Li(1) и Li(2) атомами кислорода малонатных групп. Цепочки полимера образуются за счет дополнительной координации Dem-Bian дииминовым фрагментом на атоме Li(1) соседнего полимерного звена. Ион Li(1) находится в тетрагональном координационном окружении. Ион лития Li(2) связан со второй малонатной группой Dem-Bian и дополнительно с тремя атомами кислорода двух концевых моле-

кул ДМЭ. Таким образом, ответвлений полимерной цепи через атомы Li(2) не происходит. Координационное число катиона Li(2) равно пяти, а его координационная сфера имеет конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды. Длины связей в дииминовом фрагменте (C(1)–C(2) 1.527(6) Å, N(1)–C(1) 1.261(6) Å, N(2)–C(2) 1.291(6) Å) свидетельствуют о нейтральной форме лиганда. В пустотах кристаллической ячейки соединения III содержится свободный 1,2-диметоксизетан, одна молекула которого приходится на два мономерных звена.

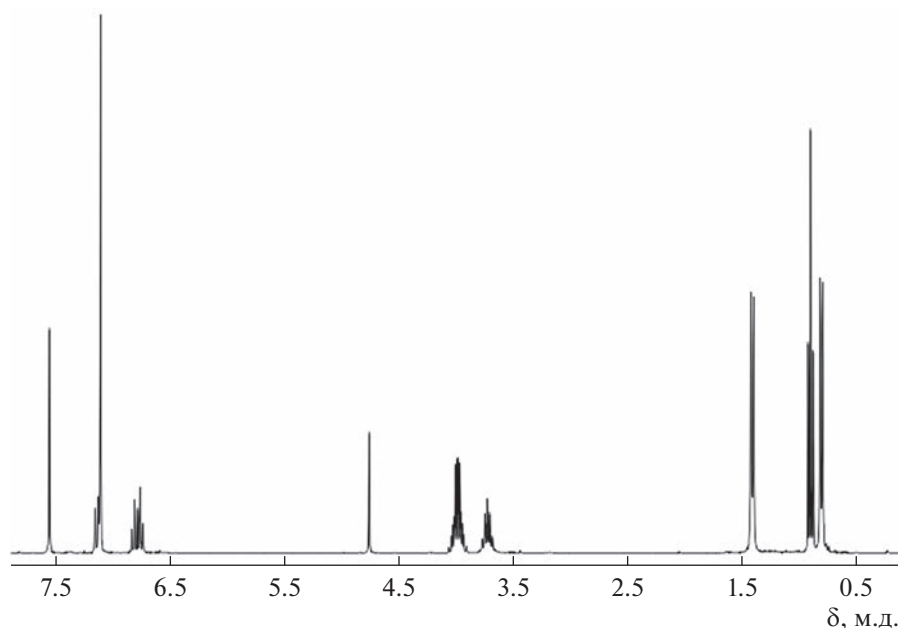


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H соединения I (300 МГц, C_6D_6 , 300 К).

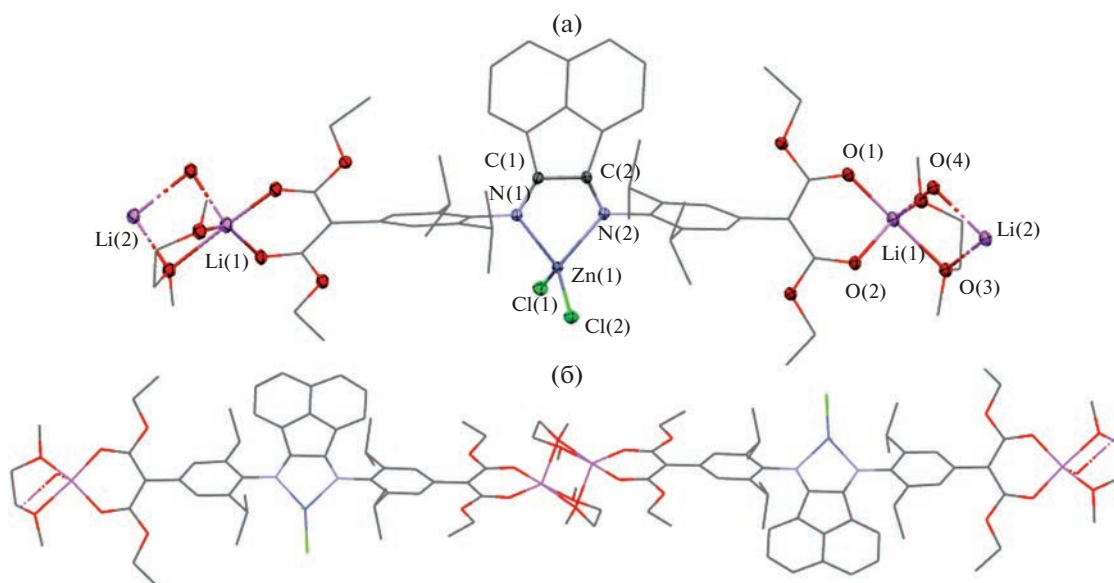


Рис. 2. Структура соединения II: мономерное звено (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды ключевых атомов 30% вероятности, атомы Li(2) представлены от соседнего мономерного звена) (а); фрагмент полимерной цепочки (б).

Термическую стабильность полученных координационных полимеров II и III исследовали с помощью термогравиметрического анализа (рис. 5 и 6). Соединение II устойчиво до 140°C . Выше этой температуры происходит разрушение координационного полимера из-за потери координи-

рованных молекул ДМЭ. Потеря массы составляет 16% (максимальная скорость при 160°C), что соответствует удалению двух молекул ДМЭ. Следующие стадии потери массы соответствуют деструкции фрагмента $[(\text{Dem-BianZnCl}_2)]$. У соединения III на первой стадии ($40\text{--}85^\circ\text{C}$) происходит

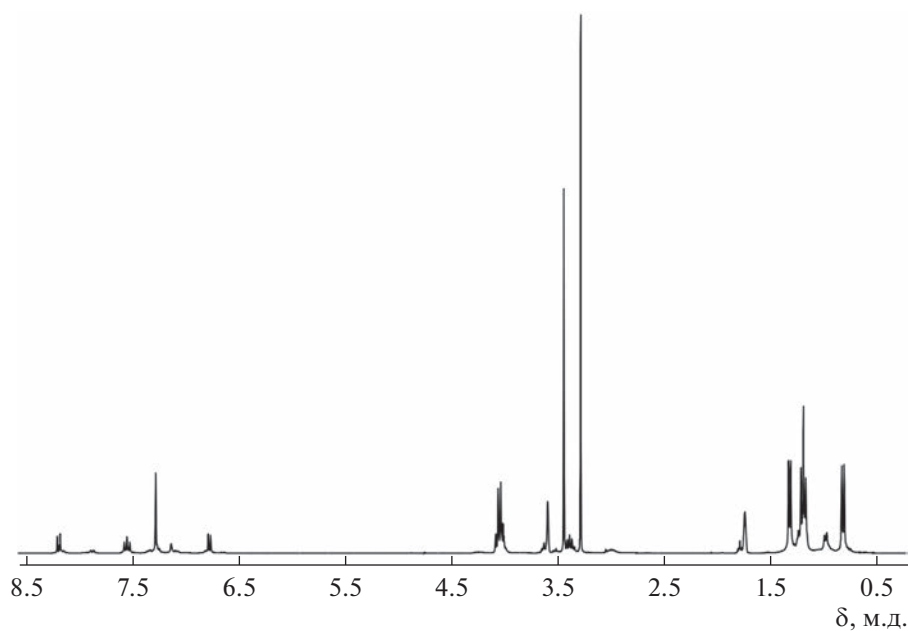


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H соединения II (300 МГц, ТГФ- d_8 , 300 К).

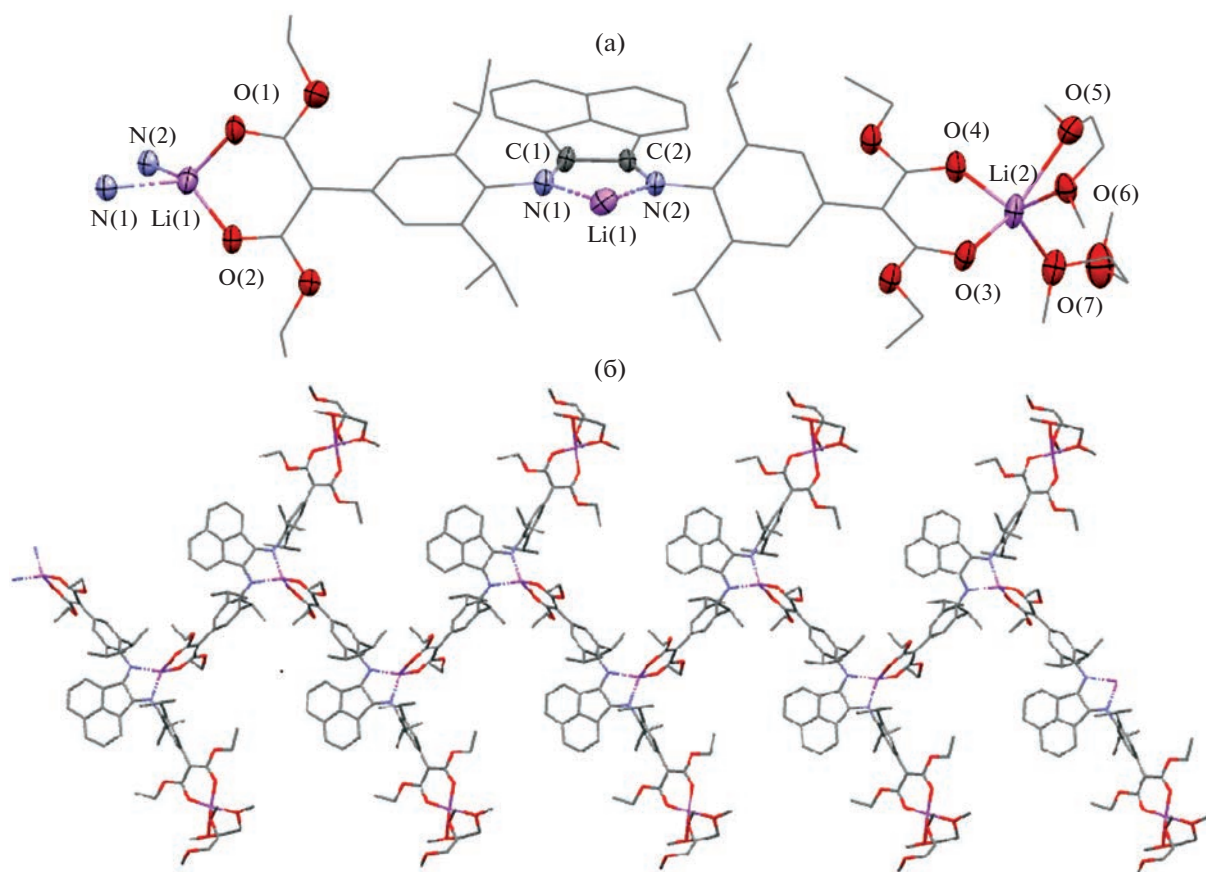


Рис. 4. Структура соединения III: мономерное звено (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды ключевых атомов 30% вероятности, Li(1) на атомах N(1) и N(2) диминового фрагмента Dem-Biap лиганда в центре показан от соседнего мономерного звена) (а); фрагмент полимерной цепочки (б).

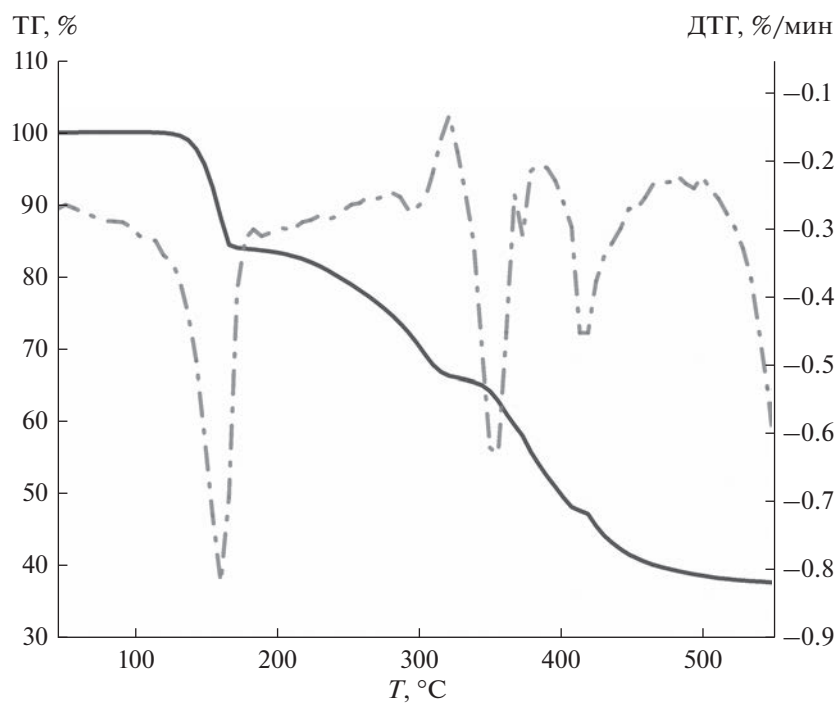


Рис. 5. Кривые ТГ и ДТГ комплекса II.

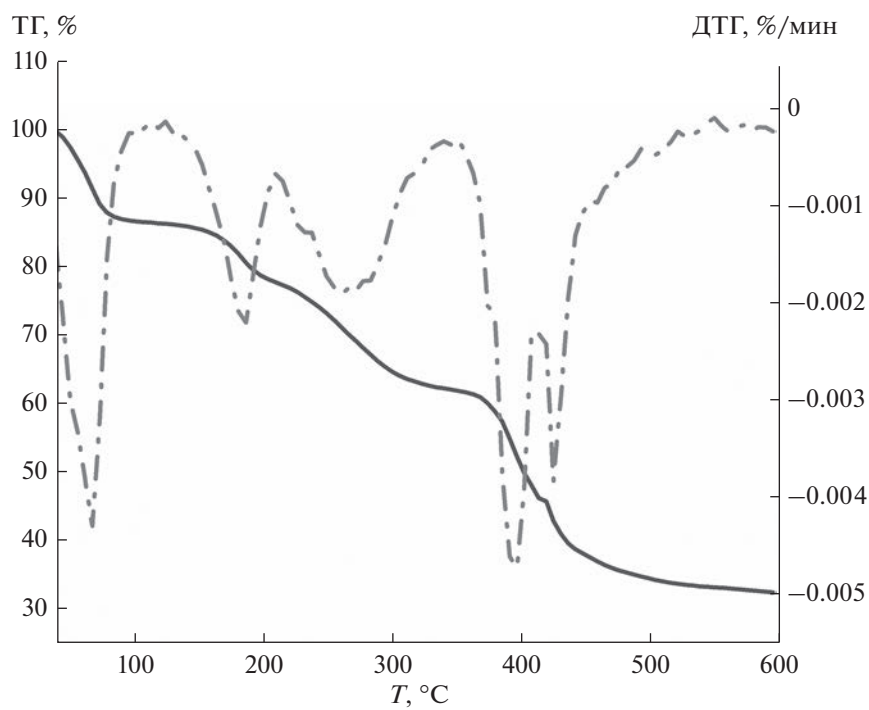


Рис. 6. Кривые ТГ и ДТГ комплекса III.

удаление сольватной молекулы диметоксиэтана, а также молекулы ДМЭ, связанной с ионом лития одним атомом кислорода (потеря массы 12%). На следующей стадии (150–210°C) происходит отрыв последней молекулы ДМЭ, потеря массы составляет 9%. При $T > 210^\circ\text{C}$ происходит разложение фрагмента [(Dem-BianLi₂(DME))].

Таким образом, получены и охарактеризованы два новых литиевых металл-органических координационных полимера с 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтен-овым лигандом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bernauer J., Pölker J., von Wangelin A.J. // Chem. Cat. Chem. 2022. V. 14. № 1. Art. e202101182.
- Marreiros J., Diaz-Couce M., Ferreira M.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 274.
- Beltrani M., Carfagna C., Milani B. et al. // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 358. № 20. P. 3244.
- Москалев М.В., Скатова А.А., Чудакова В.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 12. С. 2830 (Moskalev M.V., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 12. P. 2830).
- Moskalev M.V., Yakub A.M., Morozov A.G. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015. № 26. P. 5781.
- Rumble S.L., Page M.J., Field L.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 2012. № 13. P. 2226.
- Li L., Lopes P.S., Rosa V. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 17. P. 5144.
- Fedushkin I.L., Moskalev M.V., Lukoyanov A.N. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 36. P. 11264.
- Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 1. P. 255.
- Viganò M., Ragaini F., Buonomenna M.G. et al. // ChemCatChem. 2010. V. 2. № 9. P. 1150.
- Alonso J.C., Neves P., Pires da Silva M.J. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. № 23. P. 5548.
- Gottmukkala A.L., Teichert J.F., Heijnen D. et al. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. № 9. P. 3498.
- de Fremont P., Clavier H., Rosa V. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. № 8. P. 2241.
- Yu X., Zhu F., Bu D. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 25. P. 15321.
- Sandl S., Maier T.M., van Leest N.P. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 8. P. 7596.
- Soshnikov I.E., Bryliakov K.P., Antonov A.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 7974.
- Wang F., Tanaka R., Li Q. et al. // Organometallics. 2018. V. 37. № 9. P. 1358.
- Liu Z.W.Q., Solan G.A., Sun W.-H. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 68.
- Guo L., Liu W., Chen C. // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. № 12. P. 2487.
- Small B.L., Rios R., Fernandez E.R. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. № 24. P. 6723.
- Popeney C.S., Guan Z. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 9. P. 4091.
- Miyamura Y., Kinbara K., Yamamoto Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 10. P. 3292.
- Romain C., Rosa V., Fliedel C. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 12. P. 3377.
- Liu J., Li Y., Li Y. et al. // J. Appl. Pol. Sci. 2008. V. 109. № 2. P. 700.
- Wang F., Chen C. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 19. P. 2354.
- Brown L.A., Wekesa F.S., Unruh D.K. et al. // J. Pol. Sci. A. 2017. V. 55. № 17. P. 2824.
- Kazarina O.V., Gourlaouen C., Karmazin L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 39. P. 13800.
- Морозов А.Г., Маркелова Е.С., Федюшкин И.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 899 (Morozov A.G., Markelova E.S., Fedyushkin I.L. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 1. № 6. P. 1044).
- Fedushkin I.L., Morozov A.G., Chudakova V.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 33. P. 4995.
- Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3238.
- Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3238.
- Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Cherkasov A.V. et al. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 2297.
- Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Rumyantsev R.V. et al. // Mend. Commun. 2022. V. 32. P. 780.
- Bazyakina N.L., Makarov V.M., Moskalev M.V. et al. // Mend. Commun. 2022. V. 32. P. 759.
- Su J., Yuan S., Li J. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 622.
- Bigdeli F., Lollar C.T., Morsali A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 4652.
- Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
- Su J., Yuan S., Li J. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 622.
- Li B., Zhao Y.M., Kirchon A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 6822.
- Соколов В.Г., Москалев М.В., Концева Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 1. С. 125 (Sokolov V.G., Moskalev M.V., Koptseva T.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 69. № 1. P. 125).

41. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 2. С. 81 (*Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 89).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020025>
42. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Бабешкин К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 11. С. 2130 (*Bazhina E.S., Shmelev M.A., Babeshkin K.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 11. P. 2130).
43. Блинов Д.О., Зорина-Тихонова Е.Н., Воронина Ю.Л. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 8. С. 483 (*Blinov D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina Yu.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 8. P. 487).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422080012>
44. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
45. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.40.67a – Software Package. Rigaku OD, 2019.
46. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
50. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
51. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
52. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
53. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction. CrysAlisPro 1.171.40.67a – Software Package. Rigaku OD, 2019.

УДК 546.73:539.26

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С АБНОРМАЛЬНО КООРДИНИРОВАННЫМ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

© 2023 г. П. А. Петров^{1, *}, С. А. Николаевский^{2, **}, Д. С. Ямбулатов², Т. С. Сухих¹,
А. А. Старикова³, М. А. Кискин², М. Н. Соколов¹, И. Л. Еременко²

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

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

³Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

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

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

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

При взаимодействии пивалата кобальта $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ и генерированного *in situ* N-гетероциклического карбена IPrPh (1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-фенилимидазол-4-илиден) выделены разнолигандные комплексы $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ (I), $[\text{Co}_2(\text{Piv})_{2.8}(\text{O}^t\text{Bu})_{1.2}(\text{IPrPh})_2]$ (II) и $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ (III). Структуры II · C_6H_{14} и III установлены методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2216724 и 2216725 соответственно). Обменные спин-спиновые взаимодействия между магнитными ионами Co^{2+} в полученных соединениях оценены посредством квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: кобальт, карбоксилаты, карбены, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X22600527, **EDN:** YJHFWF

В последнее время органические лиганды, принадлежащие к классу N-гетероциклических карбенов (ННС), превратились в мощный инструмент, позволяющий осуществлять синтез металло-органических соединений самых разнообразных структурных типов, обладающих прежде всего нетривиальными каталитическими свойствами [1, 2]. Именно эта особенность карбеновых комплексов определяет востребованность разработки новых удобных способов их получения. При этом следует заметить, что комплексы кобальта (в различных степенях окисления) с ННС изучены в значительно меньшей степени по сравнению с карбеновыми производными благородных металлов. Однако среди известных представителей этого типа соединений комплексы магнитоактивного кобальта характеризуются весьма нетривиальной геометрией и электронным строением [3–8]. Это приводит к высокой реакционной способности кобальтовых комплексов по отношению к малым молекулам [9, 10], а также появлению ряда различных полезных функциональных свойств [11–18]. Добавим, что аддукты иминов кобальта(II) с N-гетероциклическими карбенами обладают свойствами молекулярных магнитов (single molecule magnets, SMM) и демонстрируют одни из наибольших на

сегодняшний день значений барьеров перемагничивания среди комплексов 3d-металлов [19].

Особенностью N-гетероциклических карбенов имидазолинового ряда является возможность координации к иону-комплексобразователю двумя способами — по нормальному (через атом C(2)) и абнормальному (через атом C(4)) типу (схема 1а, 1б). Абнормально координированные карбены рассматриваются как более сильные σ-доноры, что потенциально может существенно влиять на магнитные свойства их комплексов. Координация производных имидазола исключительно по абнормальному типу может быть осуществлена при введении арильного заместителя в положение 2 гетероцикла [20]. Карбен с фенильным заместителем (**IPrPh**) не был получен в индивидуальном виде, тогда как карбен с бифенильным заместителем (**IPrBp**) был выделен и охарактеризован методом РСА [21] (схема 1).

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по разработке синтетических подходов к гомо- и гетерометаллическим карбоксилатным комплексам с N-гетероциклическими карбенами [22–24] и посвящена поиску методов получения аддуктов пивалата кобальта(II) с абнормально координированным N-гетероцикли-

ческим карбеном IPrPh. Электронное строение, геометрические характеристики и магнитные свой-

ства полученных комплексов изучены посредством квантово-химического моделирования.

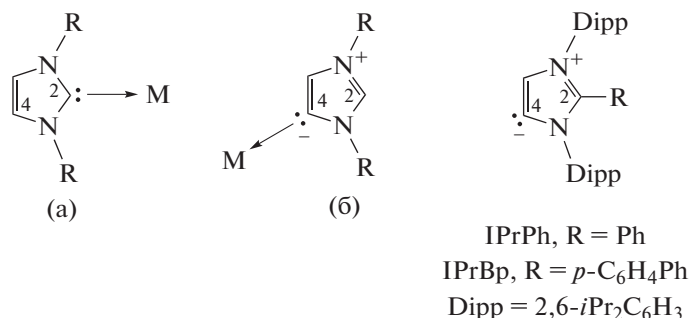


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [25]. Пролиганд IPrPh · HI получали по литературной методике [20]. ИК-спектры в таблетках KBr записывали на приборе SCIMITAR FTS 2000. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез [Co₂(Piv)₄(IPrPh)₂] (I). Смесь [Co(Piv)₂]_n (95 мг, 0.364 ммоль), IPrPh · HI (216 мг, 0.364 ммоль) и KN(SiMe₃)₂ (75 мг, 0.357 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом ~20 мл ТГФ. После самопроизвольного отогревания смеси от –196°C до комнатной температуры полученный синий раствор нагревали при 60°C в течение 18 ч, после чего охлаждали и упаривали досуха. Твердый остаток экстрагировали 15 мл гексана, синий экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в вакуумированную Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образовались темно-синие кристаллы I · C₆H₁₄. (Стандартная методика кристаллизации в Г-образной ампуле детально описана в [26] и наглядно проиллюстрирована в дополнительном материале к ней.) Выход 90 мг (34%).

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3086 сл, 2963 с, 2929 ср, 2870 ср, 1606 с, 1574 с, 1481 ср, 1469 ср, 1418 ср, 1356 ср, 1223 ср, 1133 ср, 1058 сл, 915 ср, 891 ср, 837 ср, 778 ср., 760 ср, 718 сл, 691 ср, 609 ср.

Найдено, %: C 70.85; H 8.00; N 3.65.

Для C₈₆H₁₁₆N₄O₈Co₂

вычислено, %: C 71.15; H 8.05; N 3.86.

Синтез [Co₂(Piv)_{2.8}(O'Bu)_{1.2}(IPrPh)₂] (II). Смесь [Co(Piv)₂]_n (132 мг, 0.505 ммоль), IPrPh · HI (302 мг, 0.509 ммоль) и KO'Bu (62 мг, 0.521 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом ~20 мл ТГФ. После самопроизвольного отогревания смеси от –196°C до комнатной температуры полученный синий раствор нагревали при 60°C в течение 18 ч, после чего охлаждали и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл гексана, синий экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образовались темно-синие кристаллы II · C₆H₁₄, пригодные для PCA. Выход 120 мг (32%).

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3083 ср, 2964 с, 2929 ср, 2871 ср, 1610 с, 1597 с, 1574 с, 1492 ср, 1480 ср, 1469 ср, 1417 ср, 1395 ср, 1354 ср, 1255 сл, 1221 ср, 1104 ср, 1059 сл, 935 ср, 887 ср, 803 ср, 778 ср, 761 ср, 717 сл, 692 ср, 608 ср, 554 сл.

Найдено, %: C 72.85; H 8.50; N 3.55.

Для C_{90.8}H₁₃₀N₄O_{6.8}Co₂

вычислено, %: C 72.50; H 8.71; N 3.72.

Синтез [Co₃(μ₃-O)(Piv)₄(IPrPh)₂] (III). Смесь [Co(Piv)₂]_n (88 мг, 0.337 ммоль), IPrPh · HI (200 мг, 0.337 ммоль) и KN (15 мг, 0.374 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом ~15 мл Et₂O. После самопроизвольного отогревания смеси перемешивали полученную суспензию при комнатной температуре в течение 7 сут до прекращения выделения газа. Раствор фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образо-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур II · C₆H₁₄ и III

Параметр	Значение	
	II · C ₆ H ₁₄	III
Брутто-формула	C _{90.8} H ₁₃₀ N ₄ O _{6.8} Co ₂	C ₈₆ H ₁₁₆ N ₄ O ₉ Co ₃
<i>M</i>	1504.24	1526.61
Сингония, пр. группа	Моноклинная, <i>Pn</i>	Ромбическая, <i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	12.6011(10)	24.3085(13)
<i>b</i> , Å	18.9011(13)	15.0124(10)
<i>c</i> , Å	19.0367(17)	23.4046(16)
α, град	90	90
β, град	101.764(3)	90
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	4438.8(6)	8541.0(9)
<i>Z</i>	2	4
μ, мм ⁻¹	0.426	0.630
<i>F</i> (000)	1622	3252
Размер кристалла, мм	0.19 × 0.11 × 0.09	0.16 × 0.12 × 0.12
Область сбора данных 2θ, град	3.568–54.206	4.312–49.424
Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число измеренных, независимых и наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) отражений	34926, 16304, 13259	76367, 14547, 12634
<i>R</i> _{int}	0.0251	0.0656
Число уточняемых параметров	1022	964
Число ограничений	55	25
GOOF	1.021	1.040
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0382, 0.0900	0.0409, 0.0943
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.0520, 0.0975	0.0514, 0.1002
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.34/–0.28	0.32/–0.50

вались темно-синие кристаллы III, пригодные для PCA. Выход 45 мг (26%).

ИК-спектр (КВ; ν, см⁻¹): 2964 с, 2929 ср, 2870 ср, 1560 с, 1481 ср, 1465 ср, 1459 ср, 1414 ср, 1400 ср, 1356 ср, 1222 ср, 1059 сл, 887 сл, 803 сл, 780 сл, 761 сл, 720 сл, 695 сл, 608 ср, 597 сл.

Найдено, %: C 67.45; H 7.35; N 3.70.

Для C₈₆H₁₁₆N₄OCo₃

вычислено, %: C 67.66; H 7.66; N 3.67.

PCA. Все монокристалльные структурные исследования II · C₆H₁₄ и III проведены по стандарт-

ной методике на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником IμS 3.0 (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, фокусирующие зеркала Монтея). Интенсивности отражений измерены методом ω-сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных проведена с помощью пакета программ Apex3 [27]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [28] и уточнены с использованием программы SHELXL [29] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [30]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные $\text{II} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2216724, 2216725 соответственно) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Квантово-химические расчеты. Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [31] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [32] и базисного набора Def2-SVP. Учет дисперсионных взаимодействий выполняли с применением эмпирической поправки D3BJ [33], использование которой позволяет корректно воспроизводить геометрические параметры, полученные в результате РСА [34, 35]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Вычисление параметров обменного спин-спинового взаимодействия (J , см^{-1}) осуществляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS) [36] с исполь-

зованием метода обобщенной проекции спина, предложенного Ямагучи [37]. Графические изображения оптимизированных молекулярных структур созданы при помощи программы ChemCraft [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения комплексов пивалата кобальта $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ с N-гетероциклическим карбеном IPrPh использованы три подхода, основанные на взаимодействии его предшественника $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ с основаниями $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, KO^tBu и KH , так как целевой карбен имеет ограниченную устойчивость. В первом случае кристаллизация продукта реакции из гексана привела к выделению кристаллов комплекса состава $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ ($\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$). Однако качество выделенных монокристаллов оказалось крайне невысоким и позволило нам установить лишь структурную модель. Предпринятые попытки получить качественные монокристаллы из других растворителей были безуспешными. Файл кристаллографической информации, содержащий структурную модель $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, депонирован в КБСД как частное сообщение под номером 2216723 и не ассоциирован с данной статьей.

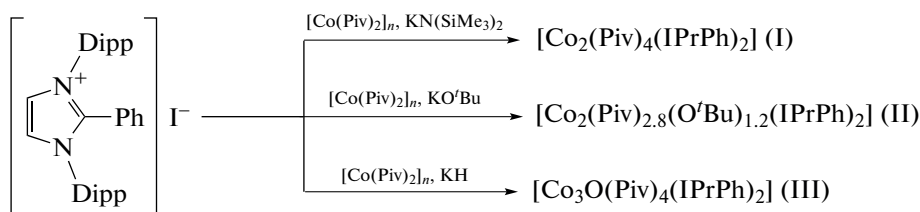


Схема 2.

По реакции $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ и *трет*-бутилата калия был выделен комплекс $[\text{Co}_2(\text{Piv})_{2.8}(\text{O}^t\text{Bu})_{1.2}(\text{IPrPh})_2]$ (II), содержащий разные анионные лиганды. Молекула комплекса II представляет собой centrosymmetric димер, в структуре которого две мостиковые позиции занимают пивалат- и *трет*-бутилат-анионы, находящиеся в соотношении 2 : 3 (рис. 1). Координационную сферу атомов Co дополняют концевые K^+ -координированные пивалат-анионы и молекулы карбена IPrPh. В структуре $\text{II} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ также присутствуют водородные связи между SH -группами карбеновых лигандов и свободными атомами O концевых пивалат-анионов ($\text{C}(21) \cdots \text{O}(6)$ 3.156(7) Å, $\angle \text{C}(21)\text{H}(21)\text{O}(6)$ 171.4°; $\text{C}(54) \cdots \text{O}(2)$ 3.217(8) Å, $\angle \text{C}(54)\text{H}(54)\text{O}(2)$ 173.3°). Расстояние $\text{Co} \cdots \text{Co}$ составляет 3.223(3) Å.

При взаимодействии $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ и гидроксида калия выделен трехъядерный комплекс $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ (III). В его структуре три атома кобальта соединены μ_3 -мостиковым атомом O, а также тремя мостиковыми пивалат-анионами, попарно связывающими атомы кобальта (рис. 2). Атомы Co(1) и Co(2) дополнительно координированы карбеновыми лигандами, тогда как атом Co(3) — четвертым пивалат-анионом. Расстояния $\text{Co}-\text{O}$ во фрагменте с концевым пивалат-анионом ($\text{Co}(3)-\text{O}(7)$ 1.951(4), $\text{Co}(3)-\text{O}(8)$ 2.721(5) Å), а также длины связей $\text{C}-\text{O}$ (1.286(7) и 1.238(7) Å) вряд ли позволяют рассматривать его координированным по хелатному типу. С этим заключением согласуются результаты DFT-расчетов, которые привели к модели с аналогичной альтернативой связей $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ (рис. 3). Расстояния $\text{Co}-\text{C}$ в комплексе III (2.007(5) и 2.014(5) Å) несколько меньше таковых в комплексе II, но

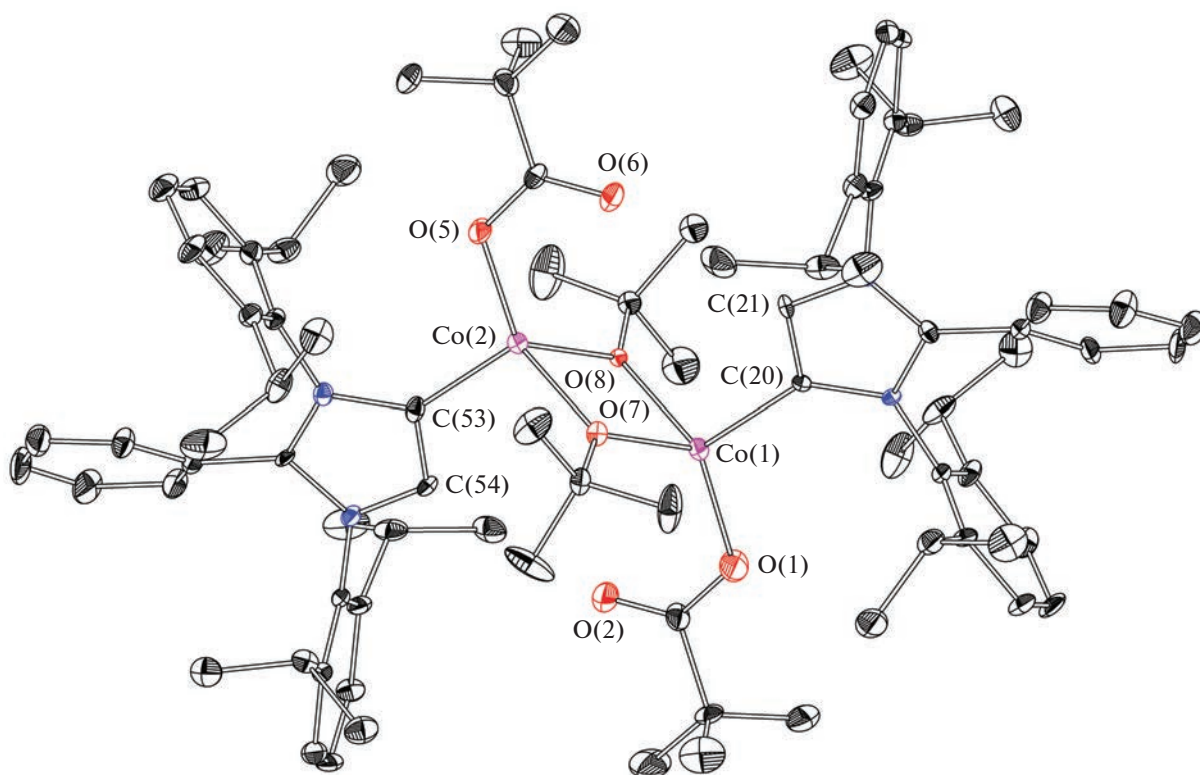


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса II. Изображены тепловые эллипсоиды с 20%-ной вероятностью, мостиковые пивалат-анионы и атомы водорода не показаны.

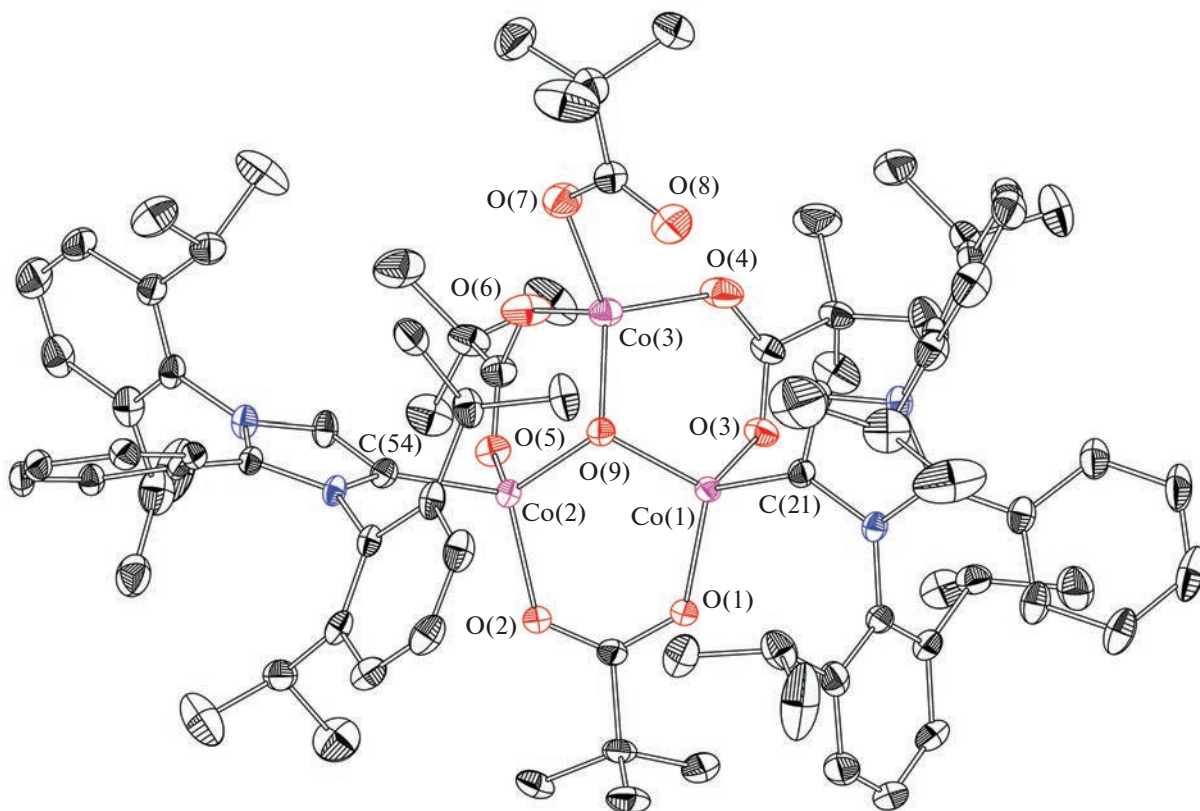


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса III. Изображены тепловые эллипсоиды с 30%-ной вероятностью, атомы H не показаны.

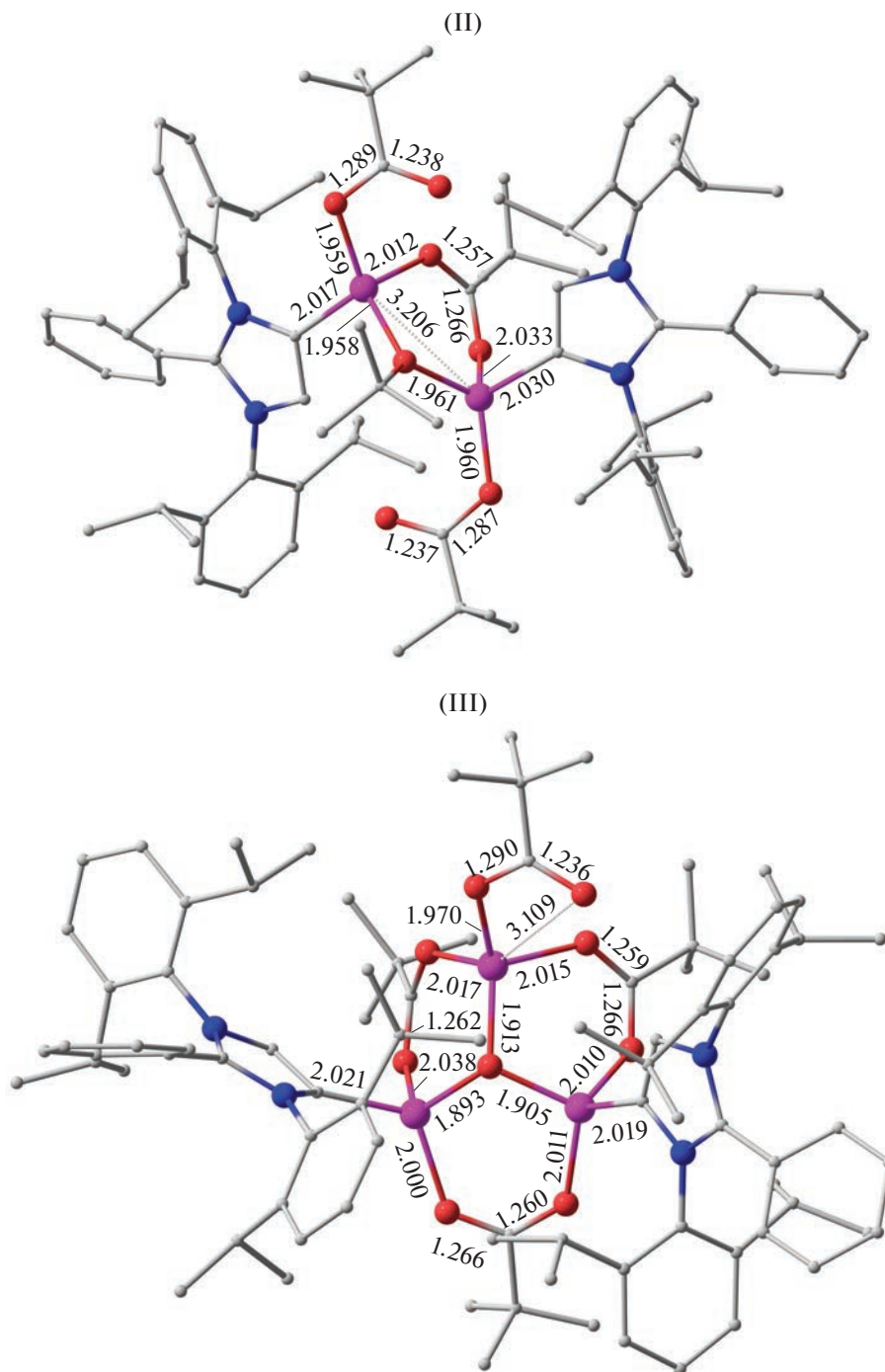


Рис. 3. Оптимизированные геометрии комплексов II и III, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP + D3BJ. Атомы водорода не показаны, длины связей даны в Å.

близки к длинам связей для других координационных соединений Co с абnormally координированными карбенами [39]. Сумма углов при шапочном атоме кислорода O(9) равна 328.9°. Расстояния до шапочного атома O в фрагменте Co₃O изменяются в пределах 1.864(3)–1.905(4) Å, причем наименьшие

длины связей соответствуют атомам кобальта с координированным карбеновым лигандом. В структуре III также присутствует слабая водородная связь между СН-группой одного из карбеновых лигандов и свободным атомом O концевой пивалат-аниона (C(22)⋯O(8) 3.413(7) Å, ∠C(22)H(22)O(8) 173.1°).

Таблица 2. Спин (S), полная энергия (E), значение ператора квадрата спина (S^2) в комплексах II и III, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP + D3BJ

Комплекс	S	E , ат. ед.	S^2
II	3	–6817.156449	12.012
II BS	0	–6817.156917	2.999
III	9/2	–8388.343681	24.769
III BS1	3/2	–8388.346291	6.720
III BS2	3/2	–8388.347142	6.708

Согласно результатам квантово-химических расчетов (табл. 2, рис. 3), в рассмотренных комплексах II и III ионы Co^{2+} находятся в высоко-спиновом состоянии, о чем свидетельствуют значения спиновой плотности на металлоцентрах ($q_s^M \approx 2.8$). Геометрия биядерного фрагмента и расстояние $\text{Co} \cdots \text{Co}$ в комплексе II, составляющее 3.21 Å, способствуют возникновению слабого антиферромагнитного связывания спинов неспаренных электронов ионов кобальта(II) ($J = -11 \text{ см}^{-1}$). Переход к соединению III сопровождается усилением обмена ($J_1 = -52 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -32 \text{ см}^{-1}$) между ионами Co^{2+} . При этом его антиферромагнитный характер, возможно, определяется как наличием мостиковых групп с высокой делокализацией электронной плотности в мостиковых фрагментах $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ и $\text{Co}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Co}$, так и отсутствием серьезного спин-орбитального вклада.

Таким образом, нами найдены новые подходы к синтезу разнолигандных комплексов кобальта с аномальным N-гетероциклическим карбеном, состав которых определяется методом эффективной генерации карбена *in situ*. Кроме того, использование метода DFT для моделирования магнитных свойств синтезированных соединений позволило выявить антиферромагнитные каналы спин-спиновой обмена между парамагнитными ионами кобальта(II).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00436-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools / Ed. Diez-Gonzalez S. Croydon (UK): The Royal Society of Chemistry, 2016.

2. Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. // *Nature*. 2014. V. 510. P. 485.
3. Wang D., Leng X., Ye S., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 7731.
4. Sinha N., Pfund B., Wegeberg C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 9859.
5. Smith J.M., Long J.R. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 11223.
6. Zolnhofer E.M., Käß M., Khusniyarov M.M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 15072.
7. Massard A., Braunstein P., Danopoulos A.A. et al. // *Organometallics*. 2015. V. 34. P. 2429.
8. Bellan E.V., Poddelsky A.I., Protasenko N.A. et al. // *ChemistrySelect*. 2016. V. 1. P. 2988.
9. Hu X., Castro-Rodriguez I., Meyer K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 13464.
10. Gao Y., Li G., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2239.
11. Tokmic K., Markus C.R., Zhu L., Fout A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 11907.
12. Wang D., Lai Y., Wang P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 12847.
13. Mo Z., Xiao J., Gao Y., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 17414.
14. Liu Y., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 1798.
15. Yu R.P., Darmon J.M., Milsman C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 13168.
16. Harris C.F., Bayless M.B., van Leest N.P. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 12421.
17. Deng L., Bill E., Wieghardt K., Holm R.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 11213.
18. Tokmic K., Greer R.B., Zhu L., Fout A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 14844.
19. Yao X.-N., Du J.-Z., Zhang Y.-Q. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 37.
20. Ghadwal R.S., Reichmann S.O., Herbst-Irmer R. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 4247.
21. Rottschäfer D., Glodde T., Neumann B. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 2027.
22. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 508. P. 119643.
23. Yambulatov D.S., Petrov P.A., Nelyubina Y.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 293.
24. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 624.
25. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. N.Y.: Wiley, 1972.
26. Petrov P.A., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Konchenko S.N. // *Polyhedron*. 2017. V. 129. P. 60.
27. Apex3 software suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
28. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
29. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.

30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
32. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2155.
33. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
34. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 875.
35. Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 205.
36. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5737.
37. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. P. 343.
38. Chemcraft. Version 1.8. 2014. <http://www.chemcraft-prog.com>
39. Ghadwal R.S., Lamm J.-H., Rottschäfer D. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 7664.

УДК 546.47

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Zn(II) НА ОСНОВЕ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,2':6',4"-ТЕРПИРИДИНА И ТЕРЕФТАЛАТОВ

© 2023 г. А. С. Загузин^{1,2}, Г. Махмуди^{3,4}, Ф. И. Зубков⁵, М. А. Бондаренко^{1,2}, Д. А. Жеребцов²,
К. С. Вальчук⁵, П. А. Абрамов¹, В. П. Федин¹, С. А. Адонин^{1,2, *}

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

² Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

³ Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

⁴ Департамент химии Университета Мераге, Иран

⁵ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.10.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Координационные полимеры Zn(II) на основе 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина, терефталата (Bdc) и 2-иодтерефталата (2-I-Bdc) — {[Zn₃(FurTerPy)₂(Bdc)₆]} (I), {[Zn(FurTerPy)(2-I-Bdc)]} (II) и {[Zn(PyrrTerPy)₂(Bdc)]} (III) — получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: цинк, координационные полимеры, карбоксилаты, N-донорные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X23700251, **EDN:** TVTVGC

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF) представляют собой обширный класс соединений [1–9], которые находят применение в разнообразных областях, в том числе в катализе [10–12], разделении газов [13–15] и иных субстратов [13, 16], разработке сенсоров [17] и др. В последнее время особый интерес вызывают МОКП, содержащие лиганды, способные образовывать “нетрадиционные” нековалентные взаимодействия — галогенную (ГС) [18–21], халькогенную [22], пниктогенную [23] связи, дающие дополнительные возможности для “тонкой настройки” целого ряда свойств, в особенности селективности сорбционных и сенсорных. На данный момент число таких работ сравнительно невелико [24, 25], однако оно неуклонно и быстро растет.

Ранее нами было показано, что, используя в качестве линкерных лигандов 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4"-терпиридин и производные терефталевой кислоты (Bdc), могут быть получены комплексы Zn(II) различного состава и строения [26]: в случае Bdc образуется двухмерный, а в случае 2-I-Bdc — трехмерный координационные полимеры; последний может быть использован для селективной сорбции ряда субстратов.

В продолжение настоящей работы нами были получены комплексы на основе иных 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина, а именно содержащие фурановый (FurTerPy) и пиррольный (PyrrTerPy) заместители соответственно — {[Zn₃(FurTerPy)₂(Bdc)₆]} (I), {[Zn(FurTerPy)(2-I-Bdc)]} (II) и {[Zn(PyrrTerPy)₂(Bdc)]} (III). Строение I–III установлено методом рентгеновского анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников, FurTerPy и PyrrTerPy — согласно литературным методикам [27, 28], 2-иодтерефталевую кислоту — из 2-аминотерефталевой кислоты согласно методике [29].

Синтез комплекса I. 45 мг (0.15 ммоль) Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 38 мг (0.23 ммоль) терефталевой кислоты (H₂Bdc), 45 мг (0.15 ммоль) FurTerPy и 7 мл ДМФА помещали в ампулу, которую запаивали, подвергали ультразвуковой обработке (10 мин) и выдерживали при 120 °С в течение 48 ч с последующим медленным охлаждением. На стенках ампулы образуются бесцветные кристаллы I.

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{62}H_{38}N_6O_{14}Zn_3$	$C_{27}H_{16}N_3O_5I_{0.99}Zn$	$C_{46}H_{32}N_8O_4Zn$
<i>M</i>	1287.09	653.43	826.16
Сингония, пр. группа	Моноклинная, <i>C2/c</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i>	Моноклинная, <i>P2/n</i>
<i>a</i> , Å	34.4806(15)	14.5949(3)	15.0577(3)
<i>b</i> , Å	11.4593(5)	31.8902(7)	7.4638(2)
<i>c</i> , Å	14.2614(6)	15.1048(3)	17.9238(4)
β, град	112.359(1)	102.388(1)	106.942(1)
<i>V</i> , Å ³	5211.4(4)	6866.6(2)	1926.99(8)
<i>Z</i>	4	8	2
μ, мм ^{−1}	1.45	1.64	0.70
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.638, 0.746	0.519, 0.744	0.638, 0.746
Число рефлексов измеренных/независимых	53971/8689	44275/7027	24480/4993
<i>R</i> _{int}	0.040	0.032	0.037
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7842	5658	4408
Область сканирования по θ, град	31.5–1.9	26.4–1.9	28.7–1.6
(sin θ/λ) _{max} , Å ^{−1}	0.736	0.625	0.676
Диапазоны индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−50 ≤ <i>h</i> ≤ 50, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −39 ≤ <i>k</i> ≤ 39, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, −24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.026, 0.075	0.086, 0.280	0.036, 0.102
<i>S</i>	1.08	0.95	1.10
Остаточная электронная плотность (max/min), е Å ^{−3}	0.58/−0.49	1.33/−2.49	0.64/−0.28

Синтез комплекса II выполняли по методике, аналогичной для I, используя 0.15 ммоль (44 мг) 2-йодтерефталевой кислоты и 45 мг (0.15 ммоль) FurfTerPy. Образуются бесцветные кристаллы II.

Синтез комплекса III выполняли по методике, аналогичной для I, используя 0.15 ммоль (25 мг) терефталевой кислоты и 89 мг (0.3 ммоль) FurfTerPy. Образуются бесцветные кристаллы III.

РСА комплексов I–III установлено по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К с использованием MoK_α (λ = 0.71073 Å). Интенсивности отражений измерены методом ω- и φ-сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [30] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [31] в программе ShelXle [32]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Для структуры II с помощью SQUEEZE [33] была проведена оценка содержания молекул ДМФА в полостях каркаса. Согласно получен-

ным данным, на формульную единицу приходится 0.5 молекулы растворителя.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2211495 (I), 2211496 (II), 2211497 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы I–III были получены при проведении сольвентотермального синтеза, который является одним из традиционных в химии МОКП [1, 34–38]. К сожалению, во всех случаях нам не удалось определить условия, в которых I–III образовывались бы в виде однофазных образцов. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в твердых продуктах всегда присутствуют целевые фазы, однако они оказываются загрязненными неидентифицированными продуктами во всех случаях. Это не позволило нам определить выход в вышеописанных реакциях и провести ха-



Рис. 1. Строение трехъядерного фрагмента $\{Zn_3(Bdc)_6(FurTerPy)_2\}$. Здесь и далее Zn черный, O красный, C серый, N синий, атомы H опущены. Отображены только карбоксилатные группы Bdc-лигандов.

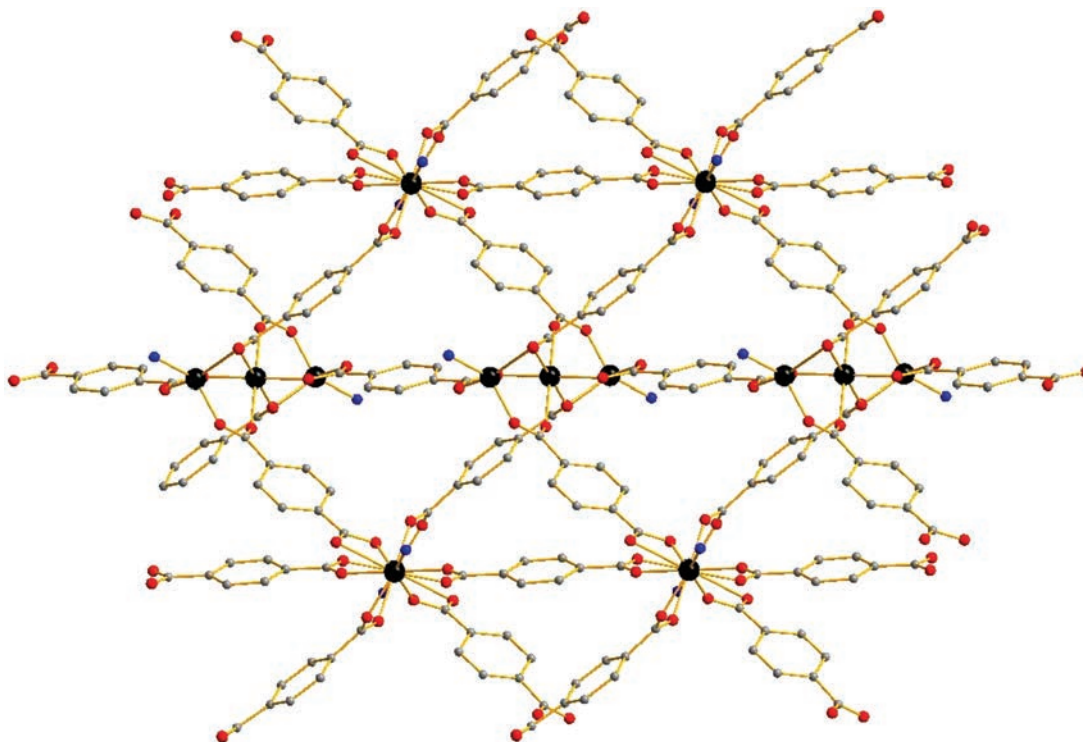


Рис. 2. Строение слоев I. Отображены только координированные атомы N FurTerPy-лигандов.

рактеризацию новых комплексов стандартными физико-химическими методами (элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА).

В структуре I присутствуют трехъядерные фрагменты $\{Zn_3(Bdc)_6(FurTerPy)_2\}$ (рис. 1). Вопреки нашим ожиданиям, лиганды FurTerPy проявляют монодентатную координацию ($Zn-N$ 2.031 Å). Координационное окружение центрального атома Zn — октаэдрическое, двух крайних — искаженное тетраэдрическое. Карбоксилатные группы терефталатов координируются по 1kO; 2kO'-мостиковому ($Zn-O$ 1.494–2.059 Å), а также по μ_2 -мостиковому типу ($Zn-O$ 2.049–2.119 Å). Bdc-лиганды связывают фрагменты $\{Zn_3(Bdc)_6(FurTerPy)_2\}$ в слой (рис. 2).

В соединении II атомы Zn не образуют полиядерные фрагменты. Структура является трех-

мерной (рис. 3) благодаря тому, что молекулы FurTerPy выступают в роли линкеров (в координации участвуют 4-N; $Zn-N$ 2.023–2.026 Å). Длины связей $Zn-O$ составляют 1.932–1.956 Å. В структуре наблюдается сильное частичное разупорядочение атомов I, а также ароматических колец 2-I-Bdc-лигандов. Следует отметить, что II изоструктурен родственному координационному МОКП $\{[Zn(ThioTerPy)(2-I-Bdc)]\}$, отличающемуся лишь гетероатомом в заместителе в положении 4 (тиофеновый вместо фуранового фрагмента). Комплекс $\{[Zn(ThioTerPy)(2-I-Bdc)]\}$ был описан нами ранее [26]; детальное описание особенностей его структуры полностью совпадает с опубликованным. Интересно, что $\{[Zn(ThioTerPy)(2-I-Bdc)]\}$, в отличие от II, был получен в виде однофазного образца.

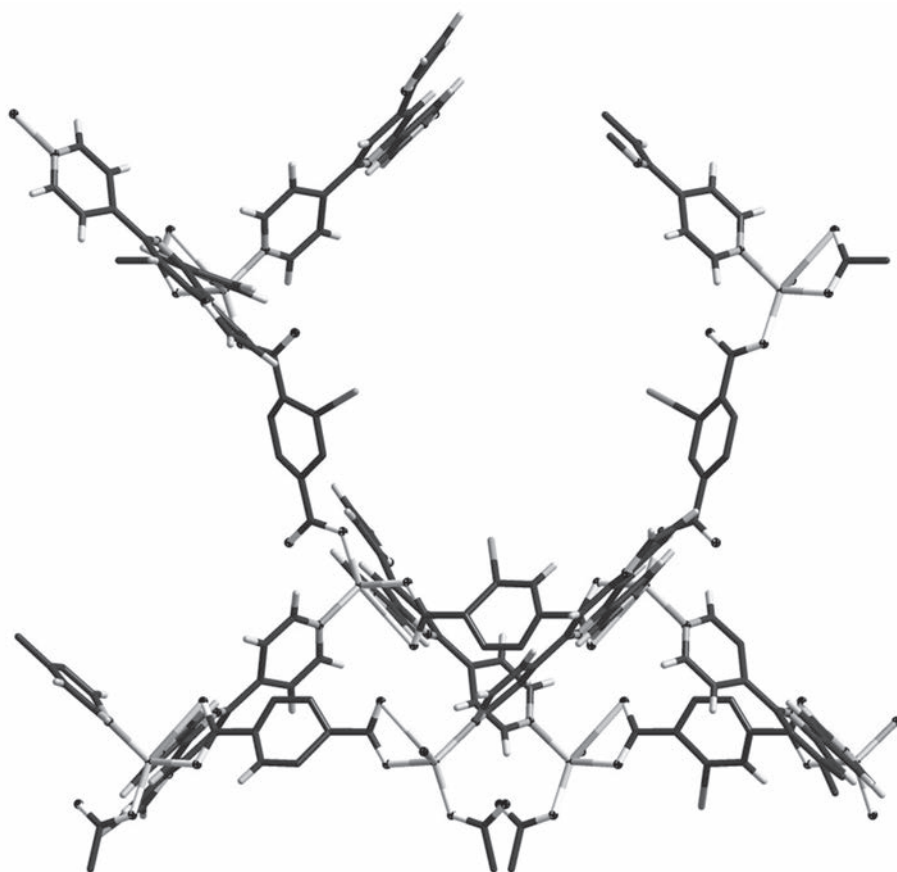


Рис. 3. Строение координационного полимера II.

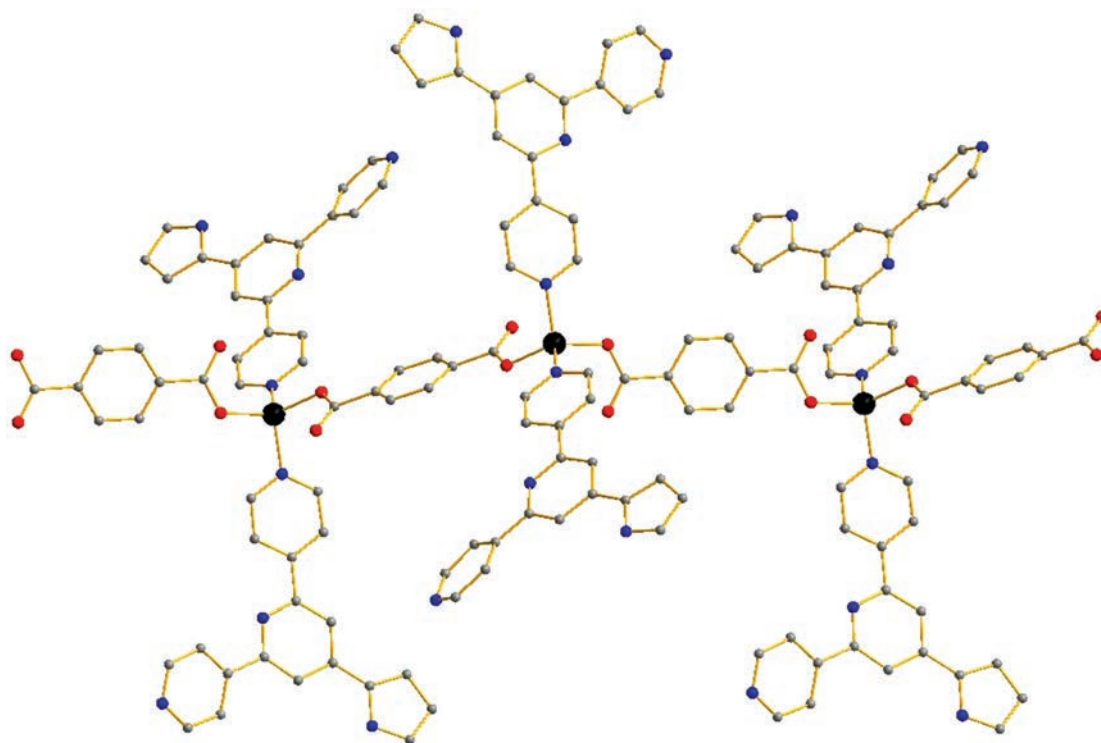


Рис. 4. Строение цепочек в структуре III.

Комплекс III представляет собой одномерный координационный полимер (рис. 4). По аналогии с I молекулы PyrgTerPy координированы монодентатно (по два лиганда на каждый атом Zn; $\text{Zn}-\text{N}$ 2.029 Å); терефталат-анионы соединяют фрагменты $\{\text{Zn}(\text{PyrgTerPy})_2\}$ в бесконечные цепочки ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.926 Å). Как и в II, атомы Zn находятся в тетраэдрическом окружении.

Таким образом, можно отметить, что лиганды семейства 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина имеют потенциал в качестве линкеров для синтеза МОКП, однако они выступают в данной (желаемой) роли не во всех случаях. По неочевидным причинам с терефталевой кислотой образуются исключительно одно- и двухмерные координационные полимеры, в то время как с 2-иодтерефталевой – трехмерные.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

А.С. Загузин благодарит RUDN University Strategic Academic Leadership Program.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20019) и (частично) при поддержке Минобрнауки РФ (структурная характеристика образцов, 121031700313-8, синтез лигандов, 720000Ф.99.1.Б385АА13000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 2. P. 227. <https://doi.org/10.1134/S0022476622020032>
2. Kovalenko K.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
3. Gorbunova Y.G., Fedin V.P., Blatov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5050>
4. Denisov G.L., Primakov P.V., Nelyubina Y.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S1070328421040011>
5. Melekhova A.A., Novikov A.S., Dubovtsev A.Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.024>
6. Primakov P.V., Denisov G.L., Novikov V.V. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.034>
7. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.011>
8. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1212>
9. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.02.011>
10. Artem'ev A.V., Fedin V.P. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 6. P. 800. <https://doi.org/10.1134/S1070428019060101>
11. Vlasenko E.S., Nikovskiy I.A., Nelyubina Y.V. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 320. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.009>
12. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13861. <https://doi.org/10.1039/C8CC07734G>
13. Sapijanik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 12. P. 14768. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>
14. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 9. P. 5074. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00138>
15. Li S., Deng L., Wu G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 8. P. 1574. <https://doi.org/10.1134/S1070363222080266>
16. Sapijanik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241. <https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
17. Lunev A.M., Belousov Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 5. P. 825. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3485-3>
18. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
19. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356. <https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
20. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Cryst. EngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
21. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. P. 230. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
22. Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 42. P. 14129. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09133>
23. Mahmudov K.T., Gurbanov A.V., Aliyeva V.A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 418. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213245>
24. Kalaj M., Momeni M.R., Bentz K.C. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 24. P. 3481. <https://doi.org/10.1039/C9CC00642G>
25. Li B., Dong M.-M., Fan H.-T. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 12. P. 6325. <https://doi.org/10.1021/cg501073e>
26. Zaguzin A.S., Mahmoudi G., Sukhikh T.S. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1255. № 32459. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132459>
27. Husson J., Guyard L. // Heterocycl. Commun. 2015. V. 21. № 4. P. 199. <https://doi.org/10.1515/hc-2015-0058>
28. Constable E.C., Dunphy E.L., Housecroft C.E. et al. // Dalton Trans. 2007. № 38. P. 4323. <https://doi.org/10.1039/b709557k>

29. *Christine T., Tabey A., Cornilleau T. et al.* // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 52.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130765>
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
32. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
33. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
34. *Cherezova S.V., Barsukova M.O., Samsonenko D.G. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 6. P. 897.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621060093>
35. *Sapianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2018.02.007>
36. *Abasheeva K.D., Demakov P.A., Dybtsev D.N. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 8. P. 1349.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622080169>
37. *Cheplakova A.M., Gusarov V.S., Samsonenko D.G. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 6. P. 895.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622060063>
38. *Andreichenko A.A., Burlak P.V., Kovalenko K.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 3. P. 378.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622030052>

УДК 546.47:547.567.4:(548.73+543.421/.424)

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2023 г. А. В. Малеева^{1, *}, О. Ю. Трофимова¹, И. А. Якушев², Р. Р. Айсин³, А. В. Пискунов^{1, **}

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Методом лигандного обмена получены новые гетеролептические катехолатные комплексы цинка на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, содержащие координированные на металл N-донорные лиганды (2,2'-бипиридин и фенантролин). По данным рентгеноструктурного анализа, оба комплекса представляют собой димерные производные, демонстрирующие множественные межмолекулярные π – π -взаимодействия между ароматическими фрагментами соседних молекул (CCDC № 2222704 (I), 2222705 (II)). Электронные спектры пропускания кристаллических образцов I и II и их растворов демонстрируют широкие полосы поглощения в видимой области спектра с максимумом около 500 нм.

Ключевые слова: редокс-активный лиганд, *о*-хинон, перенос заряда, цинк, рентгеноструктурный анализ, электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X2260059X, **EDN:** TVGOVB

В последние годы значительно повысился интерес к LL'CT-соединениям (LL'CT – ligand-to-ligand charge transfer – перенос заряда лиганд–лиганд) как к фотоэлектрохромным материалам, способным к переключению своих фотофизических характеристик под воздействием управляющего излучения или электрического поля [1]. Особый интерес представляют материалы, поглощающие в ближней ИК-области спектра. В их основе лежат сопряженные органические молекулы и агрегаты [2], полимеры [3], неорганические материалы, такие как квантовые точки [4], перовскиты [5] и донорно-акцепторные комплексы металлов [6–11]. Последний класс вызывает особый интерес в связи с большим разнообразием редокс-активных органических лигандов. Это позволяет проводить тонкую настройку электронных свойств соединений методами координационной химии. Перспективными лигандными системами для построения такого рода производных металлов являются бипиридины и их аналоги [12], а также дважды восстановленные *о*-хиноны (катехолаты) [13–17], в качестве акцепторных и донорных фрагментов соответственно. Модернизация и функционализация доноров и акцепторов

позволяет изменять положение граничных орбиталей в синтезируемых комплексах металлов и тем самым в широких интервалах изменять их оптические свойства.

Подавляющее большинство известных в настоящий момент LL'CT-комплексов получено на основе переходных металлов. Активно исследуются соединения никеля [18–28], кобальта [22, 28, 29], меди [20, 28], марганца [22, 23, 30], платины [31–36], палладия [34, 37–39]. Однако высокая цена потенциальных материалов на основе наиболее эффективных комплексов платиновых металлов делает их практическое применение менее привлекательным. Весьма перспективным может оказаться получение редокс-активных гетеролептических комплексов на основе более дешевых непереходных металлов. Недавно было обнаружено, что поглощение в видимой и ближней ИК-области спектра, отвечающее эффективному внутримолекулярному переносу заряда между лигандом-донором (катехолат или амидофенолят) и лигандом-акцептором (2,2'-бипиридин), можно наблюдать в комплексах галлия(III) с искаженной квадратно-пирамидальной геометрией [40,

41]. При этом октаэдрическое строение координационного узла с участием тех же лигандных систем не обеспечивает условий для возникновения LL'CT-перехода [40, 42]. В продолжение этих исследований в настоящей работе были синтезированы новые катехолатные комплексы цинка с 2,2'-бипиридин (**Bipy**) и фенантролином (**Phen**) с последующим изучением их электронных спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов цинка проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [43]. В работе использовали коммерчески доступные реактивы: Zn (металлический) (Aldrich), Bipy (Aldrich), Phen (Aldrich). 3,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон получали согласно методике [44]. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Электронный спектр суспензии соединений в масле и растворов записывали с использованием спектрометров Carl Zeiss Jena Specord M400 и СФ-2000 соответственно.

Синтез (3,6-Cat)Zn · Bipy (I), (3,6-Cat)Zn · Phen (II). Катехолат цинка, с координированными молекулами ТГФ (3,6-CatZn · 2ТГФ, где 3,6-Cat — 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат) получали согласно методике [45]. К 0.86 г светло-желтого раствора 3,6-CatZn · 2ТГФ (2 ммоль) в тетрагидрофуране приливали растворы Bipy (0.312 г, 2 ммоль) или Phen (0.36 г, 2 ммоль) в том же растворителе в соотношении реагентов 1 : 1. Смешение производилось при температуре 60°C и сопровождалось появлением темно-бордовой (Bipy) или фиолетовой (Phen) окраски реакционной смеси. При медленном охлаждении полученного раствора наблюдали выпадение мелкокристаллических образцов I и II, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА).

I: кристаллы коричнево-красного цвета; выход 0.88 г (86%).

Найдено, %: C 65.35; H 6.92; N 5.17.

Для C₅₆H₇₂N₄O₆Zn₂

вычислено, %: C 65.43; H 7.06; N 5.45.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1607 с, 1596 с, 1578 ср, 1567 ср, 1535 сл, 1492 ср, 1442 с, 1431 ср, 1401 с, 1348 ср, 1324 сл, 1314 сл, 1291 ср, 1279 ср, 1256 с,

1225 с, 1203 ср, 1169 ср, 1148 ср, 1100 сл, 1057 ср, 1040 сл, 1020 ср, 970 с, 936 ср, 922 ср, 807 ср, 783 ср, 758 с, 735 с, 695 сл, 677 ср, 657 с, 628 сл, 554 сл, 535 сл.

II: кристаллы красно-фиолетового цвета; выход 0.98 г (91%).

Найдено, %: C 66.77; H 7.01; N 4.98.

Для C₆₀H₇₂N₄O₆Zn₂

вычислено, %: C 66.97; H 6.74; N 5.21.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1624 сл, 1581 сл, 1519 ср, 1462 с, 1434 с, 1396 с, 1352 ср, 1291 ср, 1289 сл, 1279 сл, 1254 ср, 1215 ср, 1202 ср, 1144 ср, 1100 сл, 967 ср, 932 сл, 922 сл, 867 сл, 845 с, 808 сл, 770 ср, 727 с, 698 сл, 675 ср, 648 ср, 557 сл, 536 сл.

РСА I и II проведен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon (MoK α , λ = 0.71073 Å, режим ϕ - и ω -сканирования, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec I μ S 3.0) при 100 К в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Первичное индицирование параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование экспериментальных интенсивностей отражений проведены с использованием программного комплекса Bruker APEX3 [46]. Учет поглощения интенсивностей отражений произведен по программе SADABS [47]. Структуры I и II расшифрованы прямыми методами [48] и уточнены полноматричным МНК по F^2 [49] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов без каких-либо ограничений на тепловые или геометрические параметры структуры. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экр}}(\text{O})$ для всех остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью пакета программ SHELXTL [48, 49] в среде обработки и визуализации структурных данных OLEX2 [50]. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур приведены в табл. 1, значения избранных длин связей — в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2222704 (I), 2222705 (II); ccdc.cam.ac.uk/structures).

Расчеты проводили при помощи программы Gaussian 09 [51] методом теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/def2tzvp. Локализацию стационарных точек осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур. Отсутствие мнимых частот свиде-

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

Параметр	Значение	
	(I · THF) ₂	(II · THF) ₂
Брутто-формула	C ₅₆ H ₇₂ N ₄ O ₆ Zn ₂	C ₆₀ H ₇₂ N ₄ O ₆ Zn ₂
Размеры кристалла, мм	0.280 × 0.130 × 0.050	0.170 × 0.060 × 0.050
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	10.9193(6)	17.3053(6)
<i>b</i> , Å	15.1337(9)	22.7487(7)
<i>c</i> , Å	15.9563(9)	13.3755(5)
α, град	83.681(2)	90
β, град	83.994(2)	92.481(2)
γ, град	74.934(2)	90
<i>V</i> , Å ³	2034.72(18)	5260.6(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ(выч.), г/см ³	1.353	1.359
μ, мм ⁻¹	1.005	0.968
θ _{min} –θ _{max} , град	1.399–28.740	2.087–26.403
Число наблюдаемых отражений	42 323	34 267
Число независимых отражений	13071	5399
<i>R</i> _{int}	0.0442	0.0713
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.035	1.024
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))	0.0389/0.0955	0.0419/0.0902
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0540/0.1017	0.0659/0.1003
Δρ _{max} /Δρ _{min} , е/Å ³	1.016/–0.821	0.766/–0.456

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

Связь	<i>d</i> , Å	
	I	II
Zn(1)–O(1)	2.0876(13)	2.1165(18)
Zn(1)–O(2)	1.9596(13)	1.9526(19)
Zn(1)–N(1)	2.1504(16)	2.180(2)
Zn(1)–N(2)	2.1323(16)	2.119(2)
Zn(1)–O(1A)	2.0147(14)	1.9867(19)
Zn(1)–Zn(1A)	2.8394(5)	2.8894(6)
Zn(2)–Zn(2B)	2.8911(4)	
O(1)–C(1)	1.375(2)	1.366(3)
O(2)–C(2)	1.338(2)	1.331(3)
Zn(1A)–O(1)	2.0147(14)	1.9867(19)
C(1)–C(2)	1.434(3)	1.441(4)
C(2)–C(3)	1.406(3)	1.407(4)
C(3)–C(4)	1.396(3)	1.394(4)
C(4)–C(5)	1.384(3)	1.394(4)
C(5)–C(6)	1.400(3)	1.396(4)
C(6)–C(1)	1.399(3)	1.395(4)

* Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (A) $-x + 1, -y, -z + 1$; (B) $-x + 1, -y + 1, -z$ (I). (A) $-x + 3/2, -y + 1/2, -z + 1$; (B) $-x + 1, y, -z + 3/2$ (II).

тельствует о том, что молекулы находятся в минимуме потенциальной энергии. TD-DFT расчеты для оптимизированной молекулы II выполнены в рамках функционала CAM-B3LYP [52], который хорошо зарекомендовал себя при расчете энергий внутримолекулярных переносов заряда [53] с использованием функционала 6-31G(d,p).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом обмена нейтральных лигандов между известным 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолатом

цинка, содержащим координированные на металл молекулы ТГФ [45], получены новые катехолаты цинка I и II с Bipy или Phen в координационной сфере металлоцентра (схема 1). Смешение реагентов проводили в среде тетрагидрофурана при температуре 60°C. При медленном охлаждении полученной реакционной смеси наблюдалось выпадение мелкокристаллических образцов I и II коричнево-красного и красно-фиолетового цветов соответственно, пригодных для PCA.

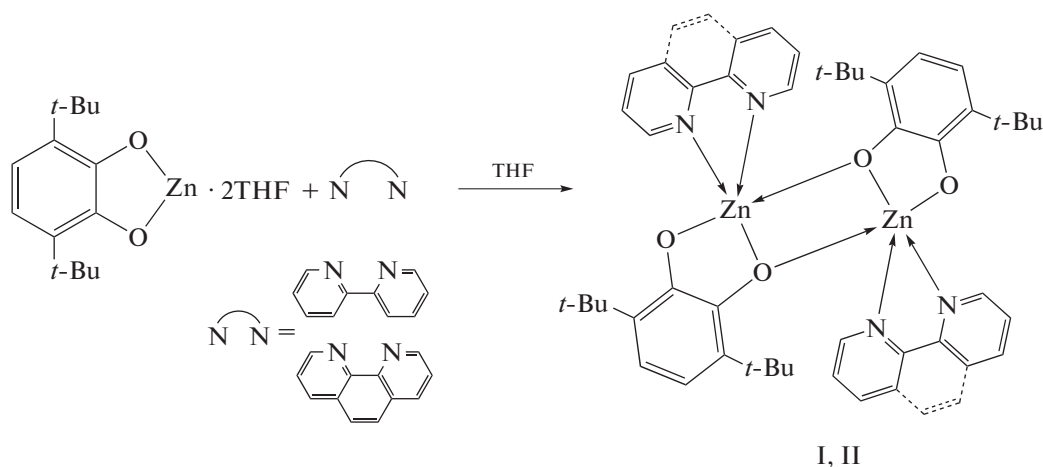


Схема 1.

Молекулярное и кристаллическое строение комплексов I и II определено методом PCA. Элементарная ячейка комплекса I содержит две независимые молекулы димерного соединения цинка, строение которых близко между собой. Поэтому в дальнейшем обсуждается только одна из них.

Молекулы комплексов I и II обладают центром инверсии и имеют сходное димерное строение, образованное за счет попарной координации одного из атомов кислорода катехолатных лигандов на соседний атом цинка (связи Zn(1)–O(1A) и Zn(1A)–O(1)) (рис. 1) подобно ранее изученным аналогичным комплексам цинка на основе природного пирокатехина – 4-метилэскулетина [54]. Необходимо отметить, что данный тип олигомеризации мало характерен для комплексов металлов на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в отличие от его 3,5-замещенного аналога [13]. Тем не менее ранее мостиковый тип координации диолата отмечался при формировании 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатных комплексов непременных металлов – магния [55], галлия [56], олова [57] и свинца [58]. Комплекс I кристаллизуется в

триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ в виде сольвата с молекулами тетрагидрофурана (3,6-Cat)Zn(Bipy) · 2THF, таким образом в его кристаллической ячейке располагается одна молекула димерного комплекса на две сольватные молекулы ТГФ (табл. 1). Состав кристаллической ячейки II схож с таковым для I, (3,6-Cat)Zn(Phen) · 2THF, однако он кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ (табл. 1). Координационный полиэдр катиона цинка в обоих комплексах представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду: два атома кислорода катехолатного лиганда O(1), O(2) и два атома азота 2,2'-бипиридина/фенатролина N(1) и N(2) лежат в основании, а атом кислорода O(1A) соседнего *о*-хинонового лиганда – в вершине пирамиды. Плоскости, формирующие основания обеих пирамид, параллельны друг другу (атомы O(1), O(2), N(1) и N(2), лежат в одной, а O(1A), O(2A), N(1A) и N(2A) – в другой плоскости). При этом плоскости катехолатного и дииминового лиганда в мономерных единицах расположены под углом 57.64° и 75.20° друг к другу в соединениях I и II соответственно. Четырехугольник Zn(1)O(1)Zn(1A)O(1A) пред-

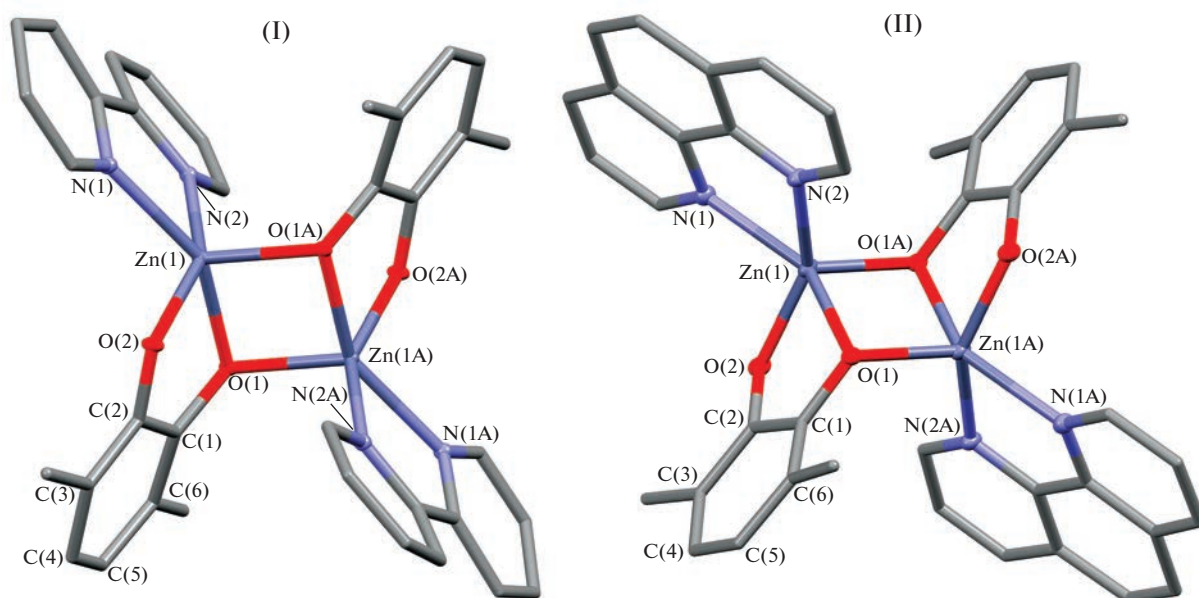


Рис. 1. Молекулярное строение I и II. Тепловые эллипсоиды отдельных атомов приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, метильные группы *t*-Bu-групп и сольватные молекулы ТГФ не приведены для ясности.

ставляет собой ромб с углами Zn(1)O(1)Zn(1A) 87.58° и 89.47° для I и II соответственно. Димерная организация комплексов I и II влияет на распределение длин связей в координационных узлах. Так, связи металла с мостиковыми атомами кислорода Zn(1)—O(1) ($2.0876(13)$ и $2.1165(18)$ Å для I и II соответственно) оказываются длиннее, чем связи Zn(1) с атомом кислорода соседнего катехолатного лиганда O(1A) ($2.0147(14)$ и $1.9867(19)$ Å для I и II соответственно). Расстояния Zn(1)—O(2) являются самыми короткими и составляют $1.9596(13)$ и $1.9526(19)$ Å для I и II соответственно. Как результат мостиковой структуры длины связей C—O в каждом катехолатном лиганде также не эквивалентны. Связи C(1)—O(1) ($1.375(2)$ и $1.366(3)$ Å для I и II соответственно) заметно длиннее C(2)—O(2) ($1.338(2)$ и $1.331(3)$ Å для I и II соответственно). Расстояния Zn—N составляют $2.1323(16)$ и $2.1504(16)$ Å для I и $2.119(2)$ и $2.180(2)$ Å для II и представляют собой усредненные значения между таковыми для известных *o*-хиноновых комплексов цинка с бидентатно координированными N-лигандами [59]. Значения связей C—C *o*-хиноновых лигандов типичны для катехолатных комплексов металлов [56, 60, 61].

В кристаллах комплексов I и II обнаружен ряд коротких контактов между ароматическими фрагментами (рис. 2). Часть из них представляет собой классические стэкинг π – π -взаимодействия между N-лигандами соседних димерных молекул ком-

плекса. Длины этих контактов составляют 3.532 – 3.586 Å для I и 3.533 – 3.605 Å для II соответственно. В свою очередь, взаимодействия типа $\text{C}_{\text{аром}}\cdots\text{H}\cdots\pi$ обуславливают дополнительное межмолекулярное связывание между дипиридилными (фенантролиновыми) лигандами и катехолатными фрагментами, их длина равна 3.614 – 3.795 Å для I и 3.672 Å для II соответственно.

Наличие значительного числа коротких межмолекулярных контактов в кристаллических образцах I и II определило их очень низкую растворимость в большинстве доступных органических растворителей. Это не позволило зарегистрировать ЯМР-спектры для обоих комплексов. Электронные спектры поглощения для соединения II удалось получить в растворе ДМСО (рис. 3). Наблюдаемый спектр характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области 550 нм ($\epsilon = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $\epsilon = 6.8 \times 10^2$ дм³ моль⁻¹ см⁻¹), отвечающей π – π^* -переходу и обуславливающий наблюдаемую фиолетовую окраску соединения. Электронные спектры суспензии кристаллических образцов I и II были записаны в минеральном масле (рис. 3). Для обоих кристаллических образцов наблюдается схожий характер электронных спектров, характеризующийся широкой интенсивной полосой в интервале видимого спектра, захватывающая начало ближней ИК-области, 400 – 800 нм с максимумом в районе 500 нм (рис. 3).

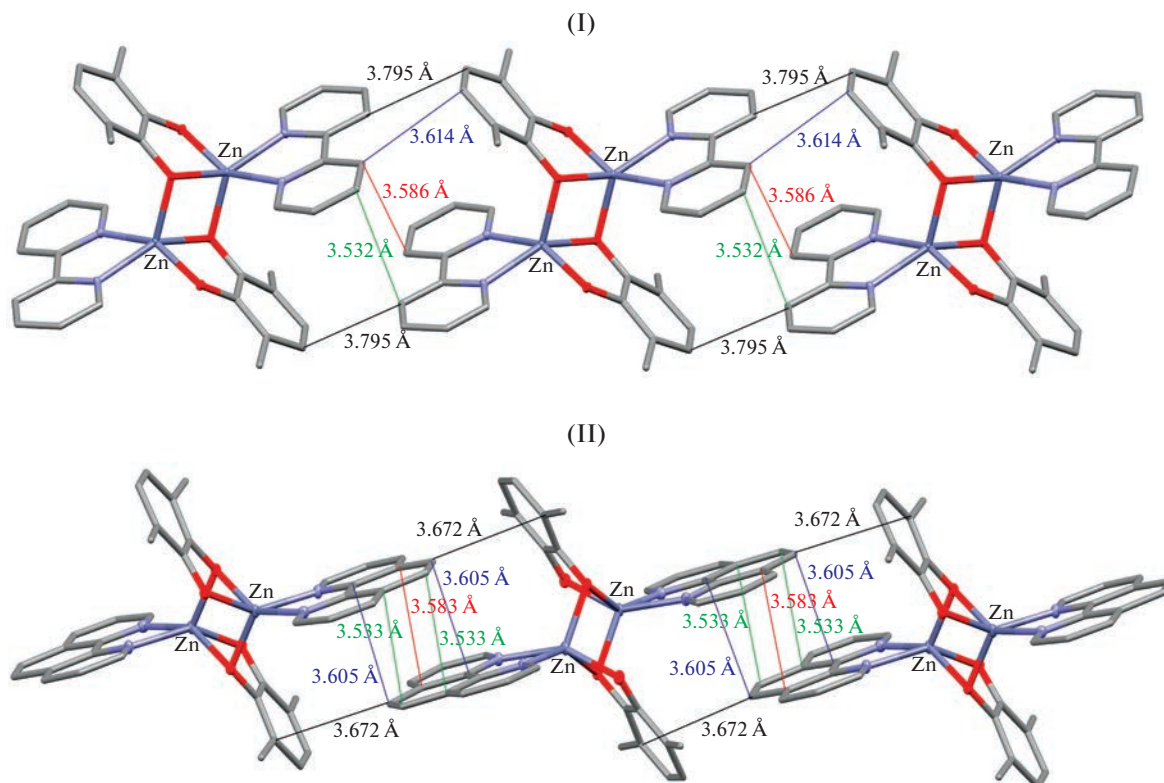


Рис. 2. Межмолекулярные контакты в I и II.

Димерные комплексы I и II, а также мономерная молекула соединения I были оптимизированы в рамках квантово-химических расчетов методом DFT на уровне B3LYP/def2tzvp. Оптимизация четырехкоординационного мономерного комплекса дает одну стационарную конфигурацию с сильно искаженной тетраэдрической геометрией координационного центра (рис. 4).

Диэдральный угол между плоскостями двух бидентатных лигандов в полученной структуре составляет 41.2°. В рамках оптимизации геометрии удастся также обнаружить плоско-квадратную молекулу катехолата цинка, дестабилизированную относительно искаженного тетраэдра на 0.2 ккал/моль. Однако наличие одной мнимой частоты для плоской структуры свидетельствует о том, что она является переходным состоянием. Формирование димера из двух искаженных тетраэдров стабилизирует систему на 26.1 ккал/моль. Это позволяет говорить о том, что диссоциация димерной молекулы маловероятна в условиях комнатной температуры. Оптимизированная геометрия димеров I и II хорошо воспроизводит полученную в рамках РСА. Анализ молекулярных орбиталей показал, что граничные орбитали преимущественно располагаются на редокс-актив-

ных лигандах. ВЗМО (−4.17 и −4.19 эВ для I и II соответственно) и ВЗМО-1 (−4.20 и −4.22 эВ для I и II соответственно) делокализованы по ароматическим системам донорного катехолатного фрагмента (рис. 5). При этом ВЗМО имеет незначительный вклад d_{xy} -орбиталей цинка. Практически вырожденные по энергии НСМО (−2.51 и −2.52 эВ для I и II соответственно) и НСМО+1 (−2.48 и −2.50 эВ для I и II соответственно) занимают акцепторные дииминовые лиганды (рис. 5).

По данным TD-DFT, для рассматриваемых комплексов наиболее длинноволновое поглощение обусловлено двумя малоинтенсивными переходами ВЗМО–НСМО+1 ($\lambda = 520.5$ нм, 2.382 эВ, сила осциллятора 0.0014 и $\lambda = 523.8$ нм, 2.367 эВ, сила осциллятора 0.0019 для I и II соответственно) и ВЗМО-1–НСМО ($\lambda = 508.5$ нм, 2.430 эВ, сила осциллятора 0.0252 и $\lambda = 506.0$ нм, 2.450 эВ, сила осциллятора 0.0239 для I и II соответственно), что хорошо соответствует регистрируемым в электронных спектрах суспензий соединений широким полосам поглощения в районе 500 нм, а также для комплекса II в растворе ДМСО ($\lambda_{\max} = 550.0$ нм, 2.25 эВ). Таким образом, наблюдаемая окраска комплексов I и II обусловлена внутримолекулярным переносом заряда лиганд–лиганд между

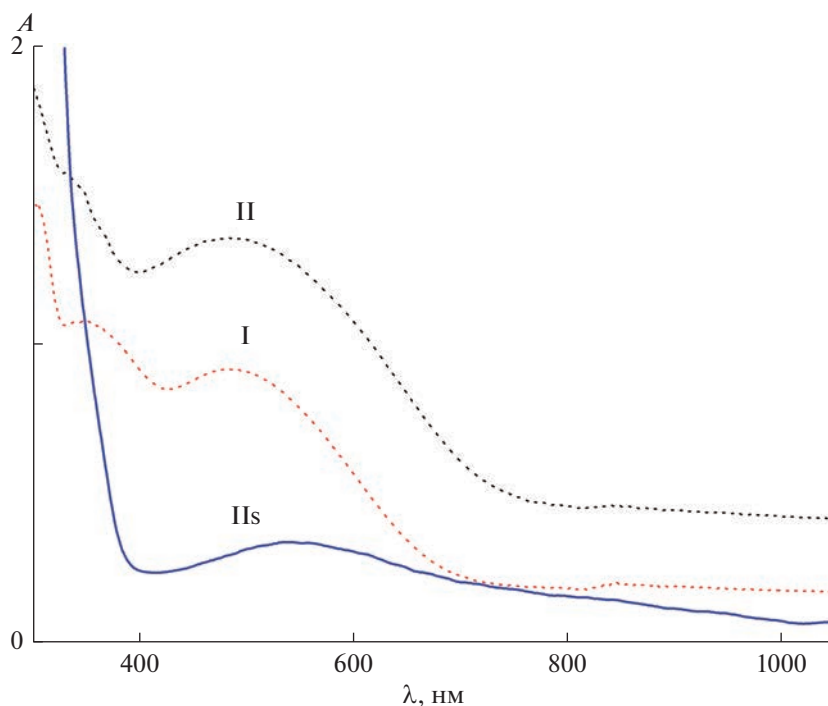


Рис. 3. Электронные спектры поглощения комплексов I и II (пунктирные линии с подписями I и II соответствуют спектрам суспензий кристаллических образцов I и II в минеральном масле; сплошная линия IIс – спектр раствора комплекса II в ДМСО ($c = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см)).

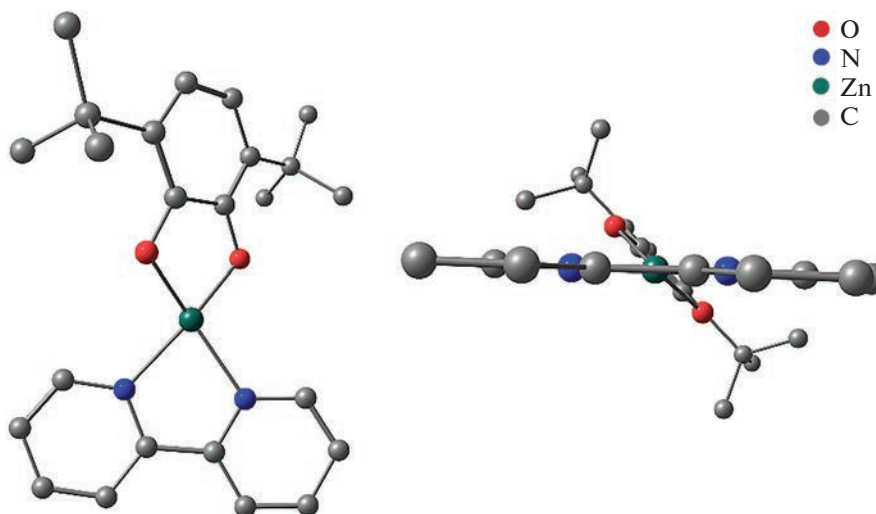


Рис. 4. Виды молекулярной структуры мономера соединения I, полученной на основании квантово-химических расчетов.

донорным катехолом и акцепторным дииминном. Наличие множественных тесных контактов между молекулами в кристаллической упаковке изучаемых соединений способствует возникновению дополнительных возможностей для реализации межмолекулярного переноса заряда, что

приводит к изменению спектральных характеристик кристаллических образцов и появлению более глубокой окраски. Необходимо отметить, что ранее [62] уже предпринимались попытки наблюдать LL'CT-переходы в схожих центросимметричных димерных дитиолатных комплексах цинка

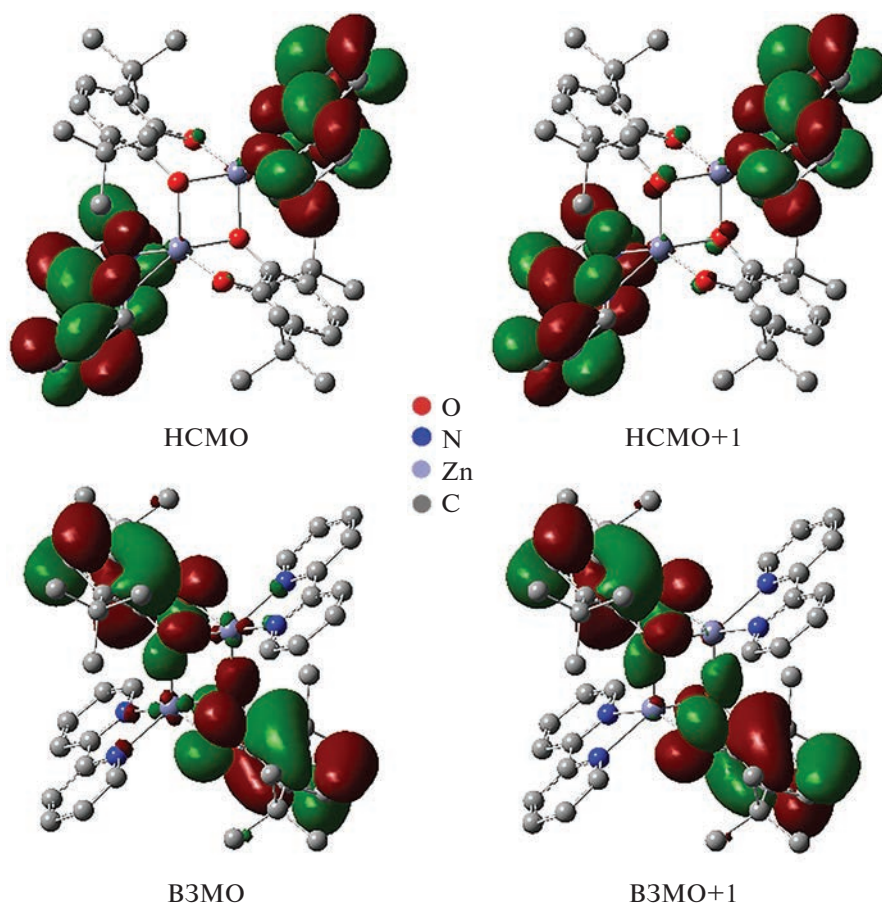


Рис. 5. Виды граничных орбиталей комплекса I по данным квантово-химических расчетов.

с бипиридином и фенантролином. Геометрическое расположение донорного и акцепторного редокс-активных лигандов в изученных [62] пятикоординационных дитиолатных производных цинка должно обеспечивать более подходящие условия для эффективного переноса заряда — диэдральный угол между дитиолатом и фенантролином составляет 15.4° , что существенно меньше, чем в соединениях I и II (57.64° и 75.20° соответственно). Тем не менее авторам не удалось наблюдать полосы поглощения, отвечающие LL'CT-переходу в электронном спектре.

Таким образом, в ходе проделанной работы синтезированы новые гетеролептические 3,6-дитрет-бутилкатехолатные комплексы цинка с бидентатно координированными бипиридиновым или фенантролиновым лигандами. Соединения димеризуются посредством межмолекулярных связей Zn—O. Установлено, что оба комплекса демонстрируют полосы поглощения в интервале длин волн видимого спектра, отвечающие возникновению LLCT-переходов и обусловленные

наличием двух разнозаряженных редокс-активных лигандов — донорного катехолатного и акцепторного дииминового.

Авторы заявляют об отсутствии 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). Рентгеноструктурные исследования комплексов I, II проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-13-00351).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weinstein J.A., Tierney M.T., Davies E.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 4544.
2. Lu X., Lee S., Hong Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 13173.
3. Cai K., Xie J., Zhao D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 28.
4. Pan Z., Zhao K., Wang J. et al. // *ACS Nano.* 2013. V. 7. P. 5215.
5. Cui B.-B., Zhong Y.-W., Yao J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 4058.
6. Cui B.-B., Tang J.-H., Yao J. et al. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 9192.
7. Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 1807.
8. Espa D., Pilia L., Marchiò L. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. 12429.
9. Liu Y., Zhang Z., Chen X. et al. // *Dyes Pigments.* 2016. V. 128. P. 179.
10. Wong J.L., Higgins R.F., Bhowmick I. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 1594.
11. Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 8825.
12. Еришова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К. // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. С. 1157 (Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 1157).
13. Pierpont C.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 415.
14. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др. // *Успехи химии.* 2018. Т. 87. № 5. С. 393 (Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 393).
15. Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213240.
16. Pashanova K.I., Poddelsky A.I., Piskunov A.V. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 459. P. 214399.
17. Kaim W., Das A., Fiedler J. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 404. P. 213114.
18. Dunn T.J., Chiang L., Ramogida C.F. et al. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 9606.
19. Chiang L., Kochem A., Jarjays O. et al. // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 14117.
20. Chiang L., Herasymchuk K., Thomas F. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 5970.
21. Storr T., Wasinger E.C., Pratt R.C. et al. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 5198.
22. Kurahashi T., Fujii H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 8307.
23. Aono S., Nakagaki M., Kurahashi T. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2014. V. 10. P. 1062.
24. Kochem A., Gellon G., Leconte N. et al. // *Chem. – Eur. J.* 2013. V. 19. P. 16707.
25. Clarke R.M., Jeen T., Rigo S. et al. // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 1610.
26. Ward M.D. // *J. Solid State Electrochem.* 2005. V. 9. P. 778.
27. Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 4622.
28. Pashanova K.I., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27.
29. Clarke R.M., Hazin K., Thompson J.R. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 762.
30. Lecarme L., Chiang L., Moutet J. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 16325.
31. Yang J., Kersi D.K., Giles L.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 5. P. 4791.
32. Rauth G.K., Pal S., Das D. et al. // *Polyhedron.* 2001. V. 20. P. 363.
33. Heinze K., Reinhardt S. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 9482.
34. Deibel N., Schweinfurth D., Fiedler J. et al. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 9925.
35. Scattergood P.A., Jesus P., Adams H. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 11705.
36. Best J., Sazanovich I.V., Adams H. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 10041.
37. Roy R., Chattopadhyay P., Sinha C. // *Polyhedron.* 1996. V. 15. P. 3361.
38. Tahara K., Kadowaki T., Kikuchi J. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018. V. 91. P. 1630.
39. Sobottka S., Nöfler M., Ostericher A.L. et al. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 1314.
40. Maleeva A.V., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al. // *Mendelev Commun.* 2022. V. 32. P. 83.
41. Еришова И.В., Малеева А.В., Айсин Р.Р. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. С. 193 (Ershova I.V., Maleeva A.V., Aysin I.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 193).
42. Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Еришова И.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 1441 (Maleeva A.V., Trofimova O.Y., Ershova I.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1441).
43. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. *Purification of Laboratory Chemicals.* Oxford: Pergamon Press, 1980. P. 544.
44. Гарнов В.А., Неводчиков В.А., Абакумова Л.Г. и др. // *ДАН СССР.* 1987. Т. 36. С. 1728 (Garnov V.A., Nevodchikov V.I., Abakumova L.G. et al. // *Bull. Acad. Sci. USSR.* 1987. V. 36. P. 1728).
45. Пискунов А.В., Малеева А.В., Абакумов Г.А. и др. // *Коорд. химия.* 2011. Т. 37. С. 243 (Piskunov A.V., Maleeva A.V., Abakumov G.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. V. 37. P. 243).
46. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
50. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
51. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09.* Wallingford (CT, USA): Revision D.01. Inc., 2013.
52. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 51.
53. Loos P., Comin M., Blase X., Jacquemin D. // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. P. 3666.

54. *Butler I.S., Gilson D.F.R., Jean-Claude B.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 423. P. 132.
55. *Пискунов А.В., Ладю А.В., Абакумов Г.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 1. С. 92 (*Piskunov A.V., Lado A.V., Abakumov G.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 97).
56. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Mescheryakova I.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 2012. P. 4318.
57. *Piskunov A.V., Lado A.V., Fukin G.K. et al.* // Heteroatom. Chem. 2006. V. 17. P. 481.
58. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 7. С. 1103 (*Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Piskunov A.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 1146).
59. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 715.
60. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. P. 3813.
61. *Brown S.N.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1251.
62. *Wang Q.-H., Long D.-L., Hu H.-M. et al.* // J. Coord. Chem. 2000. V. 49. P. 201.

УДК 547.565.2:546.562:544.653:543.442.3

***o*-ИМИНОФЕНОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАЛЬДИМИНОВ**

© 2023 г. С. В. Барышникова¹, *, М. В. Арсеньев¹, Р. В. Румянцев¹,
И. А. Якушев², А. И. Поддельский¹

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

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

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

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Обменная реакция 4,6-ди-*трет*-бутилпирокатехинов, содержащих в положении 3 различные N-арил-иминометильные группы (арил = *n*-галогенфенил, галоген = фтор (I), хлор (II), бром (III), иод (IV); *n*-толил (V)) с ацетатом меди(II) в молярном соотношении 2 : 1 приводит к образованию плоско-квадратных *o*-иминофенолятных комплексов меди(II) общей формулы [(R-CatH)₂Cu], где R – арильный заместитель в Ar–N=CH-группе. Молекулярное строение комплексов I и V в кристаллическом виде установлено методом РСА (CCDC № 2227448 (I), № 2226727 (III), 2227449 (V)). Электрохимические свойства соединений I–V исследовали методом циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: пирокатехин, основание Шиффа, медь(II), циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600643, **EDN:** TVKHLA

В химии комплексов фенолятных лигандов особое место занимают пирокатехины (гидрохиноны). Данный класс соединений распространен во многих природных системах и играет существенную роль в живых организмах [1–3], а также в пищевой промышленности [4–6]. Формально данные лиганды являются редокс-активными, поскольку обладают способностью обратимо отдавать один или несколько электронов, находясь в координационной сфере металла, с образованием различных редокс-форм и с сохранением координационного соединения, что находит свое применение в получении функциональных материалов [7–10]; в синтезе противоопухолевых агентов [11], при создании органических батарей, а также в изучении биологически значимых окислительно-восстановительных процессов [12, 13].

С другой стороны, основания Шиффа представляют собой универсальные лиганды, характеризующиеся азометиновой (>C=N–) группой, которая демонстрирует сильную координацию с различными металлами [14–16]. Сочетание оснований Шиффа с фенольными, пирокатехиновыми, ферроценными фрагментами в координационных соединениях позволяет широко варьировать не только редокс-свойства, но и пространственные затруднения вокруг металлоцентра, что находит отражение в изменении химического поведения

комплексов и, в частности, влияет на их каталитическую и окислительно-восстановительную активность. Такие системы проявляют биологическую активность [17–21], а также широко используются в координационной химии [22–25], катализе и фотохимии [26–29]. Новые функционализированные комплексные соединения, обладающие расширенными редокс-свойствами и дополнительными координационными возможностями за счет редокс-активных лигандов пирокатехинового ряда с дополнительными функциональными группами, являются перспективными не только с точки зрения прикладного характера исследований, но и интересны в части изучения фундаментальных аспектов электронного и молекулярного строения.

В настоящей работе синтезирован ряд *бис*-лигандных O,N-хелатных комплексов меди(II) с замещенными основаниями Шиффа пирокатехинового ряда, установлено их молекулярное строение, а также изучены электрохимические свойства полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции по синтезу комплексов меди с замещенными катехолальдимидами проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в синтезах растворители очища-

ли и обезвоживали по стандартным методикам [30, 31]. Лиганды получали по известной методике [32]. Коммерчески доступные реактивы (ацетат меди(II) моногидрат, триэтиламин) использовали без дополнительной очистки. ИК-спектры в области 400–4000 см^{-1} регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем ФСМ-1201 в вазелиновом масле. Спектры ЭПР снимали на спектрометре Bruker Magnetech ESR5000. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата Elins P-45X стандартной трехэлектродной конфигурации. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглерод ($d = 1.6$ мм). Платиновая проволока и 3.5 М Ag/AgCl/KCl (нас.) электрод использовались в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения соответственно. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Скорость сканирования составляла 100 мВ/с. В качестве электролита использовали $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.1 М).

Общая методика синтеза комплексов меди(II) I–V на основе замещенных оснований Шиффа. Замещенный катехолаальдимин (2 экв.) растворяли в 20 мл метанола. При комнатной температуре полученный раствор добавляли к гидрату ацетата меди(II) (1 экв.). В течение нескольких часов постоянно перемешивали реакционную смесь при температуре кипения до тех пор, пока весь $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не вступит в реакцию с исходным лигандом. В ходе реакции наблюдали образование осадка, который отделяли фильтрованием, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме. Пригодные для РСА кристаллы комплексов I и V получали из раствора ТГФ.

(FC₆H₄CatH)₂Cu (I): мелкокристаллический порошок желто-оранжевого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-фторфенилиминометил)пирокатехина (0.065 г, 0.190 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.019 г, 0.095 ммоль). Выход 0.059 г (83%).

Найдено, %: C 67.40; H 6.73; N 3.74.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 67.56; H 6.84; N 3.59.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3341 с, 1889 сл, 1601 с, 1588 с, 1524 с, 1506 с, 1460 с, 1422 сл, 1396 с, 1378 с, 1309 с, 1265 сл, 1230 с, 1184 сл, 1165 с, 1154 с, 1091 с, 1027 сл, 998 с, 983 сл, 859 с, 844 с, 805 с, 783 сл, 720 с, 677 сл, 642 с, 619 с, 587 с, 556 сл, 538 сл, 504 с, 409 с, 467 с.

(ClC₆H₄CatH)₂Cu (II): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-хлорфенилиминометил)пирокатехина (0.069 г,

0.192 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.019 г, 0.096 ммоль). Выход 0.065 г (87%).

Найдено, %: C 64.56; H 6.45; N 3.59.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 64.67; H 6.57; N 3.50.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3345 с, 1894 сл, 1598 с, 1522 с, 1455 с, 1396 с, 1308 с, 1230 с, 1182 сл, 1164 с, 1087 с, 1015 с, 996 с, 961 сл, 914 сл, 914 с, 860 с, 835 с, 776 с, 740 сл, 718 с, 688 сл, 675 сл, 640 с, 609 с, 584 с, 555 с, 488 с.

(BrC₆H₄CatH)₂Cu (III): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-бромфенилиминометил)пирокатехина (0.142 г, 0.351 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.035 г, 0.175 ммоль). Выход 0.134 г (88%).

Найдено, %: C 57.97; H 5.79; N 3.22.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 57.84; H 5.69; N 3.31.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3350 с, 1902 сл, 1593 с, 1523 с, 1484 с, 1461 с, 1422 с, 1396 с, 1385 с, 1309 с, 1264 с, 1243 с, 1230 с, 1183 с, 1164 с, 1090 с, 1069 с, 1030 сл, 1013 с, 997 с, 940 сл, 914 сл, 859 с, 836 с, 818 с, 774 с, 740 сл, 719 с, 675 с, 641 с, 610 с, 584 с, 548 с, 491 с, 471 сл.

(IC₆H₄CatH)₂Cu (IV): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-йодфенилиминометил)пирокатехина (0.198 г, 0.438 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.044 г, 0.219 ммоль). Выход 0.178 г (84%).

Найдено, %: C 52.32; H 5.23; N 2.91.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 52.21; H 5.13; N 3.04.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3352 с, 1900 сл, 1593 с, 1523 с, 1463 с, 1421 с, 1396 с, 1384 с, 1308 с, 1264 с, 1241 с, 1228 с, 1183 с, 1164 с, 1090 с, 1057 с, 1030 с, 1009 с, 996 с, 940 сл, 915 сл, 858 с, 835 с, 818 с, 773 с, 740 с, 719 с, 685 сл, 675 с, 658 сл, 641 с, 609 с, 580 с, 544 с, 490 с, 469 сл.

(CH₃C₆H₄CatH)₂Cu (V): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-толилиминометил)пирокатехина (0.100 г, 0.293 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.029 г, 0.146 ммоль). Выход 0.091 г (85%).

Найдено, %: C 71.37; H 7.62; N 3.78.
Для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{CuN}_2\text{O}_4$
вычислено, %: C 71.28; H 7.51; N 3.86.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3347 с, 1900 сл, 1674 ср, 1590 с, 1524 ср, 1508 ср, 1454 ср, 1395 с, 1385 с, 1312 с, 1263 сл, 1242 с, 1181 ср, 1166 ср, 1112 сл, 1091 ср, 1027 ср, 998 ср, 963 сл, 942 сл, 916 ср, 862 ср, 856 ср, 827 ср, 817 ср, 792 сл, 783 сл, 718 ср, 676 сл, 642 с, 620 с, 591 с, 556 сл, 506 сл, 463 сл.

РСА соединений I и V проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest с использованием программного пакета APEX3 [33]. Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей и учет поглощения проведены по программам SAINT и SADABS [35] для комплекса I и CrysAlis^{Pro} [34] для комплекса V. Обе структуры решены с помощью dual-space алгоритма в программе SHELXT [36] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программного пакета SHELXTL [37]. Водородные атомы в I и V, за исключением атома водорода гидроксильной группы в комплексе V, помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с использованием модели “наездника” ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экв}}$ для гидроксильной и метильных групп и $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экв}}$ для остальных групп). Атом водорода H(1) в комплексе V локализован объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнен изотропно без применения ограничений на тепловые или геометрические параметры. Для получения приемлемых тепловых параметров атомов при уточнении структуры I использовалась инструкция RIGU. Структура V уточнена как мероздрический двойник (по HKLF 5) с соотношением доменов 0.58 : 0.42.

Данные рентгеновской дифракции для III получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Российская

Федерация) при температуре 100 К ($\lambda = 0.75268 \text{ \AA}$) с использованием CCD детектора Rayonix SX165 CCD [38]. Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование отражений и учет поглощения интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [39]. Структура решена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК [36, 37] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” за исключением атома водорода, образующего внутримолекулярную водородную связь, который был выявлен из карты электронной плотности и уточнен без применения ограничений на тепловые или геометрические параметры. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, III, V приведены в табл. 1, избранные длины связей и углы — в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2227448 (I), 2226727 (III), 2227449 (V); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы меди(II) I–V с O,N-хелатными лигандами на основе 4,6-ди-*т*-бутилпирокатехинов, содержащих в положении 3 при атоме азота различные арильные (*n*-галогенфенил, где галоген — фтор (I), хлор (II), бром (III), иод (IV); *n*-толил (V)) заместители с общей формулой $(\text{RCatH})_2\text{Cu}$ ($\text{R} = \text{Hal}-\text{C}_6\text{H}_4$ -группа при иминном заместителе) были получены по обменной реакции соответствующего пирокатехина с ацетатом меди(II) в мольном соотношении 2 : 1 в растворе метанола. Синтез комплексов *бис*-*о*-иминофенолятных комплексов меди(II) I–V представлен на схеме 1.

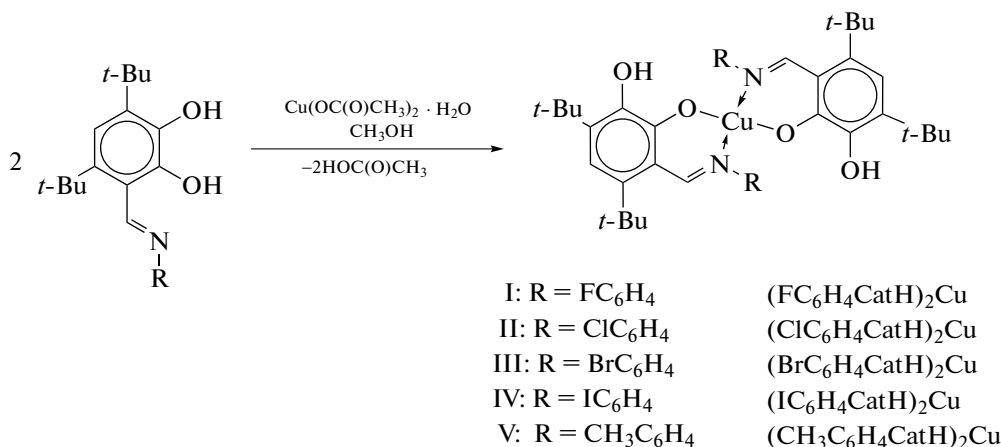


Схема 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, III и V

Параметр	Значение		
	I	III	V
Брутто-формула	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₄ F ₂ Cu	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₄ Br ₂ Cu	C ₄₄ H ₅₆ N ₂ O ₄ Cu
<i>M</i>	748.38	870.20	740.44
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>T</i> , К	100(2)		
λ , Å	0.71073 (Mo)		
<i>a</i> , Å	5.8833(11)	5.8970(12)	5.8999(4)
<i>b</i> , Å	12.275(4)	12.598(2)	12.6459(8)
<i>c</i> , Å	13.140(4)	13.762(3)	13.6915(9)
α , град	79.882(8)	69.471(9)	70.328(6)
β , град	82.706(8)	82.460(19)	81.384(5)
γ , град	84.210(8)	84.936(17)	84.843(5)
<i>V</i> , Å ³	923.6(5)	948.2(3)	950.19(11)
<i>Z</i>	1	1	1
ρ (выч.) г/см ³	1.346	1.524	1.294
μ , мм ⁻¹	0.646	3.154	0.620
<i>F</i> (000)	395	447	395
Размеры кристалла, мм	0.13 × 0.11 × 0.07	0.19 × 0.02 × 0.02	0.38 × 0.08 × 0.04
Область сканирования по θ , град	2.118–25.079	1.683–26.684	1.592–25.404
Количество измеренных/независимых отражений	10676/3226	3289/3289	6241/6241
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	2661	3289	4741
Число уточняемых параметров/ограничений	239/211	243/0	244/0
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0937, 0.2424	0.0600, 0.1526	0.0558, 0.1512
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1176, 0.2603	0.0695, 0.1571	0.0729, 0.1559
<i>S</i> (F^2)	1.085	1.185	1.023
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.599/–0.511	0.839/–0.739	0.989/–0.625

Бис-О,N-хелатные комплексы I–V представляют собой порошки от светло-желтого (I–IV) до оранжевого (V) цвета, устойчивые к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимые в большинстве обычно используемых органических растворителей (ТГФ, ацетонитрил, дихлорметан и др.). Растворимость комплексов в полярных апротонных растворителях (ТГФ, дихлорметан) падает при переходе от F к I в заместителе Hal-C₆H₄-N=CH.

Соединения I–V охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа, молекулярное строение I, III и V в кристаллическом виде установлено методом РСА.

На образование o-иминофенолятных комплексов меди(II) I–V однозначно указывает наличие в их ИК-спектрах интенсивных характеристичных полос, соответствующих валентным колебаниям

одинарных связей C–O иминофенолятных лигандов в области 1220–1280 см⁻¹, а также наличие полосы при 3350–3100 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям свободной гидроксигруппы оснований Шиффа. Валентные колебания двойной связи C=N в комплексах сдвинуты в слабую область на 10–15 см⁻¹ по сравнению с соответствующими колебаниями в свободных лигандах.

Спектры ЭПР комплексов I–V в твердом состоянии (порошок) имеют аксиальную симметрию *g*-тензора и указывают на наличие неспаренного электрона на молекулярной орбитали металла, что характерно для плоско-квадратных соединений меди(II); параметры *g*₁: 2.052 для I; 2.053 для II, 2.054 для III, 2.055 для IV и 2.054 для V (рис. 1). Компоненту *g*_⊥ рассчитать не представляется возможным вследствие неразрешенной структуры спектров ЭПР на параллельной ком-

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в (FC₆H₄CatH)₂Cu (I), (BrC₆H₄CatH)₂Cu (III) и (CH₃C₆H₄CatH)₂Cu (V) согласно данным РСА

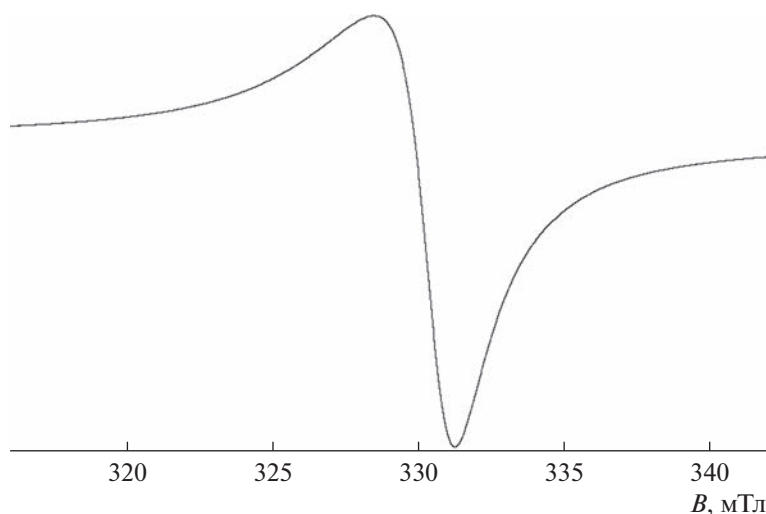
Связь	I	III	V
	<i>d</i> , Å		
Cu(1)–O(1)	1.886(5)	1.884(5)	1.885(2)
Cu(1)–N(1)	1.976(5)	1.985(5)	1.978(3)
O(1)–C(1)	1.314(8)	1.318(8)	1.324(4)
O(2)–C(2)	1.386(8)	1.373(8)	1.366(4)
N(1)–C(15)	1.301(9)	1.292(9)	1.304(4)
N(1)–C(16)	1.439(9)	1.443(8)	1.444(4)
C(1)–C(6)	1.413(9)	1.415(9)	1.411(5)
C(1)–C(2)	1.410(10)	1.413(9)	1.429(5)
C(2)–C(3)	1.367(9)	1.379(10)	1.376(5)
C(3)–C(4)	1.394(2)	1.412(10)	1.405(5)
C(4)–C(5)	1.422(9)	1.388(9)	1.380(4)
C(5)–C(6)	1.435(9)	1.440(9)	1.443(5)
Угол	ω, град		
O(1)Cu(1)O(1A)	180.0	180.0	180.0
O(1)Cu(1)N(1)	88.2(2)	88.4(2)	88.78(11)
O(1)Cu(1)N(1A)	91.8(2)	91.6(2)	91.22(11)

поненте *g*-тензора, обусловленной сверхтонким расщеплением на магнитных ядрах меди (⁶³Cu, *I* = 3/2, 69.1%; ⁶⁵Cu, *I* = 3/2, 30.9% [40]).

Кристаллическое строение комплексов I, III и V, содержащих в положении 3 при атоме азота 4-фтор-, 4-бром- и 4-метил-фенильные фрагменты, соответственно, установлено с помощью РСА. Комплексы I, III и V имеют близкое молекулярное и кристаллическое строение (рис. 2, 3). Рентгеноструктурный анализ показал, что ком-

плексы кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P* $\bar{1}$. Атом меди во всех трех комплексах находится в центре инверсии. В результате в независимой части элементарной ячейки находится только половина молекулы.

Атом меди комплексов I, III и V координирован атомами кислорода O(1) гидроксифенолят-ной части и азота N(1) иминогруппы двух лигандов – монодепротонированных оснований Шиффа. Сумма углов OCuN равна 360° и указывает на

**Рис. 1.** Экспериментальный спектр ЭПР комплекса V в твердом состоянии при комнатной температуре.

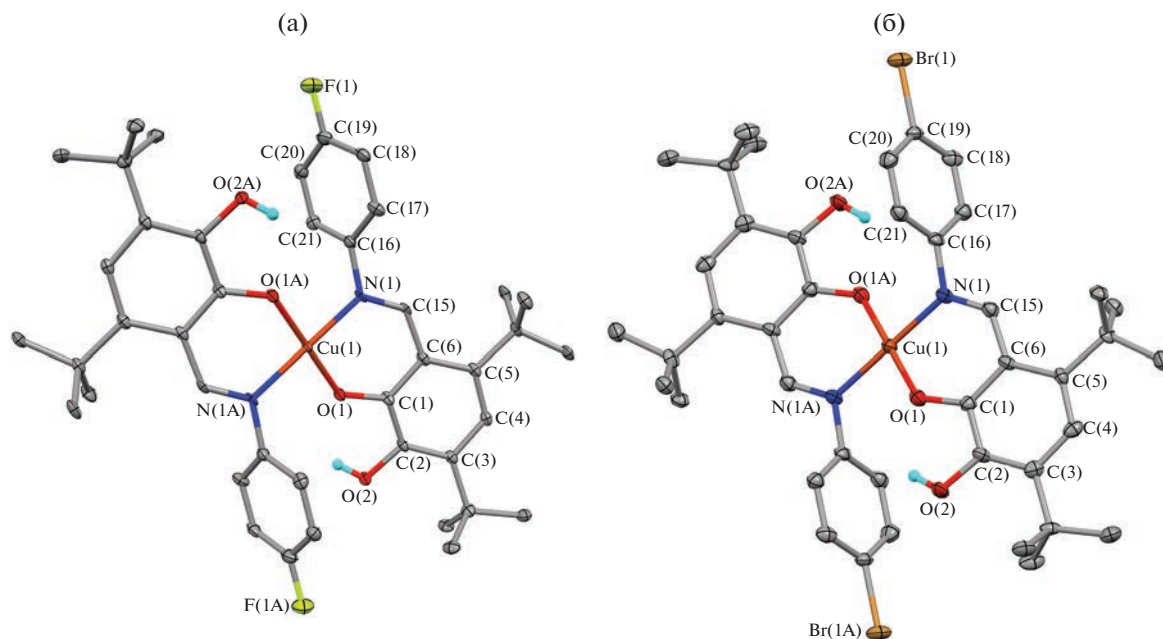


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов I (а) и III (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

плоско-квадратную геометрию вокруг центрального атома меди. Расстояния О—С и N=C *о*-иминофенолятных лигандов (1.314(8) и 1.301(9) Å для I, 1.318(8) и 1.292(9) Å для III и 1.324(4) и 1.304(4) Å для V соответственно) характерны для длин связей одинарных С—О и двойных С=N групп в различных комплексах металлов (С—О

1.32–1.36 Å; С—N 1.29–1.31 Å) [14, 41, 42]. Длина связи Cu(1)—O(1) (1.886(5) Å для I, 1.884(5) Å для III и 1.885(2) Å для V) несколько меньше, чем сумма ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Cu}) = 1.17$ Å, $r_{\text{ков}}(\text{O}) = 0.73$ Å [43]), и соответствует таким связям в подобных *о*-иминофенолятных комплексах меди [44, 45]. С другой стороны, межатомные расстояния Cu(1)—N(1) в комплексах (1.976(5) Å в I, 1.985(5) Å в III и 1.978(3) Å в V) немного превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Cu}) 1.17$ Å, $r_{\text{ков}}(\text{N}) 0.74$ Å [44]), но значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($r_{\text{в}}(\text{Cu}) 2.0$ Å, $r_{\text{в}}(\text{N}) 1.6$ Å [47]), что свидетельствует о донорно-акцепторном характере связи.

Расстояния С—С ароматического кольца С(1–6) в *о*-иминофенолятном лиганде (1.367(9)–1.413(9) Å в I, 1.379(10)–1.440(9) Å в III и 1.376(5)–1.443(5) Å в V со средними значениями 1.407, 1.408 и 1.407 Å соответственно) близки к таковым в *о*-иминофенолятных комплексах различных металлов [44, 47, 48].

Шестичленные металлоциклы CuOCCCN в I, III и V неплоские. Двугранные углы между плоскостями CuON и OCCCN составляют 26.9°, 25.9° и 24.5°. Фенильное кольцо с галогеном или метильным заместителем развернуто относительно плоскости лиганда на 50.8°, 56.4° и 57.5° в комплексах I, III и V соответственно.

Окислительно-восстановительные свойства О,N-хелатных комплексов меди(II) I–V исследо-

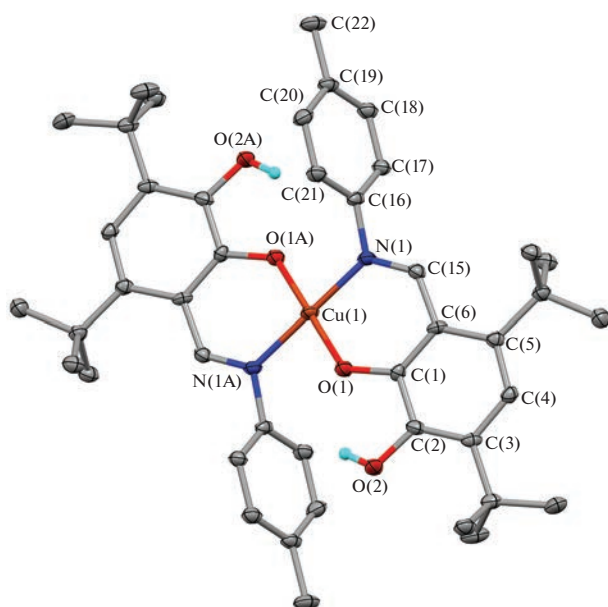


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса V. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

вали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе хлористого метилена (табл. 3).

ЦВА-кривые комплексов меди(II) I–V при развертке потенциала от –500 до 1200 мВ демонстрируют одну стадию электрохимического окисления в диапазоне от 995 до 1125 мВ, которая является необратимой двухэлектронной волной и отвечает окислению O,N-хелатного центра до феноксильного катиона. Для комплексов I–V в катодной области ЦВА при развертке потенциалов от –1300 до +500 мВ наблюдаются необратимые пики в интервале от –931 до –1149 мВ, которые могут соответствовать восстановлению фрагмента R–CH=N–R' [48, 49]. Также для комплексов II, IV и V наблюдаются необратимые пики в катодной области (–1515 до –1613 мВ), которые, как мы полагаем, соответствуют восстановлению Cu(II) до Cu(I). В качестве примера приведена ЦВА окисления комплекса I на основе пирокатехина, содержащего 4-фторфенильный заместитель в положении 3 (рис. 4). Отметим, что вследствие значительного удаления заместителя в *para*-положении бензольного кольца иминной группы, природа данного заместителя (галоген в I–IV или метил в V) не вносит существенного вклада в распределение электронной плотности группы CH=N и иминофенолятного центра, участвующих в редокс-процессе, и практически не влияет на значения электрохимических потенциалов окисления и восстановления (табл. 3).

Таблица 3. Электрохимические потенциалы (мВ) окисления I–V (298 К, $c = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $V = 0.2$ В/с)

Комплекс	E_2^{red} , мВ	E_1^{red} , мВ	$E^{\text{ox}}_{\text{p1}}$, мВ*
I		–1100	1099
II	–1515	–968	998
III		–931	995
IV	–1544	–982	1027
V	–1613	–1149	1125

* E_p – потенциал пика для необратимого процесса.

Таким образом, получен ряд *бис*-лигандных комплексов меди(II) с замещенными катехоальди-миновыми лигандами, молекулярное строение трех комплексов $(\text{FC}_6\text{H}_4\text{CatH})_2\text{Cu}$ (I), $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CatH})_2\text{Cu}$ (III) и $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CatH})_2\text{Cu}$ (V) в кристаллическом виде установлено с помощью РСА. Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений исследованы методом ЦВА. Показано, что электрохимическое окисление комплексов происходит при 0.995–1.125 В как двухэлектронный процесс и в нем принимают участие оба иминофенолятных лиганда. Электрохимическое восстановление протекает по иминным группам в области потенциалов от –931 до –1149 мВ.

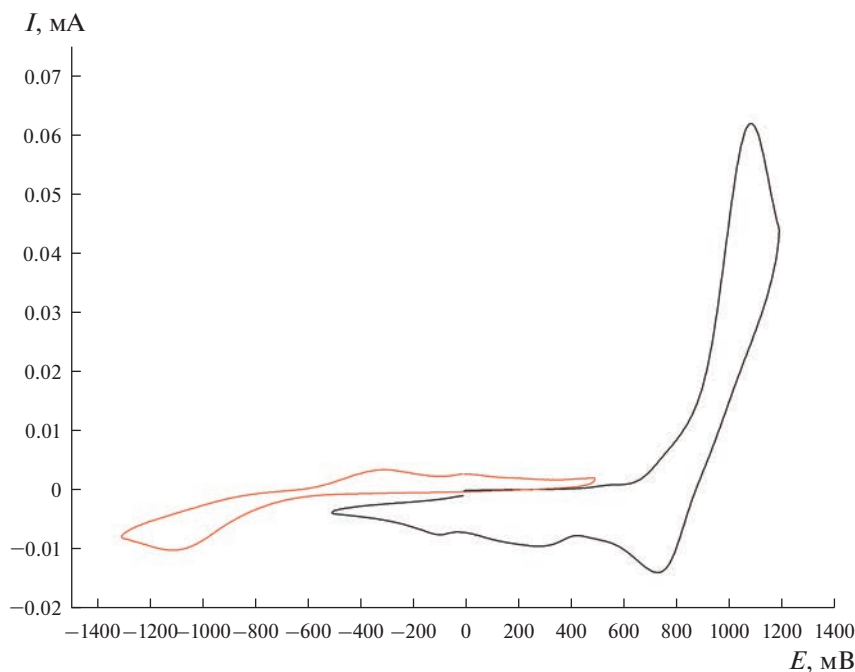


Рис. 4. ЦВА окисления комплекса I в диапазонах потенциалов от –1300 до +500 мВ (красная линия) и от –500 до +1200 мВ (серая линия) (298 К, $c = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $V = 0.2$ В/с).

Необходимо отметить, что в исследованных в настоящей работе реакциях ацетата меди(II) с указанными катехоальдимидами происходит образование именно o-иминофенолятных производных с O,N-хелатирующими лигандами, при этом остаются свободными гидроксильные группы лигандов. Это направление при комплексообразовании отличается от ранее исследованных реакций подобных катехоальдиминов с металлоорганическими производными олова и сурьмы, в которых происходит образование комплексов с O,O-хелатирующими лигандами [48].

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 финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента РФ № СП-2139.2021.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miserez A., Schneberk T., Sun C.J. et al. // Science. 2008. V. 319. P. 1816.
- Zhao H., Sun C., Stewart R.J., Waite J.H. // J. Biol. Chem. 2005. V. 280. P. 42938.
- Yu J., Wei W., Danner E. et al. // Nat. Chem. Biol. 2011. V. 7. P. 588.
- Chandra S., Gonzalez de Mejia E. // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. P. 3583.
- Pilizota V., Subaric D. // Food Technol. Biotechnol. 1998. V. 36. P. 219.
- Purr A., Springer R., Morcinek H. // Rev. Int. Choc. 1964. V. 19. P. 398.
- Yang J., Stuart M.A.C., Kamperman M. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 8271.
- Bhuiyan Md.S.A., Roland J.D., Liu B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 4631.
- Saiz-Pseu J., Mancebo-Aracil J., Nador F et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 58. P. 696.
- Shin M., Choi J.H., Kim K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 10741.
- Liu J., Yuan Y., Cheng Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 4799.
- Emanuelsson R., Sterby M., Strømme M., Sjödin M. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 4828.
- Kim E., Leverage W.T., Liu Y. et al. // Analyst. 2013. V. 139. P. 32.
- Протасенко Н.А., Барышникова С.В., Черкасов А.В., Поддельский А.И. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. С. 473 (Protasenko N.A., Baryshnikova S.V., Cherkasov A.V., Poddelsky A.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 478).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422070077>
- Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. Art. e6593.
- Chaudhary N.K., Guragain B., Chaudhary S.K., Mishra P. // Bibechana. 2021. V. 18. P. 214.
- Zhao F., Liu Z.-Q. // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. P. 791.
- Li Y.-F., Liu Z.-Q. // Eur. J. Pharm. Sci. 2011. V. 44. P. 158.
- Diab M.A., Mohamed G.G., Mahmoud W.H. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. Art. e4753.
- Chen W., Ou W., Wang L. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15678.
- Smolyaninov I.V., Poddelsky A.I., Baryshnikova S.V. et al. // App. Organomet. Chem. 2018. V. 32. Art. e4121.
- Baryshnikova S.V., Poddelsky A.I. // Molecules. 2022. V. 27. Art. 3928.
- Berrones-Reyes J.C., Munoz-Flores B.M., Uscanga-Palomeque A.C. // ChemSelect. 2020. V. 5. P. 1623.
- Baryshnikova S.V., Fukin G.K., Poddelsky A.I. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 923. Art. 121421.
- Dehghani-Firouzabadi A.A., Sobhani M., Notash B. // Polyhedron. 2016. V. 19. P. 49.
- Kajal A., Bala S., Kamboj S. et al. // J. Catalysts. 2013. Art. 893512.
- Mandal A., Sarkar A., Adhikary A., Samanta D., Das D. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15461.
- Kagkelari A., Bekiari V., Stathatos E. et al. // J. Lumines. 2009. V. 129. P. 578.
- Satheesh C.E., Pushpanathan N.S.K., Kumar P.R. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. Art. e5111.
- Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
- Райхардт К. // Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
- Astafova T.V., Arsenyev M.V., Rumyantsev R.V. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 22179.
- APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
- Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Tech. 2020. V. 55. Art. 1900184.
- Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
- Emsley J. // The Elements. Clarendon Press. Oxford. 1991.
- Baryshnikova S.V., Poddelsky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.

42. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov A.V., Smolyaninov I.V.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 495. Art. 118963.
43. *Бацанов С.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (*Batsanov S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. P. 1694).
44. *Padnya P., Shibaeva K., Arsenyev M. et al.* // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 2334.
45. *Memišević M., Zahirović A., Višnjevac A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 525. Art. 120460.
46. *Бацанов С.С.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031 (*Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. P. 871).
47. *Satheesh C.E., Krishna P. M., Kumar P.R. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1254. Art. 132365.
48. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. № 33. P. 5230.
49. *Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8216.

УДК 539.26:547.812.7

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМЕНАТА МАГНИЯ

© 2023 г. Л. И. Ивашенко^{1, *}, С. В. Козин^{1, 2}, Л. В. Васильева¹, А. М. Васильев¹,
В. В. Доценко^{1, 3}, Н. А. Аксёнов³, А. А. Кравцов^{1, 2}

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

³Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

*e-mail: levmag1@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Координационное соединение $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) получено реакцией коеновой кислоты (H_2Com) с ацетатом магния в водном растворе. Методом (P)XRD подтверждено образование новой индивидуальной фазы. Брутто-формула полученного соединения определена на основании данных EDXRF и термогравиметрии. Изучена термоокислительная стабильность коената магния методом синхронного термического анализа в атмосфере воздуха. Молекулярное строение комплекса обсуждается посредством спектральных методов (ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии) и детально исследовано с привлечением метода рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2207835). Коменат магния кристаллизуется в триклинной сингонии пространственной группы $P\bar{1}$, структура комплекса стабилизируется за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей между координированными молекулами воды, анионами кислоты и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Ключевые слова: коеновая кислота, β -гидрокси- γ -пироны, нейропротекторные средства, комплексы магния, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600412, **EDN:** TUXRAK

Коеновая кислота (5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоновая кислота, H_2Com , H_2L) достаточно долгое время активно используется как молекулярная платформа для получения новых производных γ -пирана (4-оксо-4H-пирана), а также как комплексообразующий агент [1, 2]. Микробиологический способ получения H_2Com основан на переработке природного сырья, содержащего галактозу, бактериями *Glucanobacter oxydans* [3].

Как сама коеновая кислота, так и ее производные обладают рядом биологических эффектов. Коеновая кислота и ее магниевые и литиевые производные обладают нейропротекторными свойствами, проявляя ярко выраженное антиоксидантное, умеренное анксиолитическое и антиамнестическое действие [4–6].

В лечении язвенных болезней желудочно-кишечного тракта и ожогов кожных поверхностей клинически доказан хороший эффект препарата Бализ-2, в состав которого входит коеновая кислота [7]. Коеновая кислота оказывает анальгетический эффект, будучи агонистом μ -опиоидных рецепторов [8]. Теоретическими расчетами было показано, что взаимодействие с μ -опиоидными

рецепторами возможно только в том случае, если H_2Com образует хелатные комплексы с ионами металлов [9, 10]. В связи с этим представляет интерес экспериментальное изучение возможности образования, строения и свойств комплексных соединений подобных лигандов с ионами Mg^{2+} в водном растворе.

Препараты магния широко применяются и исследуются в фармакологии в связи с высокой биологической активностью солей магния(II). Ионы Mg^{2+} оказывают антигипертензивное, антиаритмическое, противовоспалительное и антикоагулянтное действие, поэтому применение препаратов магния может быть полезным при профилактике и лечении сердечно-сосудистых заболеваний [11]. Ионы Mg^{2+} способны предотвращать кальциевую перегрузку нейронов за счет блокирования ионных каналов NMDA-рецепторов, а также регулировать функцию тормозных рецепторов γ -аминомасляной кислоты (ГАМК) [12]. Данные эффекты позволяют рассматривать соли магния(II) как потенциальные средства в борьбе с последствиями постинсультных состояний и лечения нейродегенеративных заболеваний ЦНС. Актуальной

задачей фармакологии является поиск новых лигандов, которые бы усиливали воздействие ионов биометаллов за счет синергии. Установленный защитный эффект H_2Com дает основание рассматривать ее как потенциальный лиганд для ионов Mg^{2+} в контексте поиска новых нейропротекторных и кардиопротекторных средств.

Ранее нами были исследованы свойства и биологические эффекты комената магния [4, 13–15], однако в литературе отсутствуют данные о структурных особенностях данного соединения. В настоящей работе впервые представлены результаты структурных и спектральных исследований комената магния $[Mg(HCom)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе JEOL 400 (400 МГц на ядрах 1H , 100 МГц – ^{13}C) в растворе D_2O при 298 К. В качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза, спектральное разрешение ± 4 см $^{-1}$. Элементный анализ проводили методом фундаментальных параметров на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе EDX-8000. Чистоту полученных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А (ООО “Имид”, Краснодар), элюент ацетон–гексан (1 : 1), проявитель – пары йода, УФ-детектор. Для синтеза в качестве исходных соединений использовали $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (“ч. д. а”, >99.5%, Хим-Крафт). Все эксперименты проводили с использованием бидистиллированной воды.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматическом дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Измерения кривых зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения 2θ проводили при комнатной температуре (298 К). Условия проведения съемки: излучение – CuK_α – 1.54 Å, 40 кВ, 30 мА, скорость съемки 1°/мин в диапазоне углов 2θ 10°–60° с шагом сканирования 0.02; отклоняющая щель (DS) 1°, рассеивающая щель (SS) 1° и приемная щель (RS) 0.3 мм, время экспозиции 1.2 с. Идентификацию пиков на дифрактограммах и количественное содержание фаз проводили с помощью программного комплекса PDWin 2.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-409

РС Luxx (Netzsch, Германия). Испытания осуществляли в окислительной атмосфере (воздух) в алундовых тиглях в условиях программируемого изотермического нагрева с эталоном $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагрева 10°С/мин, диапазон температур 30–1000°С.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на двухлучевом спектрофотометре U-2900 (HITACHI, Япония) в кварцевых кюветках ($l = 10$ мм) в спектральном диапазоне 190–400 нм. Эмпирические спектры сглаживали при помощи быстрого Фурье-преобразования (FFT) с использованием программного комплекса OriginLab 2019.

Синтез 5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоновой (коменовой) кислоты с выходом 80% выполняли окислением глюкозы с помощью штамма 003 бактерий *Gluconobacter oxydans* по методикам [16, 17] и с последующей очисткой методом колоночной хроматографии.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3339 ($O^8-H(H_2L)$), 3089 (C–H), 2997–2467 (O–H). Спектр ЯМР 1H (D_2O ; 298 К; δ , м.д.): 7.03 (с., 1H, C^3-H), 8.02 (с., 1H, C^6-H). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O ; 298 К; δ , м.д.): 176.9 (C^4), 164.2 (COOH), 156.5 (C^2), 146.4 (C^5), 142.3 (C^6), 115.3 (C^3).

Синтез 5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоксилата (комената) магния (I) выполняли по модифицированной методике [13] обработкой раствора 1.00 г (6.4 ммоль) коменовой кислоты в 25 мл воды при температуре $80 \pm 2^\circ C$ раствором 0.69 г (3.2 ммоль) $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ в 5 мл воды. В результате реакционная масса приобретала значение pH 4.5–5.0 и окрашивалась в желтый цвет. Коменат магния выделяли из раствора упариванием на $\sim 3/4$ от первоначального объема, при этом коменат магния начинал кристаллизоваться из горячего раствора. Полученный продукт дополнительно очищали перекристаллизацией из бидистиллята. Выход 2.61 г (85%).

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3500 ($O^8-H(H_2L)$), 3190, 3093 (C–H), 2976 (O–H H_2O), 1691 ($\nu(C^4=O)$), 1601 $\nu_{as}(COO^-)$, 1556 ($C^1=O$), 1462, 1352 $\nu_s(COO^-)$, 1271, 1213 (C^1-O), 1157 (C^5-O-H), 1101, 935, 893, 854, 804, 771, 663, 561, 517, 411.

Спектр ЯМР 1H (D_2O ; 298 К; δ , м.д.): 6.94 (с., 1H, C^3-H), 8.00 (с., 1H, C^6-H). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O ; 298 К; δ , м.д.): 177.2 (C^4), 165.3 (COOH), 158.6 (C^2), 146.1 (C^5), 142.0 (C^6), 114.4 (C^3).

Найдено, %: C 28.11; H 4.45; O 57.81; Mg 5.14.

Для $C_{12}H_{22}O_{18}Mg$

вычислено, %: C 30.11; H 4.63; O 60.17; Mg 5.08.

РСА кристалла соединения I выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Super-Nova, Dual, Cu at zero, Atlas S2 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) при 293(2) К. Структуры решены с помощью программных пакетов Olex2 [18] и SHELXT [19] с использованием метода наименьших квадратов. Оставшиеся неводородные атомы локализованы прямым методом посредством последовательных вычислений разностных карт Фурье. Положения атомов уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием SHELXL [20]. Вклады атомов водорода учтены при вычислениях, но не уточнены. Во всех случаях местоположения наибольших пиков, а также величины остаточной электронной плотности в окончательных разностных картах Фурье химически незначительны.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки: триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, $M = 478.60 \text{ г/моль}$, $a = 6.7265(2)$, $b = 7.0802(2)$, $c = 10.7367(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.337(3)^\circ$, $\beta = 96.095(2)^\circ$, $\gamma = 103.071(2)^\circ$, $V = 477.84(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.711 \text{ мм}^{-1}$, $\rho(\text{выч.}) = 1.663 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 250.0$, область углов съемки $\theta = 8.584^\circ - 152.2^\circ$; интервалы индексов отражений: $-8 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 8$, $-12 \leq l \leq 13$, число измеренных отражений 9635 ($8.584^\circ \leq 2\theta \leq 152.2^\circ$), число независимых отражений 1990 ($R_{\text{int}} = 0.0180$, $R_\sigma = 0.0104$). R -факторы ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0248$ ($wR_2 = 0.0657$), R -факторы по всем отражениям: $R_1 = 0.0251$ ($wR_2 = 0.0657$); GOOF по F^2 1.107, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.38/-0.21 \text{ е \AA}^{-3}$.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2207835); www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Элементный состав комплекса определяли методом количественного рентгенофлуоресцентного анализа с энергетической дисперсией. Прибор EDX-8000 (Shimadzu, Япония) на базе кремниевого дрейфового детектора (SDD) с термоэлектрическим охлаждением. Условия проведения анализа: в качестве источника возбуждающего излучения использовали рентгеновскую трубку с родиевым анодом, время экспозиции 500 с, диаметр облучаемой зоны 10 мм, угол падения на образец 45° , угол рассеяния на детектор 45° , процессы рассеяния и отражения излучения происходили в вакуумированной среде. Для приготовления пробы использовали 1.0–1.2 г пробы, истертой до 10 мкм в агатовой ступке. Навеску прессовали в таблетку диаметром 20 мм (подложкой служил воск (WAX) – 0.7 г) с использованием пресс-формы с усилием 15 тонн.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коменат магния $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) получен взаимодействием коеновой кислоты с гидратом ацетата магния при нагревании в воде (схема 1). Строение продукта реакции было детально исследовано с использованием РФА, термического анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , УФ-спектроскопии и РСА.

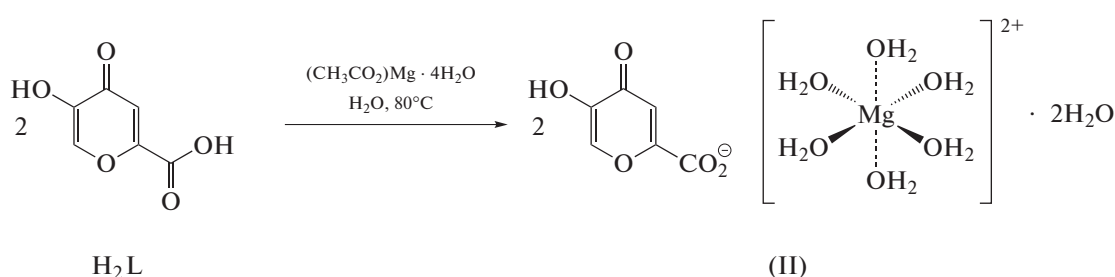


Схема 1.

Индивидуальность фазы определяли с помощью РФА. Согласно экспериментально полученной дифрактограмме порошка, исследуемый образец I имеет кристаллическую структуру и характеризуется определенным набором значений 2θ , межплоскостных расстояний d_{hkl} и относительных интенсивностей I (%). Определение фазового состава синтезированного вещества проводили путем соотнесения полученного экспериментального

набора значений 2θ и d_{hkl} со значениями 2θ и d_{hkl} эталонных дифрактограмм однофазных веществ ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, коеновая кислота), которые были предварительно записаны.

Три дифрактограммы, представленные на рис. 1, показывают наличие фаз индивидуальных соединений, причем принадлежащих к разным кристаллографическим группам, и отсутствие аморф-

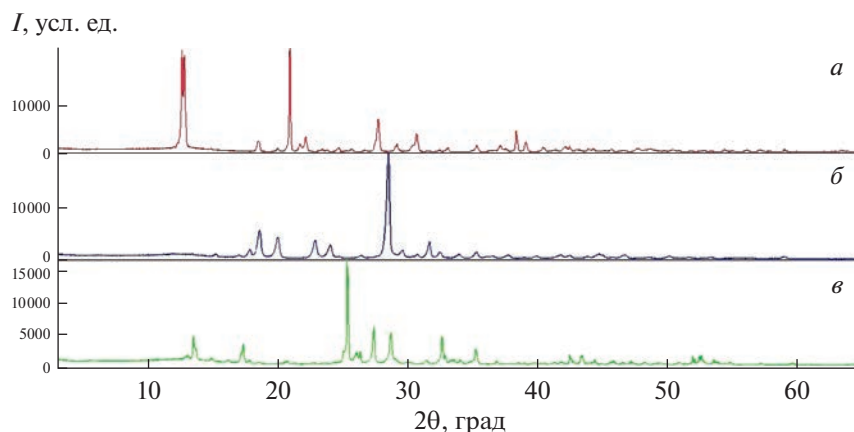


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы: тетрагидрата ацетата магния (а); коеновой кислоты (б); синтезированного комената магния I (в).

ных примесей. Идентифицировать отличие можно по нескольким наиболее высоким по величине интегральной интенсивности рефлексам. Так, для исходных компонентов (d , Å): ацетата магния — 7.03431, 6.92693, 4.24540; коеновой кислоты — 3.13068, 4.76088, 4.43165; продукта реакции (комената магния) — 3.51591, 3.25920, 3.11460 (рис. 1). Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей исходных соединений и синтезированного координационного соединения показало, что новое координационное соединение существенно различается от подобного ему исходного соединения — коеновой кислоты. Следовательно, полученный комплекс имеет индивидуальную кристаллическую решетку.

Термическое поведение и гидратный состав координационного соединения были исследованы по данным синхронного термического анализа. На рис. 2 приведены кривые термического анализа (ТГ, ДТГ, ДСК), комената магния I. Тер-

моллиз данного соединения включает нескольких стадий. На кривой ДСК отмечается интенсивный эндоэффект (-4.193 мВт/мг), по которому можно судить о том, что при температуре до 205°C происходит дегидратация с потерей массы 29.73% по кривой ТГ, что соответствует потере восьми молекул воды. Высокая температура дегидратации свидетельствует о том, что молекулы воды в составе комплекса занимают внутрисферное положение. Дальнейшее повышение температуры в диапазоне $205\text{--}304^{\circ}\text{C}$ сопровождается слабым поглощением тепла (-1.122 мВт/мг) с потерей массы в 11.83 и 3.94%, что указывает на протекание процессов внутримолекулярной дегидратации (отщепление одной ОН-группы) и декарбоксилирования молекул лиганда, окружающих катион Mg^{2+} . Можно предположить, что в этом случае протекают сложные преобразования, обусловленные внутримолекулярной перегруппировкой в более выгодное термодинамическое состояние. В темпе-

Таблица 1. Сопоставление результатов физико-химического анализа, полученных при установлении брутто-формулы комената магния

Составные части комплекса	Найдено, мас. %			Вычислено, мас. %
	термогравиметрия	РФ-элементный анализ	комплексометрическое титрование	
Mg^{2+}	5.30	5.14	5.25	5.08
HCom^-	61.47	63.52		64.81
H_2O	29.73			30.11

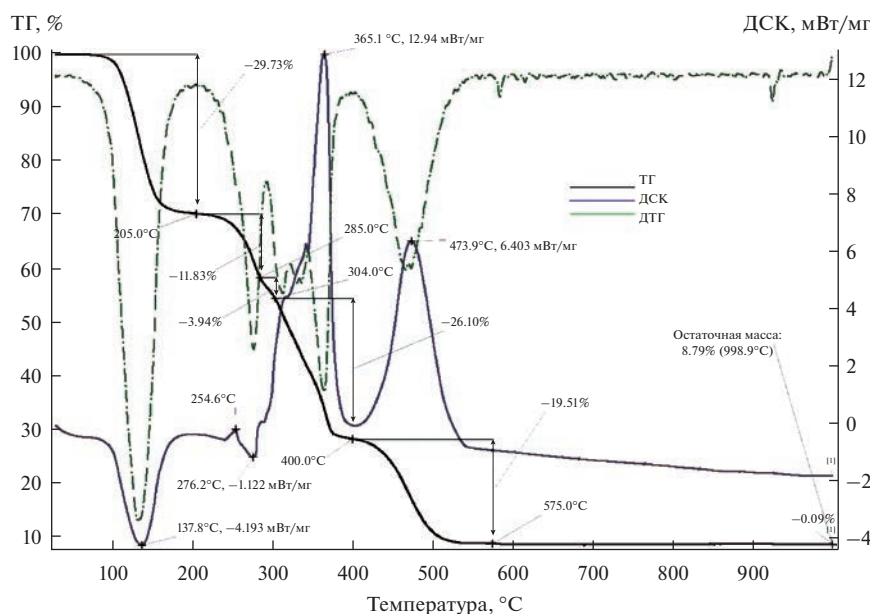


Рис. 2. ТГ-, ДТГ-, ДСК-кривые комплекса I.

ратурных интервалах 304–400 и 400–575°C на кривой ДСК отмечаются два сильно выраженных экзоэффекта (365.1°C, 12.94 мВт/мг и 473.9°C, 6.403 мВт/мг). Это можно объяснить дальнейшим протеканием термолиза остатков коеновой кислоты в две четко выраженные стадии с уменьшением массы на 26.10%, а затем на 19.51%. Конечным продуктом термолиза является оксид магния, что подтверждается результатом рентгенофлуоресцентного элементного анализа продукта озольнения. В табл. 1 представлены обобщенные результаты физико-химических методов исследования, использованных для нахождения общей формулы комената магния – $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Способ координации анионов коеновой кислоты (HCom^-) в комплексе магния(II) определяли

по данным ИК-спектроскопии. Отнесение характеристичных полос поглощения в ИК-спектре проводили путем сравнения его со спектром H_2Com и анализом литературных данных по β -гидрокси- γ -пиронам. В ИК-спектре (табл. 2) отмечается смещение на 162 см^{-1} полосы $\nu(\text{O}-\text{H})$ в составе H_2Com (3500 см^{-1}), что говорит о разрыве внутримолекулярных водородных связей в исходных димерах лиганда (полосы поглощения в области $3000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$). Наблюдается уширение полосы вблизи $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ γ -пироновой структуры, которая перекрывается с $\nu(\text{O}-\text{H})(\text{H}_2\text{O})$, что подтверждают данные термического анализа, показавшие наличие в составе комплекса большое количество координированных молекул воды. В ИК-спектре комплекса полоса валентных колебаний COOH-

Таблица 2. Характеристические частоты (см^{-1}) и их отнесения в ИК-спектрах коеновой кислоты (H_2L) и комената магния I

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ (H_2O)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ($>\text{C}=\text{O}$)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ($>\text{COOH}$)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (γ -пирона)	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	$\delta(\text{C}-\text{OH})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
H_2L	3338	3086	3000–2450	1726	1628				1219	1203	1144	1099	
I	3500	3093	3190–2975	1691		1601	1352	249	1271	1213	1157	1101	517

Таблица 4. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комената магния I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{12}H_{22}MgO_{18}$
M	478.60
Температура, К	293(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
a , Å	6.7265(2)
b , Å	7.0802(2)
c , Å	10.7367(4)
α , град	103.337(3)
β , град	96.095(2)
γ , град	103.071(2)
V , Å ³	477.84(3)
Z	1
ρ (выч.), г/см ³	1.663
μ , мм ⁻¹	1.711
$F(000)$	250.0
Размер кристалла, мм	$0.417 \times 0.324 \times 0.307$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	8.584–152.2
Диапазоны h, k, l	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -12 \leq l \leq 13$
Число измеренных рефлексов	9635
Число независимых рефлексов (R_{int}, R_σ)	1990 (0.0180, 0.0104)
Данные/ограничения/параметры	1990/0/179
GOOF по F^2	1.107
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0248, wR_2 = 0.0655$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0251, wR_2 = 0.0657$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	0.38/–0.21

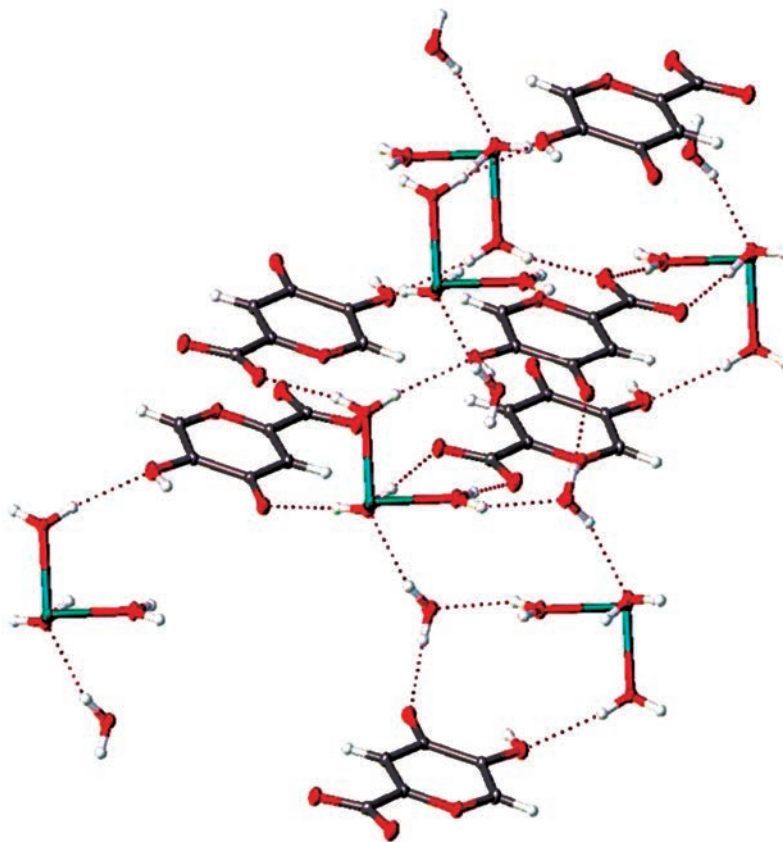
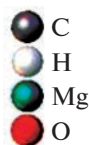


Рис. 4. Короткие межмолекулярные контакты в кристалле коената магния I.

контакты (рис. 4), которые наблюдаются в данной структуре. Упаковка молекул в кристаллической решетке стабилизируется разветвленной системой водородных связей с участием сольватных молекул воды и атомов кислорода различных функциональных групп ионизированных молекул лигандов. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединения приведены в табл. 4. Наиболее важные длины связей и величины валентных углов в пределах координационного полиэдра представлены в табл. 5. Ион Mg^{2+} находится в шестикоординированном кислородном окружении, образованном внутрисферно координированными молекулами воды.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования НОЦ ЦКП “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” (регистрационный номер 3109) и оборудования центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008) Кубанского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Южного научного центра РАН (AAAA-A19-119040390083-6) и Кубанского научного фонда в рамках Конкурса научно-инновационных проектов, ориентированных на коммерциализацию (НИП-20.1/15).

Таблица 5. Основные длины связей и валентные углы для $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Mg(1)–O(2) ¹	2.0684(8)	O(8)–C(5)	1.3481(13)
Mg(1)–O(2)	2.0684(7)	O(7)–C(4)	1.2498(13)
Mg(1)–O(1) ¹	2.0841(8)	O(4)–C(1)	1.2508(13)
Mg(1)–O(1)	2.0841(8)	C(5)–C(4)	1.4512(14)
Mg(1)–O(3)	2.0400(8)	C(5)–C(6)	1.3519(15)
Mg(1)–O(3) ¹	2.0400(8)	C(4)–C(3)	1.4403(14)
O(6)–C(2)	1.3467(12)	C(2)–C(1)	1.5230(14)
O(6)–C(6)	1.3583(13)	C(2)–C(3)	1.3510(15)
O(5)–C(1)	1.2463(13)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(2)Mg(1)O(2) ¹	180.0	C(2)O(6)C(6)	118.94(8)
O(2) ¹ Mg(1)O(1) ¹	90.83(3)	O(8)C(5)C(4)	120.80(9)
O(2)Mg(1)O(1)	90.83(3)	O(8)C(5)C(6)	119.27(9)
O(2) ¹ Mg(1)O(1)	89.17(3)	C(6)C(5)C(4)	119.90(10)
O(2)Mg(1)O(1) ¹	89.17(3)	O(7)C(4)C(5)	121.06(9)
O(1) ¹ Mg(1)O(1)	180.00(3)	O(7)C(4)C(3)	124.32(9)
O(3) ¹ Mg(1)O(2) ¹	86.85(3)	C(3)C(4)C(5)	114.60(9)
O(3)Mg(1)O(2)	86.85(3)	O(6)C(2)C(1)	112.80(9)
O(3) ¹ Mg(1)O(2)	93.15(3)	O(6)C(2)C(3)	122.42(9)
O(3)Mg(1)O(2) ¹	93.15(3)	C(3)C(2)C(1)	124.77(9)
O(3) ¹ Mg(1)O(1) ¹	90.32(3)	C(5)C(6)O(6)	122.96(9)
O(3)Mg(1)O(1)	90.32(3)	O(5)C(1)O(4)	127.81(10)
O(3)Mg(1)O(1) ¹	89.68(3)	O(5)C(1)C(2)	115.19(9)
O(3) ¹ Mg(1)O(1)	89.68(3)	O(4)C(1)C(2)	116.99(9)
O(3) ¹ Mg(1)O(3)	180.0	C(2)C(3)C(4)	121.06(10)

Коды симметрии: ¹ – x, 1 – y, 2 – z.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cavalieri L.F.* // Chem. Rev. 1947. V. 41. № 3. P. 525. <https://doi.org/10.1021/cr60130a004>
2. *Kandioller W., Kurzwernhart A., Hanif M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 5. P. 999.
3. *Aida K.* // J. Agric. Chem. Soc. Jpn. 1955. V. 19. № 2. P. 97. <https://doi.org/10.1080/03758397.1955.10857272>
4. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. и др.* // Бюл. эксперим. биол. мед. 2021. Т. 171. № 3. С. 319 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsov A.A. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2021. V. 171. № 3. P. 319). <https://doi.org/10.47056/0365-9615-2021-171-3-319-322>
5. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцова А.Н. и др.* // Бюл. эксперим. биол. мед. 2017. Т. 163. № 3. С. 325 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsova A.N. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2017. V. 163. № 3. P. 344). <https://doi.org/10.1007/s10517-017-3800-4>
6. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. и др.* // Экспер. клин. фармакол. 2013. Т. 76. № 8. С. 9 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsov A.A. et al.* // Russ. J. Exp. Clin. Pharmacol. 2013. V. 76. № 8. P. 9). <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2013-76-8-9-12>
7. *Шурыгин А.Я., Злищева Л.И., Расулов Ж.Г., Ушаков А.Д.* Патент № 2026351 С1 Российская Федерация. Заявл. 01.09.1992. Оpubл. 09.01.1995. Заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью “Бализ Фарм”.
8. *Дик О.Е., Шельх Т.Н., Плахова В.Б. и др.* // Докл. РАН. Биохимия, биофизика и молекулярная биология. 2015. Т. 462. № 2. С. 230 (*Dick O.E., Shelykh T.N., Plakhova V.B. et al.* // Dokl. Biochem. Biophys. 2015. V. 462. № 1. P. 155). <https://doi.org/10.7868/S086956521514025X>
9. *Рогачевский И.В., Плахова В.Б., Домнин И.Н. и др.* // Клин. патофизиология. 2006. № 1. С. 15.
10. *Рогачевский И.В., Плахова В.Б.* // Журн. общ. хим. 2006. Т. 76. № 11. С. 1904 (*Rogachevskii I.V., Plakhova V.B.* // Zh. Obshch. Khim. 2006. T. 76. No 11. P. 1904)

- va V.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 11. P. 1820).
<https://doi.org/10.1134/S1070363206110272>
11. Fiorentini D., Cappadone C., Farruggia G. et al. // Nutrients. 2021. V. 13. № 4. P. 1136.
<https://doi.org/10.3390/nu13041136>
12. Kirkland A.E., Sarlo G.L., Holton K.F. // Nutrients. 2018. V. 10. № 6. P. 730.
<https://doi.org/10.3390/nu10060730>
13. Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. и др. Патент № 2528914 С1 Российская Федерация. № 2013141871/15. Заявл. 12.09.2013. Оpubл. 20.09.2014. Заявитель Кубанский государственный университет.
14. Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Хаблюк В.В. и др. // Бюл. эксперим. биол. мед. 2015. Т. 159. № 4. С. 457 (Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Khablyuk V.V. et al. // Bull. Exp. Biol. Med. 2015. V. 159. № 4. P. 466).
<https://doi.org/10.1007/s10517-015-2993-7>
15. Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. // Бюл. эксперим. биол. мед. 2018. Т. 165. № 4. С. 457 (Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsov A.A. // Bull. Exp. Biol. Med. 2018. V. 165. № 4. P. 465).
<https://doi.org/10.1007/s10517-018-4195-6>
16. Шурыгин А.Я., Шурыгина Л.В., Лобова Н.Н. Патент № 2459623 С1 Российская Федерация. № 2011134045/10. Заявл. 16.08.2011. Оpubл. 27.08.2012.
17. Шурыгин А.Я. Патент № 2287583 С1 Российская Федерация. № 2005117323/13. Заявл. 06.06.2005. Оpubл. 20.11.2006.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341.
<https://doi.org/10.2138/am-2021-7785>
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

УДК 546.742;547.47;548.737

ВТОРОЙ ПРИМЕР КУБАНОПОДОБНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) В РЯДУ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТАУРИНА

© 2023 г. Е. О. Землякова¹, Л. А. Хамидуллина^{1, 2}, И. С. Пузырев^{1, *},
П. Д. Тобышева¹, Ю. С. Петрова², Л. К. Неудачина²,
П. А. Слепухин¹, А. В. Пестов^{1, 2}

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

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

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

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Синтезирован новый гомометаллический кубаноподобный комплекс никеля(II) на основе N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфонокислоты $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и изучено его строение методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2211359). В кристалле комплекса металлоцентры объединены в тетраэдры с расстояниями $\text{Ni} \dots \text{Ni}$ 3.144–3.201 Å, дополняемые до кубанов μ_3 -мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп. Координационное окружение каждого металлоцентра – искаженный октаэдр, лиганд депротонирован, находится в фациальной конформации, выполняет тридентатную функцию, формируя два шестичленных сопряженных хелатных цикла.

Ключевые слова: кубаноподобный комплекс никеля(II), N-производные таурина, комплексообразование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X2260045X, **EDN:** TUZEZI

Методология направленного синтеза координационных соединений определяется пониманием влияния строения полидентатного лиганда на структуру комплекса [1]. Наличие нескольких донорных атомов в лиганде обуславливает возможности для формирования комплексов с разнообразными структурными особенностями и свойствами [1]. Аминокислоты являются ключевыми участниками обменных процессов, протекающих во всех живых организмах, и их производные, будучи эффективными хелатирующими агентами [1–5], могут найти применение в регуляции метаболизма ионов металлов, в том числе никеля, в растениях. Кроме общего токсического эффекта при высоких концентрациях ионов никеля, который проявляется в ингибировании митотической и ферментативной активностей, в нарушении водного баланса, фотосинтеза, метаболизма азота [6] и в индукции окислительного стресса [7], физиологическая роль ионов никеля, как и многих других ионов металлов, для высших растений состоит в участии в метаболизме на протяжении всего жизненного цикла. Ионы никеля входят в

состав растительных ферментов гидрогеназ и уреаз, поэтому их низкая концентрация в растительных тканях вызывает нарушение метаболизма азота и накопление мочевины в опасных для растений концентрациях [6], что приводит к повреждению клеток и в крайних случаях к гибели растения. При этом известно большое количество молекул-мишеней, активность которых может быть ингибирована ионами никеля, что вызывает хлороз, некроз, ингибирование роста побегов и корней, а также уменьшение площади листовой поверхности [6].

Кроме того, комплексы никеля на основе серо- и аминокислотосодержащих оснований Шиффа демонстрируют антибактериальные, противовирусные и противораковые свойства [8]. Получение новых комплексов никеля на основе S-содержащих аминокислотных производных важно для понимания образования, устойчивости и роли S-содержащих координационных центров в металлоэнзимах [9, 10], а также для оценки особенностей поведения Ni-содержащих ферментов в различных средах [11]. Таким

образом, с учетом важной роли координационных соединений никеля(II) в жизнедеятельности живых организмов и возможности получения полиядерных комплексов на основе 2-пиридилметил-содержащих лигандов [8, 12] синтез новых координационных соединений на основе N-производных аминокислот и оценка их биологической активности является важным инструментом создания новых фитогормональных агентов.

Настоящая работа — продолжение цикла исследований комплексообразующих свойств N-производных β -аланина [1, 4, 5, 12] и его структурного аналога — таурина [2, 3], демонстрирует возможность получения кубаноподобного комплекса никеля(II) $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) на основе N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты (HL).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-400 относительно TMC, растворитель D_2O . Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. Содержание никеля определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo. ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Синтез N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты (HL). Смесь 5.28 мл (0.05 моль) 2-винилпиридина и 6.25 г (0.05 моль) 2-аминоэтансульфокислоты в 30 мл воды выдерживали при 70°C 24 ч. Воду упаривали на ротаторном испарителе, к остатку добавляли 50 мл этанола, доводили до кипения и охлаждали до -18°C . Осадок отфильтровывали и сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 9.43 г (82%).

Найдено, % C 47.39; H 6.53; N 11.97; S 13.01.
Для $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$
вычислено, %: C 46.96; H 6.09; N 12.17; S 13.91.

Спектр ЯМР ^1H (D_2O ; δ , м.д.): 3.23 (т., 2H, $J = 6.4$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$); 3.27 (т., 2H, $J = 5.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.29 (т., 2H, $J = 6.4$, CH_2SO_3); 3.53 (т., 2H, $J = 5.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 7.37 (д, 1H, $J = 4.0$, $\alpha\text{-Hpy}$); 7.40 (т.,

1H, $J = 6.0$, $\beta\text{-Hpy}$); 7.85 (д., 1H, $J = 6.0$, $\beta'\text{-Hpy}$); 8.50 (т.д, 1H, $J = 6.0$, 1,2, $\gamma\text{-Hpy}$).

Синтез тетракис(μ_3 -гидроксо-N-(2-(2-пиридил)этил)-2-аминоэтансульфонато)тетраникеля(II) дигидрата (I). Навески 0.33 г (1.6 ммоль) HL и 128 мг (3.2 ммоль) гидроксида натрия растворяли в 5 мл воды, смешивали с раствором 0.47 г (1.6 ммоль) гексагидрата нитрата никеля в 5 мл воды и кристаллизовали при 20°C при медленном упаривании растворителя. Осадок отфильтровывали, сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 90%.

Найдено, % C 33.88; H 5.01; N 9.15; S 10.04; Ni 19.12.
Для $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Ni}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
вычислено, %: C 34.39; H 4.78; N 8.92; S 10.19; Ni 18.79.

РСА. Экспериментальные данные для комплекса I получены на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3 (CCD детектор, MoK_α , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при $T = 295(2) \text{ K}$. Введена эмпирическая поправка на поглощение [13]. Решение и уточнение структуры проведено с использованием пакета программ SHELX [14]. Все неводородные атомы решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. Кристаллографические данные, характеристики экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2211359; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

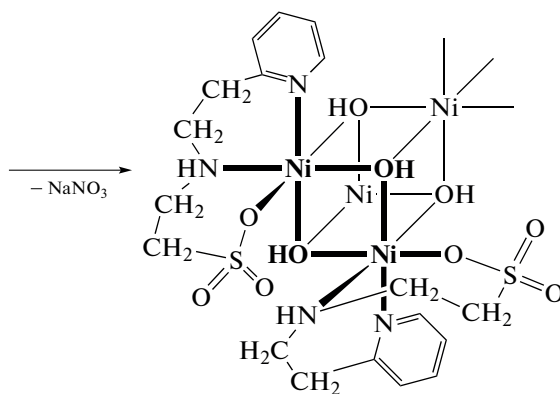
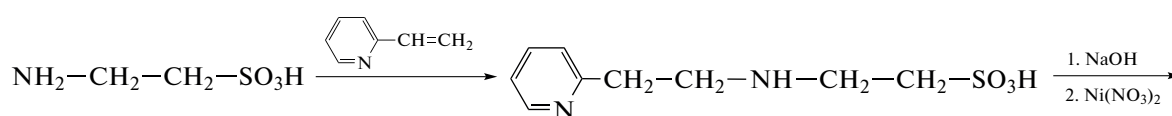
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза лиганда N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты (HL) использовали реакцию аза-Михаэля прямого присоединения таурина к 2-винилпиридину в воде. ЯМР ^1H и ИК-Фурье спектры HL представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

При последующей обработке натриевой соли соединения HL нитратом никеля(II) получили комплекс $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) (схема 1), состав и строение которого доказали методом РСА.

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{36}H_{60}N_8O_{18}S_4Ni_4$
M	1256.00
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
Z	4
$a, \text{\AA}$	12.4877(7)
$b, \text{\AA}$	19.7446(11)
$c, \text{\AA}$	20.0700(14)
α , град	90.00
β , град	91.471(6)
γ , град	90.00
$V, \text{\AA}^3$	4946.9(5)
ρ (выч.), г/см ³	1.686
μ , мм ⁻¹	1.747
$F(000)$	2608
Размеры кристалла, мм	$0.24 \times 0.18 \times 0.07$
Область сбора данных по θ , град	$2.16-30.84$
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 28, -28 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	28246
Независимых отражений	13608
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	8999
Число уточняемых параметров	665
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0523, 0.1166
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0879, 0.1406
GOOF (все отражения)	1.017
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.821/–1.040

**Схема 1.**

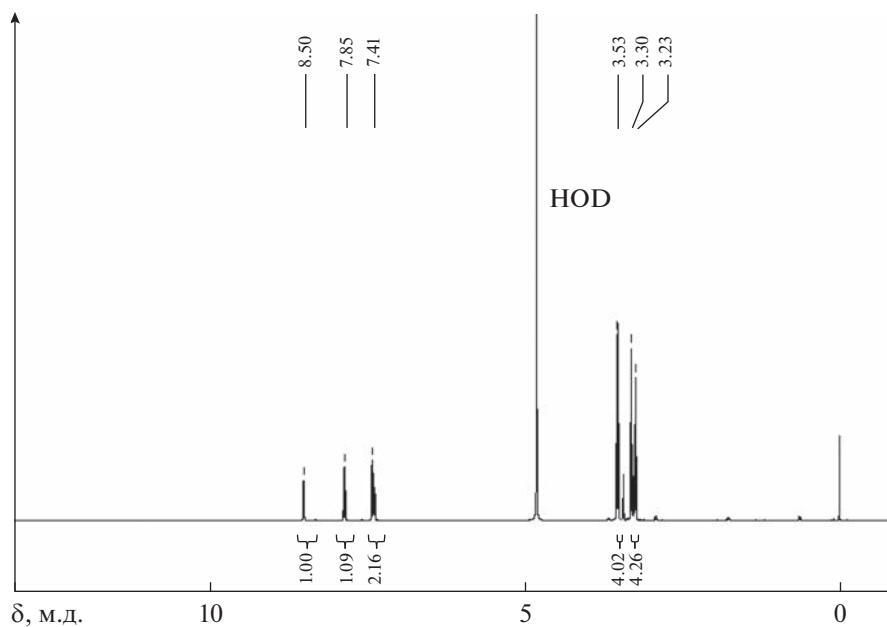


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H лиганда HL в D_2O (HOD – частично дейтерированная вода).

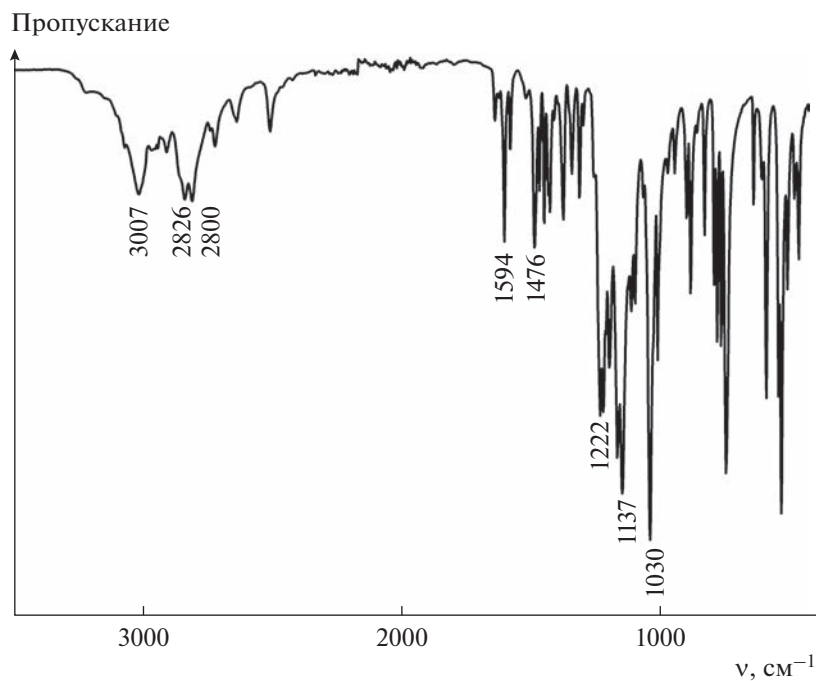


Рис. 2. ИК-Фурье спектр лиганда HL (ν , cm^{-1}): 3007 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$, 2826 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1594 cm^{-1} $\delta(\text{N-H})$, 1476 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1222 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$, 1137 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} $\nu(\text{S=O})$.

В кристалле I металлоцентры никеля(II) объединены в тетраэдры ($\text{Ni}\dots\text{Ni}$ 3.144–3.201 Å), дополняемые до искаженного кубанового остова Ni_4O_4 μ_3 -мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп (схема 1, рис. 3). В свою очередь, координационное окружение каждого из

четырех никелевых металлоцентров представляет собой искаженный октаэдр. Четыре атома никеля находятся в одинаковом координационном окружении, образуемом тремя донорными атомами одной молекулы депротонированного лиганда L. Экваториальная плоскость формируется атомом

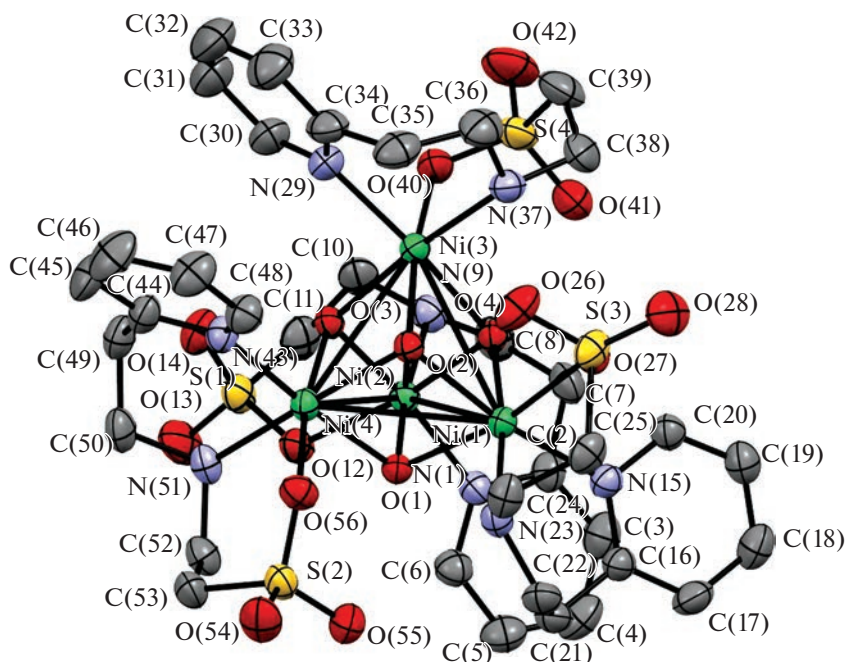


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса I в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности. Атомы водорода не изображены.

азота вторичной аминогруппы, атомами кислорода сульфогруппы лиганда и двух мостиковых гидроксильных групп. На аксиальной оси находятся атом кислорода третьей мостиковой гидроксильной группы и атом азота пиридина того же лиганда. Основные характеристики одного координационного узла представлены в табл. 2. Таким образом, каждый органический лиганд L тридентатен (схема 1, рис. 4), находится в фациальной конформации и формирует два сопряженных шестичленных хелатных цикла: один – тип NiNN, другой – NiNO. Тетраядерную структуру стабилизируют многочисленные межмолекулярные взаимодействия и внутримолекулярный π – π -стекинг ароматических колец органического лиганда. Фрагмент кристаллической упаковки кристалла I приведен на рис. 5. Расстояния между

центрами ароматических колец равны 3.703 и 3.880 Å.

В литературе среди нескольких известных гомометаллических комплексов никеля(II) с участием N-замещенных производных таурина комплекс I является вторым примером кубанового комплекса наряду с комплексом II, полученным на основе предыдущего гомологичного лиганда N-2-(2-пиридил)метил-2-аминоэтансульфокислоты [8]. Кубановые комплексы I и II имеют сходное химическое строение. Лиганды находятся в фациальной конформации, образуя по два сопряженных хелатных цикла, и выполняют тридентатную функцию. Сравнение длин связей показывает, что в комплексе I они имеют большее значение, чем в комплексе II, в том числе связи Ni–O с мостиковыми гидроксильными группами (табл. 3). Таким образом, переход от

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

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Ni(1)–O(1)	2.101(3)	O(1)Ni(1)O(27)	167.46(10)
Ni(1)–O(2)	2.090(3)	O(1)Ni(1)N(15)	106.74(11)
Ni(1)–O(27)	2.144(3)	O(1)Ni(1)N(23)	91.54(10)
Ni(1)–N(15)	2.111(3)	O(2)Ni(1)O(1)	78.02(10)
Ni(1)–N(23)	2.143(3)	O(2)Ni(1)O(27)	89.57(10)
Ni(1)–O(4)	2.047(2)	O(2)Ni(1)N(15)	170.80(10)

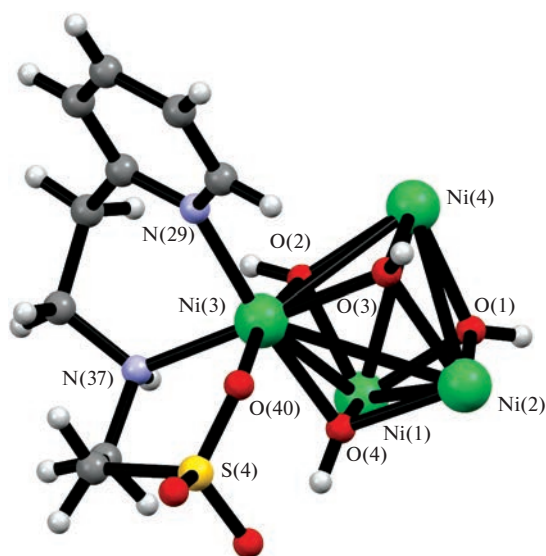


Рис. 4. Координационное окружение металлоцентра в комплексе I по данным PCA.

пятичленного хелатного цикла NiNN в комплексе II к шестичленному в комплексе I демонстрирует падение донорности всех дентатностей как лиганда, так и мостиковых гидроксильных групп. При этом донорность атома кислорода сульфогруппы сохраняется достаточной для участия в координационной сфере в противоположность комплексу никеля(II) на основе *N,N*-бис(2-гидроксиэтил)таурина, в котором сульфогруппа в координации не участвует [3].

Дополнительные отличия комплекса I от комплекса II состоят в меньшем количестве сольватных молекул воды (табл. 3) и другими значениями кристаллографических параметров, пространственной группой симметрии (для комплекса II – *C2/c*). Межцентроидные расстояния между пиридиновыми кольцами, участвующими в π - π -взаимодействии для комплекса II составляют 4.578 и 3.949 Å, а для комплекса I – 3.703 и 3.880 Å.

Таким образом, получение второго примера кубаноподобного комплекса никеля(II) на основе *N*-производных таурина демонстрирует подтверждение ранее обнаруженной закономерности влияния строения лиганда на состав и структуру координационного соединения [1, 5]. Действительно, увеличение дентатности и пространственных затруднений аминогруппы в ряду *N*-производных таурина, как и β -аланина, способствуют образованию олигоядерных координационных соединений. В результате *N*-производные таурина являются перспективными хелатирующими лигандами благодаря таким преимуществам, как относительно простое химическое строение, использование несложных методов органического синтеза для их получения. Это обеспечивает коммерческую доступность соединений, а также возможность простого направленного варьирования структуры

Таблица 3. Минимальные и максимальные значения длин связей в координационном узле кубановых комплексов никеля(II) в ряду производных таурина

Лиганд HL	Координационное соединение	Длина связи, Å				Литература
		Ni–OH	Ni–O	Ni–N	Ni–N _{пиридин}	
	[Ni ₄ L ₄ (OH) ₄] · 8H ₂ O	2.038 2.072	2.125 2.129	2.089 2.106	2.062 2.089	[8]
	[Ni ₄ L ₄ (OH) ₄] · 2H ₂ O	2.046 2.106	2.130 2.147	2.118 2.142	2.078 2.111	

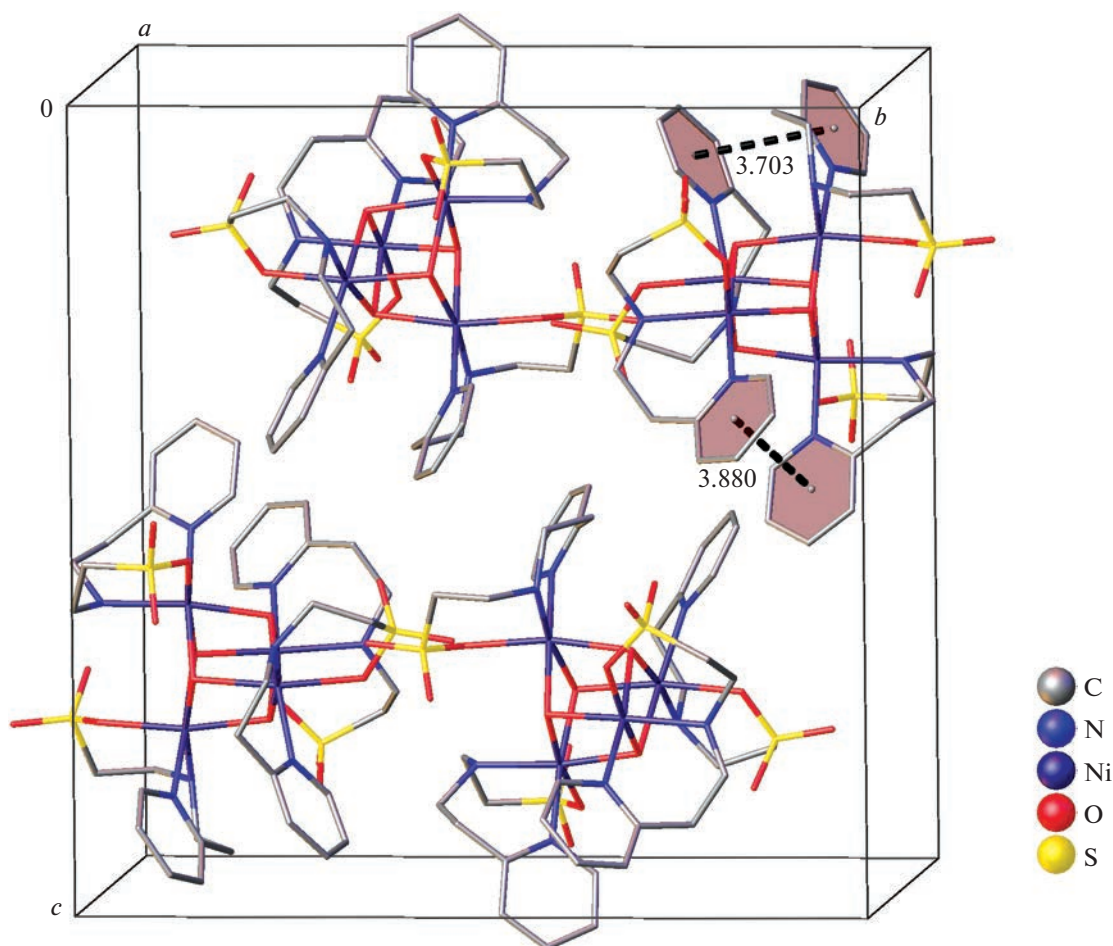


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки кристалла I. Расстояние указано в ангстремах.

лигандов для синтеза необходимых сложных координационных соединений.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-26-20068, <https://rscf.ru/project/22-26-20068>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пестов А.В., Слепухин П.А., Чарушин В.Н. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 3. С. 310 (Pestov A.V., Slepukhin P.A., Charushin V.N. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 3. P. 310). <https://doi.org/10.1070/RCR4461>
2. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 697 (Petrova Y.S., Neudachina L.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 617). <https://doi.org/10.1134/S0036023613050173>
3. Землякова Е.О., Пестов А.В., Слепухин П.А. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 11. С. 667 (Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 667). <https://doi.org/10.1134/S107032841811009X>
4. Ульянова М.И., Баскакова С.А., Аксенова Т.В. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 4. С. 213 (Ul'yanova, M.I., Baskakova, S.A., Akseanova, T.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 240). <https://doi.org/10.1134/S1070328415040090>
5. Пестов А.В., Слепухин П.А., Корякова О.В. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 4. С. 216 (Pestov A.V., Slepukhin P.A., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 216). <https://doi.org/10.1134/S107032841404006X>
6. Yusuf M., Fariduddin Q., Hayat S. et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2011. V. 86. № 1. P. 1.

7. *Fabiano C.C., Tezotto T., Favarin J. et al.* // *Front. Plant Sci.* 2015. V. 6. № 654.
8. *Li J.X., Jiang Y.M., Chen M.J.* // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 11. P. 1765.
9. *Hosler E.R., Herbst R.W., Maroney M.J. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 3. P. 804.
10. *Chohan B.S., Maroney M.J.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 5. P. 1906.
11. *Henderson R.K., Bouwman E., Spek A.L. et al.* // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. № 21. P. 4616.
12. *Пестов А.В., Слепухин П.А., Ятлук Ю.Г.* // *Коорд. химия.* 2011. Т. 37. № 8. С. 619 (*Pestov A. V., Slepukhin P.A., Yatluk Y.G.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. V. 37. № 8. P. 619).
<https://doi.org/10.1134/S1070328411070116>
13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.