

Том 49, Номер 5

ISSN 0132-344X

Май 2023



# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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

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



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 5, 2023

Первые периленовые комплексы неодима и диспрозия <i>Т. В. Балашова, С. К. Полякова, А. А. Фагин, В. А. Ильичев, К. А. Кожанов, Е. В. Баранов, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев</i>	259
Синтез, строение и распределение электронной плотности в кристаллах $K_2(L-Tr)_2(H_2O)$ (НТгр = триптофан) <i>Н. А. Бондарева, П. П. Пурьгин, Ю. П. Зарубин, П. В. Дороватовский, А. А. Корлюков, А. В. Вологжанина</i>	269
Гетеролептические металл-органические координационные полимеры лантаноидов (La, Ce, No) на основе лигандов анилатного типа и дикарбоновых кислот <i>О. Ю. Трофимова, А. В. Малеева, К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, А. В. Черкасов, А. В. Пискунов</i>	278
Структура и термические характеристики <i>тетраakis(3,5-динитро-2-пиридонато)кобальта(II)</i> <i>бис(триэтиламмония)</i> <i>М. Е. Никифорова, Д. Б. Каюмова, И. П. Малкерова, А. С. Алиханян, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, А. В. Хорошилов, И. Л. Далингер, А. М. Старосотников, М. А. Бастраков, И. Л. Еременко</i>	290
Галогенидные комплексы $[(2-Vr-5-MePy)_2ZnX_2]$ (X = Cl, Vr): строение и особенности нековалентных взаимодействий в кристаллической структуре <i>М. А. Вершинин, А. С. Новиков, С. А. Адонин</i>	298
Одновалентный тулий. Синтез и свойства TmI <i>А. А. Фагин, С. Ю. Бухвалова, В. А. Куропатов, М. Н. Бочкарев</i>	303
Удивительный пример сохранения кристаллической структуры 3,5-ди-( <i>трет</i> -бутил)-2- гидроксиазобензольного лиганда при образовании комплексов Ni(II) и Pd(II) <i>С. М. Алдошин, В. В. Ткачев, А. Н. Утеньшев, К. В. Боженко</i>	308
Синтез и строение органосульфонов тетрафенилстибония $Ph_4SbOSO_2R$ , $R = C_{10}H_{15}O, C_{10}H_4(OH-1)(NO_2)_{2-2,4}, C_{10}H_7-1, C_6H_4(COOH-2)$ <i>В. С. Сенчурин, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. В. Красносельская</i>	315



УДК 546.650+547.689.9+661.783/.789

## ПЕРВЫЕ ПЕРИЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕОДИМА И ДИСПРОЗИЯ

© 2023 г. Т. В. Балашова<sup>1</sup> \*, С. К. Полякова<sup>1</sup>, А. А. Фагин<sup>1</sup>, В. А. Ильичев<sup>1</sup>,  
К. А. Кожанов<sup>1</sup>, Е. В. Баранов<sup>1</sup>, Г. К. Фукин<sup>1</sup>, М. Н. Бочкарев<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 08.07.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Впервые получены периленовые комплексы неодима и диспрозия  $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2 \cdot \text{Per}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ) по реакции соответствующих диодидов с периленом в диметоксиэтаноле. Строение комплекса диспрозия установлено методом РСА (CCDC № 2184200). Для уточнения типа координации между катионом диспрозия и периленом в комплексе  $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2 \cdot \text{Per}$  выполнен анализ экспериментально-теоретической электронной плотности. Комплексы  $\text{Nd}$  и  $\text{Dy}$ , несмотря на одинаковый состав, имеют различное строение, что нашло отражение в их люминесцентных свойствах.

**Ключевые слова:** неодим, диспрозий, перилен, рентгеноструктурный анализ, фотолюминесценция, анализ экспериментально-теоретической электронной плотности

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600291, **EDN:** FYQEMP

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) привлекают внимание исследователей благодаря ряду уникальных свойств. Из-за планарности молекул и расширенной системы сопряженных  $\pi$ -связей они оказались эффективными донорными компонентами в донорно-акцепторных материалах как в твердом состоянии, так и в растворах [1–3]. Обладая хорошими оптоэлектронными свойствами, ПАУ находят применение в передовых областях фотоники и электроники в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs), полевых транзисторов и фотогальванических элементов [4–8]. ПАУ могут служить также синтетическими прекурсорами для синтеза фуллеренов, углеродных нанотрубок, нанографена и т.д. [9]. В последние годы возобновился интерес к разработке новых материалов на основе периленовых хромофоров благодаря их исключительной химической и фотохимической стабильности [10], высоким квантовым выходам флуоресценции [11] и большому диапазону цветов, доступных путем введения различных заместителей в периленовое ядро [12]. На сегодняшний день большинство исследований в этой области посвящено легкодоступным тетракарбоксимидам [13–15] перилена, перилентетракарбоновой кислоте и ее ангидриду [16–18], в которых атомы металла связаны с периленовыми лигандами через функциональные группы. Существует небольшое количество работ, где атом металла  $\pi$ -связан с периленовым ядром [19–23]. Соединения металлов, в которых существует  $\sigma$ -связь металла с ароматиче-

ским периленовым ядром мало изучены. В основном это соединения переходных металлов ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ), полученные из бромзамещенных производных перилена [24, 25]. Металлоорганические соединения лантанидов с периленовыми лигандами к началу настоящих исследований не были получены.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. Диметоксиэтан (ДМЭ) сушили бензофенон-кетилом натрия по стандартной методике и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием.  $\text{TmI}_2$ ,  $\text{NdI}_2$  и  $\text{DyI}_2$  получали по известным методикам [26, 27]. С,Н-элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer. Из-за крайней неустойчивости полученных лантаноидорганических соединений на воздухе данные элементного С,Н-анализа оказались плохо воспроизводимыми. Поэтому синтезированные соединения анализировали только на металл и иод методом комплексонометрии. ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры поглощения записывали в кварцевой кювете диаметром 1 см на спектрометре PerkinElmer Lambda-25 от 200 до 700 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ре-

гистрировали на спектрометре USB2000 при возбуждении диодным лазером 405 нм. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker Magnetech MS5000, оснащенным стандартным резонатором на рабочей частоте ~9.5 ГГц. Измерение магнитных моментов выполняли при комнатной температуре на изготовленном в лаборатории приборе, основанном на методе Фарадея, с использованием сравнения с известными образцами, как описано ранее [28]. Ошибка измерений не превышает 5%.

**Синтез DyI(Per)(DME)<sub>2</sub> · Per (I).** К смеси порошков перилена (0.0273 г, 0.11 ммоль) и DyI<sub>2</sub> (0.090 г, 0.26 ммоль) наконденсировали ДМЭ (15 мл). При непрерывном перемешивании и нагревании реакционной смеси от –45 до –10°С раствор постепенно приобретал фиолетово-бордовый цвет. После выдерживания в течение 2 ч при –10°С выпадал светло-серый осадок DyI<sub>3</sub>(DME)<sub>3</sub>. Раствор сливали с осадка, который промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Выход 70 мг (89%).

Раствор концентрировали до половины объема. При охлаждении до –20°С выпадало небольшое количество кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли декантацией, промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Из раствора полностью удаляли растворитель, оставшееся темно-бордовое твердое вещество промывали холодным ДМЭ и высушивали. Выход 67 мг (63%).

Найдено, %:	Dy 16.37;	I 13.61.
Для C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> IDy		
вычислено, %:	Dy 16.68;	I 13.03

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 1282 ср, 1249 сл, 1237 ср, 1206 сл, 1187 ср, 1153 сл, 1111 ср, 1083 ср, 1068 с, 1023 с, 969 ср, 850 с, 826 с, 809 с, 572 сл, 556 ср, 462 ср.

**Синтез NdI(Per)(DME)<sub>2</sub> · Per (II)** выполняли аналогично I из перилена (34 мг, 0.13 ммоль) и NdI<sub>2</sub> (107 мг, 0.27 ммоль) в растворе ДМЭ. Выход 76 мг (61%).

Найдено, %:	Nd 15.34;	I 13.55
Для C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> INd		
вычислено, %:	Nd 15.09;	I 13.27

ИК-спектр комплекса II аналогичен спектру соединения I.

**РСА I** проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK<sub>α</sub>-излучение, φ- и ω-сканирование, λ = 0.71073 Å). Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведены с использованием программы APEX3 [29]. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [30,

31]. Программа SADABS [32] использована для введения поправок на поглощение. Структура расшифрована прямыми методами по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [33]. Неводородные атомы уточнены полноматричным

МНК по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [34, 35]. Атомы водорода, за исключением H(1) и H(20), помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эква}}(\text{C})$  для CH<sub>3</sub>-групп,  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эква}}(\text{C})$  для остальных групп). Атомы H(1) и H(20) локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. В кристалле I обнаружены некоординированные молекулы перилена в соотношении 1 : 1 к молекуле Dy. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для I приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Дополнительная кристаллографическая информация для структуры I депонирована в КБСД (CCDC № 2184200; <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

**Кристаллический инвариант комплекса I.** Одноточечный DFT-расчет периодической трехмерной структуры DyI(Per)(DME)<sub>2</sub> · Per (I) выполняли в рамках обменно-корреляционного функционала B3LYP [36, 37] в программе CRYSTAL17 [38] с использованием смешанного полноэлектронного базисного набора – модифицированного DZP с пропущенными g-функциями для атомов Dy [39] и I [40] и 6-31G(d,p) для атомов C, O [41, 42] и H [42, 43]. Координаты атомов для одноточечного DFT-расчета брали из данных рутинного рентгеноструктурного эксперимента I. Коэффициент сжатия обратного пространства устанавливали равным четырем, что соответствует 30 К точкам в неприводимой зоне Бриллюэна, в которой диагонализировали гамильтонову матрицу.

Программу PLATON (версия 60119) [44] применяли для генерирования 49621 независимых индексов Миллера  $hkl$  с обратным разрешением до  $s = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$ . Опцию XFAC программы CRYSTAL17 использовали для получения набора теоретических структурных факторов  $F_{hkl}$  из функции электронной плотности, полученной одноточечным расчетом неоптимизированной кристаллической структуры I.

На основе рассчитанных структурных амплитуд  $F_{hkl}$  с помощью программы MoPro [45] в рамках мультипольного формализма Хансена–Коппенса [46] получали для каждого атома комплекса I заселенности сферически-симметричной валентной оболочки ( $P_{\text{val}}$ ) и мультипольных параметров ( $P_{\text{lm}}$ ), описывающих ее деформацию, вместе с соответствующими коэффициентами

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{48}H_{44}O_4IDy$
$M$	974.23
Температура, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	11.0917(6)
$b, \text{Å}$	26.1845(15)
$c, \text{Å}$	13.4206(8)
$\beta$ , град	103.318(2)
$V, \text{Å}^3$	3792.9(4)
$Z$	4
$\rho$ (выч.), $\text{мг/см}^3$	1.706
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	2.830
Размер кристалла, мм	$0.31 \times 0.27 \times 0.07$
$F(000)$	1932
Область сбора данных по $2\theta$ , град	2.20–27.00
Число отражений собранных/независимых	97 162/8262
$R_{\text{int}}$	0.1258
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0680
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0998
$R_1$ (по всем данным)	0.0906
$wR_2$ (по всем данным)	0.1042
$S$	1.236
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1.458/–2.294

расширения–сжатия ( $k, k'$ ). Перед мультипольным уточнением длины связей C–H были нормированы на значения, полученные в нейтронографических данных [47]. Уровни мультипольного разложения были гексадекапольными для атомов диспрозия и иода, октупольными для всех остальных атомов, не являющихся водородными, и одним дипольным для атомов водорода. Полученные значения  $P_{\text{val}}, P_{\text{lm}}, k$  и  $k'$  были использованы (но сами не уточнялись) для мультипольного уточнения координат и тепловых параметров атомов комплекса I по экспериментальным отражениям ( $\sin \theta/\lambda = 0.64 \text{ Å}^{-1}$ ) в реальной симметрии кристалла.

Анализ топологии экспериментально-теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$  проводили с помощью пакета программ WINXPPO [48].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные ранее реакции дииодидов лантаноидов  $\text{LnI}_2$  в низких степенях окисления ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Nd}$ ) показали, что несмотря на вы-

сокий потенциал восстановления  $\text{Tm}^{2+}$  (–2.3 В) [49], дииодид тулия не восстанавливает нафталин при непосредственной реакции в эфирных растворителях. Как было показано, основываясь на сопоставлении электродных потенциалов Tm, Dy и Nd ( $E_0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$  –2.3, –2.45 и –2.62 В соответственно) [49], восстановительные свойства иодидов двухвалентных металлов заметно возрастают при переходе от тулия к диспрозию и неодиму [50]. Взаимодействие  $\text{NdI}_2$  с полициклическими ароматическими соединениями, такими как нафталин и антрацен, протекает с образованием биядерных комплексов  $[\text{NdI}_2(\text{THF})_3]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  и  $[\text{NdI}_2(\text{THF})_3]_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10})$ , содержащих арен-дианион [50]. Иначе  $\text{NdI}_2$  и  $\text{DyI}_2$  взаимодействуют с периленом в ДМЭ. Предположительно реакция протекает через образование промежуточного продукта, содержащего один фрагмент  $[\text{LnI}_2]^+$  и анион-радикал перилена ( $\text{Per}^-$ ) (схема 1), о чем свидетельствуют синий цвет раствора и сигнал ЭПР, который пропадает в течение нескольких минут, и цвет реакционной смеси становится темно-бор-

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в комплексе I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Dy(1)–I(1)	3.0941(5)	Dy(1)–C(11)	2.638(6)
Dy(1)–O(1)	2.413(4)	Dy(1)–C(20)	2.529(7)
Dy(1)–O(2)	2.406(4)	C(1)–C(2)	1.418(10)
Dy(1)–O(3)	2.458(4)	C(1)–C(10)	1.445(9)
Dy(1)–O(4)	2.465(5)	C(10)–C(11)	1.410(9)
Dy(1)–C(1)	2.584(7)	C(11)–C(20)	1.457(9)
Dy(1)–C(10)	2.686(6)	C(19)–C(20)	1.403(10)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)Dy(1)O(2)	67.40(16)	I(1)Dy(1)C(10)	135.31(15)
O(2)Dy(1)O(3)	140.86(15)	I(1)Dy(1)C(11)	163.13(15)
O(3)Dy(1)O(4)	67.56(15)	I(1)Dy(1)C(20)	163.87(15)
O(4)Dy(1)O(1)	76.20(16)	I(1)Dy(1)O(1)	94.69(11)
O(1)Dy(1)O(3)	143.34(16)	I(1)Dy(1)O(2)	77.43(11)
O(2)Dy(1)O(4)	137.03(16)	I(1)Dy(1)O(3)	76.54(11)
C(1)Dy(1)C(10)	31.76(19)	I(1)Dy(1)O(4)	83.78(11)
C(10)Dy(1)C(11)	30.7(2)	I(1)Dy(1)C(1)	115.43(16)
C(11)Dy(1)C(20)	32.7(2)	I(1)Dy(1)C(10)	135.31(15)
C(1)Dy(1)C(20)	69.6(2)	I(1)Dy(1)C(11)	163.13(15)
I(1)Dy(1)C(1)	115.43(16)	I(1)Dy(1)C(20)	163.87(15)

довым. Спектр ЭПР предполагаемого промежуточного продукта  $[\text{LnI}_2(\text{Per}^-)(\text{DME})_2]$  при комнатной температуре (рис. 1) представляет собой синглет с  $g_r = 2.0038$  и шириной линии  $\sim 12 \text{ Э}$ .

В результате дальнейших превращений образуются моноядерные соединения  $\text{LnI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ ,

содержащие в своем составе дианион перилена, а также трииодиды  $\text{LnI}_3(\text{DME})_2$ , являющиеся результатом диспропорционирования (схема 1). Способность к реакциям диспропорционирования в присутствии органических субстратов характерна для дииодидов неодима и диспрозия [50, 51].

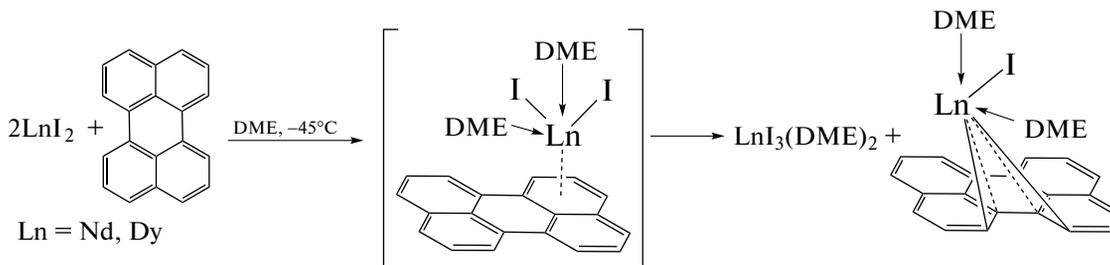


Схема 1.

Аналогичный путь протекания реакции наблюдали при взаимодействии  $\text{DyI}_2$  с нафталином в ДМЭ [52]. Комплекс I был выделен в виде темно-фиолетовых кристаллов с выходом 60%. Соединение чрезвычайно чувствительно к кислороду и влаге воздуха и мгновенно распадается с выделением свободного перилена.

Периленовый лиганд в I находится в форме дианиона, о чем свидетельствует отсутствие ЭПР-сигнала как в растворе, так и в твердом состоя-

нии. Молекулярная структура комплекса  $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$  определена методом РСА (рис. 2).

Атом Dy(1) координирован периленовым лигандом, атомом иода и дополнительно двумя нейтральными молекулами ДМЭ. Координационное число диспрозия равно 8. Периленовый лиганд координируется на атоме Dy(1) посредством четырех атомов углерода C(1), C(10), C(11) и C(20), сохраняя все протоны, в том числе H(1) и H(20). Длины периферийных связей металл–перилен

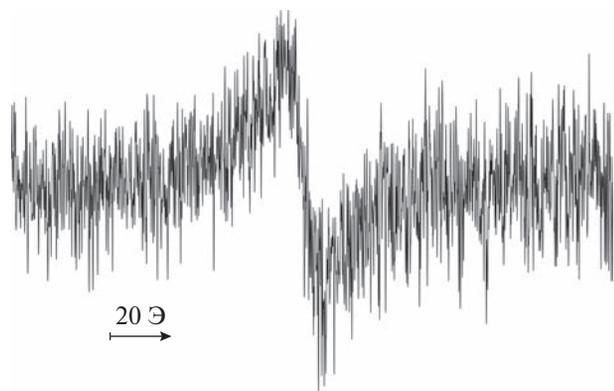


Рис. 1. Спектр ЭПР реакционной смеси ( $\text{DyI}_2 + \text{Per}$ ) в ДМЭ при 290 К.

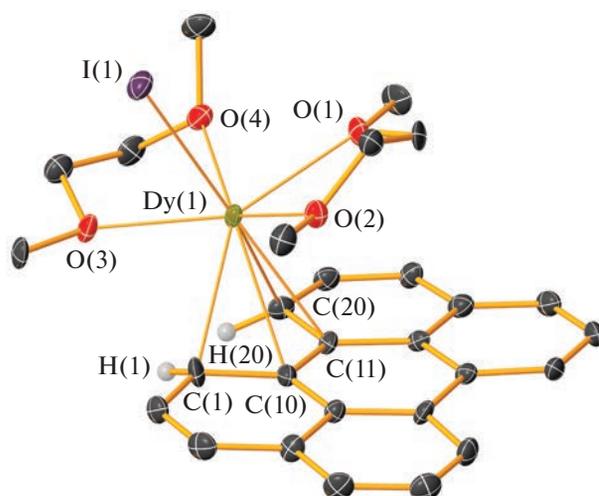


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса  $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ . Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением H(1) и H(20), не показаны.

$\text{Dy}(1)–\text{C}(1)$  и  $\text{Dy}(1)–\text{C}(20)$  (2.584(7), 2.529(7) Å) короче внутренних связей  $\text{Dy}(1)–\text{C}(10)$  и  $\text{Dy}(1)–\text{C}(11)$  (2.686(6), 2.638(6) Å). Отметим, что значения расстояний  $\text{Dy}(1)–\text{C}(10, 11)$  меньше суммы ионного радиуса катиона  $\text{Dy}^{3+}$  (1.027 Å с КЧ 8 [53]) и ван-дер-ваальсового радиуса атома углерода (1.7 Å [54]), равной 2.727 Å. В асимметричной части ячейки кристалла, помимо молекулы ком-

плекса  $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ , обнаружена некоординированная молекула перилена, которая, согласно длинам связей С–С, характеризуется ней-

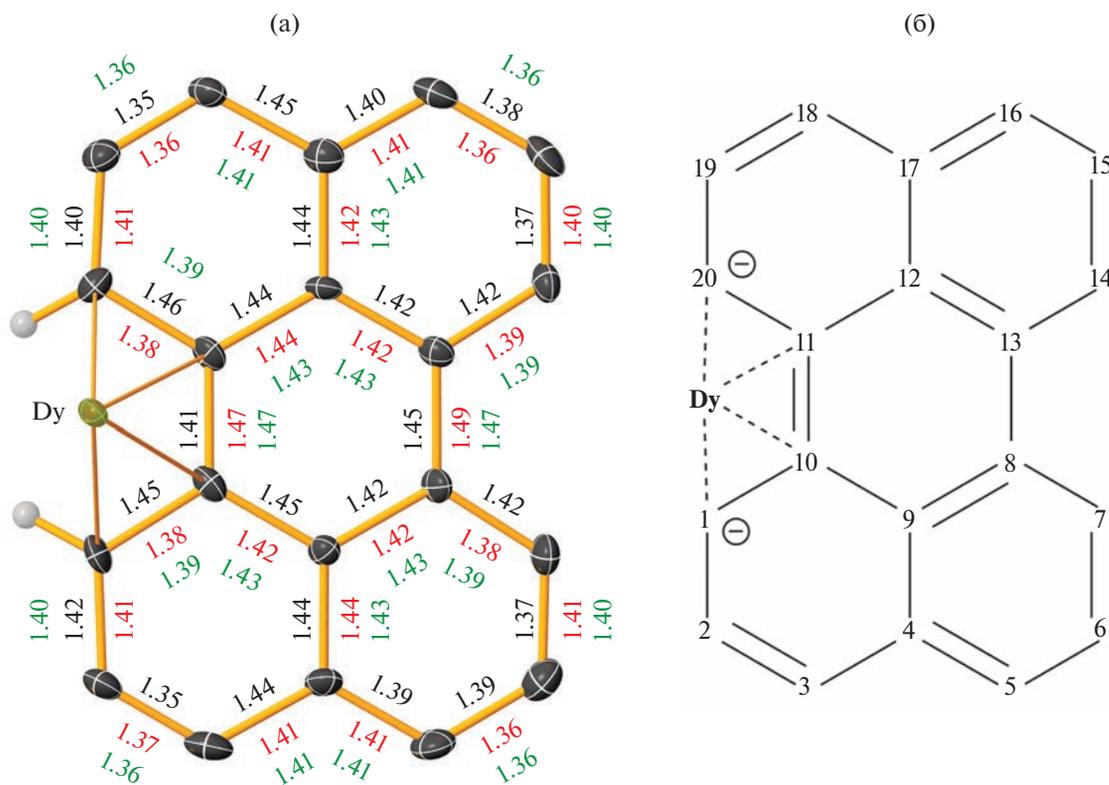


Рис. 3. Длины связей С–С в лиганде Per (черный шрифт) и аналогичные значения связей для некоординированного Per (красный шрифт). Зеленым шрифтом показаны средние расстояния С–С в периленовых молекулах по данным КБСД [55] (а); нумерация атомов углерода и формальная схема распределения двойных и одинарных связей в перилен-дианионе по данным РСА (б).

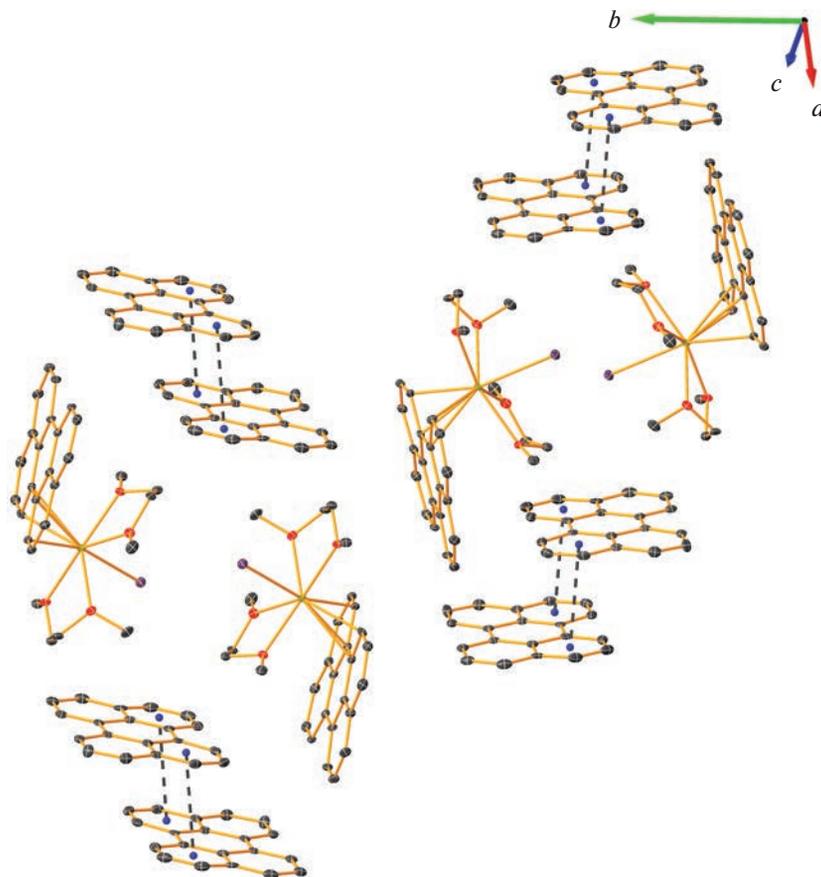


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I.

тральной формой (рис. 3а). Анализ геометрии перилового лиганда показывает, что наиболее заметные изменения в длинах связей С–С по сравнению с некоординированным Pег наблюдаются в координированной части лиганда Pег (между атомами С(1)–С(10), С(10)–С(11) и С(11)–С(20)) (рис. 3а и 3б).

В периловом лиганде связи С(1)–С(10) и С(11)–С(20) удлинены, а связь С(10)–С(11) укорочена по сравнению с аналогичными связями в нейтральном периле (рис. 3а). Координация перилена-дианиона на диспрозий не приводит к выравниванию С–С расстояний в металлоцикле Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20). Наблюдается альтернация связей С(1)–С(10), С(10)–С(11) и С(11)–С(20). Согласно формальной схеме распределения двойных и одинарных связей в периловом лиганде, отрицательные заряды перилена-дианиона локализованы на атомах С(1) и С(20) (рис. 3б). Помимо двух пар электронов от атомов С(1) и С(20), в координации лиганда Pег с атомом Dy дополнительно участвует пара электронов от связи С(10)–С(11), следовательно, координационное число перилена-дианиона равно 3 [56].

Отметим, что нейтральный и дианионный перилены плоские, выходы атомов углерода из плоскости перилена отличаются незначительно (0.036 и 0.078 Å соответственно).

В координированной части перилового лиганда атомы водорода Н(1) и Н(20) отклоняются от плоскости перилена в противоположную сторону от атома Dy на 0.20 и 0.41 Å соответственно. Среднее значение для аналогичных атомов водорода в некоординированном периле составляет 0.06 Å.

В кристаллической упаковке комплекса I наблюдается центросимметричный  $\pi$ -стэкинг нейтральных периловых молекул попарно (рис. 4). Периловые молекулы при  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействии перекрываются с незначительным смещением парами бензольных колец, расстояния между центрами которых составляют 3.52 Å. Это значение находится в интервале расстояний, характерных для  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий (3.3–3.8 Å [57]) и близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов С (3.4 Å [54]). Межплоскостное расстояние между периловыми молекулами, участвующих в  $\pi$ -стэкинге, равно 3.29 Å.

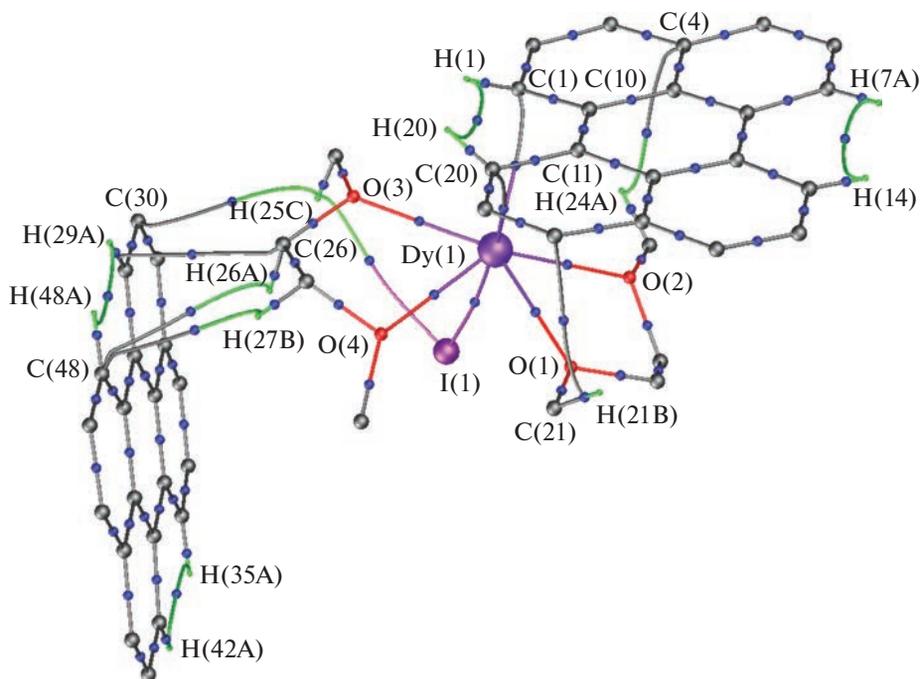


Рис. 5. Молекулярный граф в независимой области ячейки комплекса I. Синие точки соответствуют критическим точкам (3, -1).

Несмотря на то что координационные связи Dy(1)–C(10, 11) заметно удлинены по сравнению с расстояниями Dy(1)–C(1, 20) (рис. 2), но не превышают сумму ионного радиуса Dy<sup>3+</sup> и ван-дер-ваальсового радиуса атома C (2.727 Å), мы решили максимально корректно понять, какой тип координации ( $\eta^2$  или  $\eta^4$ ) реализуется между катионом диспрозия и дианионом перилена. Для этого мы использовали анализ экспериментально-теоретической электронной плотности ( $\rho(\mathbf{r})$ ) в комплексе I, основанный на асферическом факторе рассеяния независимой области ячейки (кристаллический инвариант). Ранее нами было показано, что кристаллический инвариант адекватно описывает экспериментальные топологические характеристики  $\rho(\mathbf{r})$  в координационной сфере атома хрома [58]. Используя теорию Р. Бейдера [59], мы построили экспериментально-теоретический молекулярный граф комплекса I (рис. 5).

Согласно молекулярному графу, между атомом Dy(1) и атомами C(1) и C(20) имеются связевые пути и критические точки (КТ) (3, -1). Следовательно, между этими атомами реализуются межатомные взаимодействия. В свою очередь, между атомом Dy(1) и атомами C(10) и C(11) связевые пути и КТ(3, -1) отсутствуют. В рамках теории Р. Бейдера это можно интерпретировать как отсутствие межатомных взаимодействий. Однако известно множество примеров взаимодействия атомов металла с  $\pi$ -карбоциклическими системами, в которых количество связевых путей между металлом и лигандом меньше

ожидаемого [60–62]. Обычно это обусловлено низкой кривизной электронной плотности. Для оценки наличия межатомных взаимодействий при отсутствии связевых путей и КТ(3, -1) в таких системах нами было предложено использовать подход [62], основанный на одновременном использовании функции источника (SF) [63–65] и индекса нековалентных взаимодействий (NCI) [66–68]. Значения функции источника от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20) в выбранные точки сравнения представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, атомы Dy являются источником электронной плотности для реализации взаимодействия с фрагментом C(1)C(10)C(11)C(20). В свою очередь, каждый из атомов углерода (выделено жирным шрифтом в табл. 3) в фрагменте C(1)C(10)C(11)C(20) является источником электронной плотности во взаимодействии с атомом Dy(1). Следовательно, реализуется  $\eta^4$ -взаимодействие между катионом диспрозия и периленом. Взаимодействия Dy(1)–I(1) и Dy(1)–O(1–4) являются ионными (т.е. взаимодействиями замкнутых оболочек;  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ,  $h_c(\mathbf{r}) > 0$ ), а взаимодействия Dy(1)–C(1, 20) – промежуточными (ковалентные полярные;  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ,  $h_c(\mathbf{r}) < 0$ ).

Магнитные моменты комплексов Nd и Dy (3.1 и 10 М.Б. соответственно) находятся в области значений, характерных для органических соединений соответствующих металлов в трехвалентном состоянии (Nd 2.98–3.7 и Dy 9.9–10.6 М.Б.) [69].

**Таблица 3.** Вклад функции источника в выбранные точки сравнения

Точки сравнения	Функция источника, %				
	Dy(1)	C(1)	C(10)	C(11)	C(20)
$[Dy(1)-C(1)]_{KT(3, -1)}^a$	<b>16.8</b>	-18.2	<b>4.6<sup>г</sup></b>	<b>3.2</b>	<b>8.1</b>
$[Dy(1)-C(20)]_{KT(3, -1)}$	<b>19.8</b>	-0.9	<b>3.4</b>	<b>4.4</b>	-7.1
$[Dy(1)-C(10)]_{\text{середина}}^б$	<b>18.6</b>	<b>0.2</b>	-20.1	<b>1.9</b>	<b>9.8</b>
$[Dy(1)-C(11)]_{\text{середина}}$	<b>52.2</b>	-0.2	-0.2	-9.5	<b>3.8</b>
$[Dy(1)-C(10)]_{NCI}^в$	<b>17.6</b>	<b>1.2</b>	<b>3.8</b>	-22.1	<b>10.9</b>
$[Dy(1)-C(11)]_{NCI}$	<b>17.6</b>	-8.4	-10.4	<b>4.4</b>	<b>8.9</b>

<sup>а</sup> Значения функции источника в КТ(3, -1) на связях Dy(1)–C(1, 20) от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20).

<sup>б</sup> Значения функции источника на середине Dy(1)–C(10, 11) расстояний от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20).

<sup>в</sup> Значения функции источника на изоповерхности NCI между Dy(1) и C(10, 11) от фрагмента Dy(1)C(1)C(10)C(11)C(20).

<sup>г</sup> Положительные значения являются источником электронной плотности (донор), отрицательные значения – стоком (акцептор) электронной плотности.

Рентгеноструктурное исследование комплекса неодима II выполнить не удалось, однако метод получения, содержание неодима, иода, ИК-спектр, магнитные измерения, отсутствие спектра ЭПР позволяют предположить состав и строение, схожее с комплексом I.

Диоидид тулия TmI<sub>2</sub>, так же как и с нафталином, с периленом в ДМЭ не реагирует не только при пониженной температуре, но и в более жестких условиях (30°C в ультразвуковой бане).

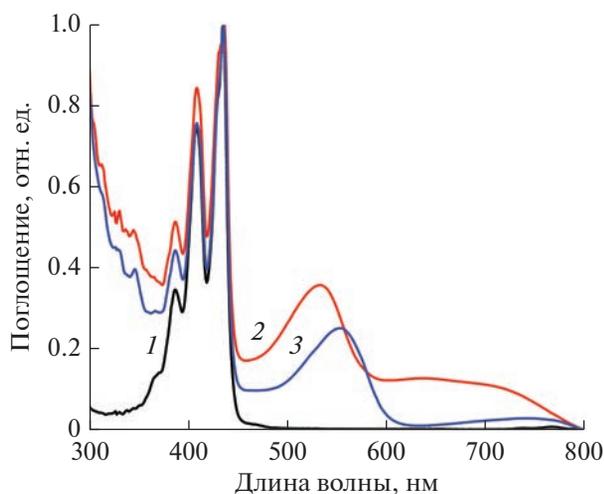
Спектры поглощения комплексов I и II в растворах ДМЭ при комнатной температуре являются суперпозицией поглощения нейтрального перилена, который всегда содержится в комплексах, и поглощения координационного соединения лантаноида, содержащего дивосстановленный перилен (рис. 6). Наряду с интенсивными острыми пиками 409 и 436 нм и полосой 387 нм, относящи-

мися к  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам в нейтральном перилене, наблюдаются интенсивные широкие полосы с максимумами 533 нм для комплекса Dy и 555 нм для комплекса Nd, а также менее интенсивные полосы в области 600–800 нм, которые следует отнести к электронным переходам внутри координационных соединений.

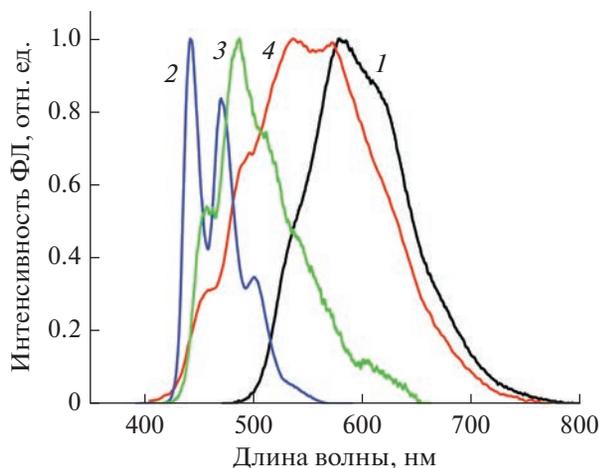
Соединения I и II проявили фотолюминесценцию (ФЛ) в твердом состоянии.

Спектры флуоресценции твердого образца свободного перилена, его разбавленного раствора в ДМЭ, а также твердых образцов комплексов неодима и диспрозия приведены на рис. 7. В спектре ФЛ разбавленного раствора перилена в ДМЭ наблюдается колебательная структура из четырех пиков при 442, 470, 500 и 550 нм, которые могут быть отнесены к излучению сольватированной молекулы перилена [70]. Известно, что кристаллы перилена имеют стабильную  $\alpha$ -фазу, имеющую димерную структуру, и метастабильную  $\beta$ -фазу с мономерной структурой, максимумы излучения для которых составляют 600 и 520 нм соответственно [71]. Спектр твердого образца перилена, представленного на рис. 7, с максимумом 580 и плечом 614 нм можно отнести к флуоресценции  $\alpha$ -фазы. На флуоресценцию полициклических ароматических углеводородов сильное влияние оказывает ближайшее пространственное окружение. Несмотря на одинаковый состав, спектры люминесценции комплексов неодима и диспрозия существенно различаются (рис. 7). Спектр ФЛ твердого образца комплекса Nd имеет максимум эмиссии 490 нм.

Спектр ФЛ комплекса Dy содержит широкую полосу с двумя максимумами при 536 и 573 нм. Известно, что такие полициклические ароматические соединения, как пирен и  $\alpha$ -модификация перилена, могут давать эксимерную эмиссию Y- и E-типа [72] в твердом состоянии при нормальных



**Рис. 6.** Спектры поглощения перилена (1) и комплексов Dy (2) и Nd (3) в растворе ДМЭ ( $10^{-5}$  М).



**Рис. 7.** Спектры ФЛ твердого образца перилена (1), перилена в растворе ДМЭ ( $10^{-5}$  М) (2), и твердых образцов комплексов Nd (3) и Dy (4),  $\lambda_{\text{возб}}$  405 нм при комнатной температуре.

условиях [73] с  $\lambda_{\text{эм}}$  около 560–590 нм [70]. Возникновение эксимерной флуоресценции связано со структурными особенностями соединений, а именно образованием пар, в которых существуют короткие контакты и реализуется  $\pi$ – $\pi$ -стекинг между соседними молекулами [74].

Следовательно, люминесцентные свойства периленовых комплексов Nd и Dy могут быть обусловлены люминесценцией содержащихся в кристалле молекул перилена в различном химическом окружении. В пользу этого предположения свидетельствует также отсутствие какой-либо ФЛ соединений I и II в растворах ДМЭ, кроме ФЛ перилена, а также наличие поглощения комплексов  $\text{LnI(Per)(DME)}_2 \cdot \text{Per}$  в длинноволновой области (600–800 нм).

Таким образом, диiodиды неодима и диспрозия являются сильными восстановителями, способными восстанавливать перилен до дианиона в реакциях, проводимых в эфирных растворителях. Молекулярная структура комплекса  $\text{DyI(Per)(DME)}_2 \cdot \text{Per}$  определена методом РСА. Периленовый лиганд координируется с атомом диспрозия посредством четырех атомов углерода по  $\eta^4$ -типу, что было подтверждено методом анализа экспериментально-теоретической электронной плотности. Несмотря на одинаковый состав, соединения Nd и Dy демонстрируют различные люминесцентные свойства. Можно предположить, что эти различия связаны прежде всего с различием ближайшего координационного окружения атома металла и эффектами кристаллической упаковки. Меняя ее в направлении образования димеров с эффективным  $\pi$ – $\pi$ -стекингом, можно получить интенсивную эксимерную флуоресценцию, которая имеет

большой потенциал для применения в качестве молекулярного термометра.

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, номер соглашения 075-15-2021-670).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00547).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bock H., Seitz W., Sievert M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. V. 35. P. 2244.
2. Janiak C., Hemling H. // *Chem. Ber.* 1994. V. 127. P. 1251.
3. Nakamura Y., Tsuihiji T., Mita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 1006.
4. Feng X., Pisula W., Müllen K. // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. P. 2203.
5. Watson M.D., Fichtenkötter A., Müllen K. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1267.
6. Wu J., Pisula W., Müllen K. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 718.
7. Zhang X., Xu Z., Si W. et al. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15073.
8. Wu D., Zhang Y., Zhang J. et al. // *Chem. Asian J.* 2015. V. 10. P. 1344.
9. Narita A., Wang X., Feng X., Müllen K. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6616.
10. Feiler L., Langhals H., Polborn K. // *Liebigs Ann.* 1995. P. 1229.
11. Wasielewski M.R. // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. P. 5051.
12. Quante H., Geerts Y., Müllen K. // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. P. 495.
13. Zhao H., Pfischer J., Settles V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15660.
14. Schmidt R., Oh J., Sun Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6215.
15. Hassabo A.G., Mohamed A.L., Khattab T.A. // *Luminescence.* 2022. V. 37. P. 21.
16. Martins S.B., de Andrade E., Gautam S.K. // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. P. 1855.
17. Zhang Q., Zhang P., Li S. et al. // *Dyes Pigments.* 2019. V. 171. P. 107697.
18. Pereira-Andrade E., Brum S.M., Policarpo E.M.C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 20744.
19. Porter L.C., Polam J.R., Bodige S. // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 998.

20. *Shibasaki T., Komine N., Hirano M., Komiya S.* // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2385.
21. *Arrais A., Diana E., Gervasio G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. P. 1505.
22. *Murahashi T., Kato N., Uemura T., Kurosawa H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 3509.
23. *Porter L.C., Polam J.R., Bodige S.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 998.
24. *Lentijo S., Miguel J.A., Espinet P.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9169.
25. *Weissman H., Shirman E., Ben-Moshe T.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 4790.
26. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. P. 133.
27. *Bochkarev M.N., Fagin A.A.* // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 2990.
28. *Бочкарев М.Н., Протченко А.П.* // ПТЭ. 1990. № 1. С. 194.
29. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
30. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
31. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
32. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
33. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
35. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
36. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
37. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
38. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1360.
39. *Jorge F.E., Martins L.S.C., Franco M.L.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 643. P. 84.
40. *Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al.* // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
41. *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
42. *Hariharan P.C., Pople J.A.* // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
43. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724.
44. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
45. *Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A., Lecomte C.* // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
46. *Hansen N.K., Coppens P.* // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. P. 909.
47. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // Perkin Trans. 1987. V. 2. P. S1.
48. *Stash A.I., Tsirelson V.G.* // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 2086.
49. *Mikheev N.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1984. V. 29. P. 258.
50. *Bochkarev M.N.* // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 835.
51. *Bochkarev M.N., Fagin A.A., Khoroshenkov G.V.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. P. 1909.
52. *Evans W.J., Allen N.T., Ziller J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11749.
53. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
54. *Бацанов С.С.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. С. 1031.
55. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C.* // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
56. *Raymond K.N., Eigenbrot Ch.W. Jr.* // Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 276.
57. *Janiack C.J.* // Dalton Trans. 2000. P. 3885.
58. *Fukin G.K., Cherkasov A.V.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 182.
59. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990.
60. *Farrugia L.J., Evans C., Lentz D., Roemer M.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1251.
61. *Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Ginzburg A.G. et al.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1014. P. 81.
62. *Fukin G.K., Cherkasov A.V., Rumyantsev R.V.* // Mend. Commun. 2019. V. 29. P. 346.
63. *Bader R.W.F., Gatti C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 233.
64. *Farrugia L.J., Macchi* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 100058.
65. *Gatti C.* Electron Density and Chemical Bonding II. Berlin: Springer, 2012. V. 147. P. 193.
66. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 6498.
67. *Contreras-Garcia J., Johnson E.R., Keinan S.* // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 625.
68. *Contreras-Garcia J., Yang W., Johnson E.R.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 12983.
69. *Evans W.J., Hozbor M.A.* // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. P. 299.
70. *Hamasaki A., Kubo K., Harashima M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 2987.
71. *Yago T., Tamaki Y., Furube A., Katoh R.* // Crystal. Chem. Lett. 2007. V. 36. P. 370.
72. *Liu H.B., Li Y.L., Xiao S.Q. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10794.
73. *Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов П.Н., Хахель О.А.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 579.
74. *Ochi J., Tanaka K., Chujo Y.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8990.

УДК 544.022,544.228

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$ (HTrp = ТРИПТОФАН)

© 2023 г. Н. А. Бондарева<sup>1</sup>, П. П. Пурыгин<sup>1</sup>, Ю. П. Зарубин<sup>1</sup>, П. В. Дороватовский<sup>2</sup>, А. А. Корлюков<sup>3,4</sup>, А. В. Вологжанина<sup>4</sup>, \*

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Российский национальный медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия

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

\*e-mail: vologzhanina@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 21.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Взаимодействием L-триптофана (HTrp) с гидроксидом калия в водно-спиртовом растворе получена первая соль щелочного металла и L-триптофана, имеющая состав  $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$  (I). Соединение I охарактеризовано методами спектроскопии ИК и ЯМР <sup>1</sup>H и дифракционными методами (CCDC № 2184367). Установлено, что наличие мостиковой молекулы воды и хелатно-мостиковых анионов в структуре I приводит к тому, что соединение имеет слоистое строение. С помощью квантовохимических расчетов кристаллической структуры (РВЕ, базис плоских волн, 800 эВ) оценена прочность взаимодействий иона калия с L-триптофанат-анионом в зависимости от типа координации и влияние конформации аниона на прочность координационных, гидрофобных и гидрофильных взаимодействий.

**Ключевые слова:** L-триптофан, соли калия, периодические квантовохимические расчеты, кристаллическая структура, молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле

**DOI:** 10.31857/S0132344X2260031X, **EDN:** FYZZTA

Изучение взаимодействий комплексов металлов с биомолекулами, например ДНК и белками, является важным направлением исследований в биохимии, медицинской химии и фармацевтике [1–4]. При этом целью исследования становятся как пути реакции данных взаимодействий, так и энергетика взаимодействий и возможные изменения в координационной сфере атомов металлов. Большинство исследований такого рода проводится с помощью DFT-расчетов металлопротеинов или комплексов макромолекул с малыми металлсодержащими молекулами [5], однако модельные системы, показывающие взаимодействие катиона металла с отдельными аминокислотными остатками или небольшими белками, также могут дать ценную информацию об особенностях координационного узла и природе взаимодействий металл–аминокислота [4, 6].

Наш интерес привлекли комплексы триптофана как одной из незаменимых аминокислот, имеющей за счет индольного кольца одновременно и наибольшую гидрофобную поверхность, и дополнительный атом-донор водородной связи

N<sup>1</sup> (NH-группа) [7, 8]. К настоящему времени структурно охарактеризованы 36 соединений, содержащих в составе D-, L- или DL-аминокислоту, причем лишь четыре из них, [Cu(L-Trp)<sub>2</sub>] [9], [Fe(DL-Trp)<sub>2</sub>] [10], [Ni(DL-Trp)<sub>2</sub>] [11], [Mn(DL-Trp)<sub>2</sub>] [12], не содержат другие лиганды, помимо Trp и молекул растворителя. Все соединения на основе энантиомерно-чистых аминокислот кристаллизуются в нецентросимметричных пространственных группах, что позволяет использовать их как нелинейно-оптические материалы [13]. Некоторые из полученных соединений проявляют медленную магнитную релаксацию [14], селективно сорбируют некоторые аминокислоты [15] или вызывают расщепление ДНК-спиралей [16, 17]. Атомы калия одного из самых распространенных биометаллов и компонентов фармацевтических солей присутствуют лишь в одном из ранее изученных соединений –  $K[Co^{III}(Cmpa)-(Trp)] \cdot 2H_2O$  ( $Cmpa^{3-} = N,N$ -бис(карбоксиметил)-(S)-фенилаланинат) [18].

Цель настоящего исследования – получение L-триптофаната калия, изучение его строения и

особенностей координации аминокислоты щелочным металлом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие (Sigma–Aldrich) гидроксид калия (KOH) и L-триптофан (HTp) без предварительной очистки. ИК-спектры записывали на спектрометре Bruker Tensor-27 с использованием KBr. Спектр ЯМР ( $^1\text{H}$ , 400 МГц) регистрировали на приборе Bruker Avance II в DMSO- $d_6$  с использованием TMS в качестве внешнего стандарта. Температуру плавления определяли с использованием Stuart SMP10.

**Синтез катена**( $(\mu_3\text{-L-триптофанато-О, О', О', N})$ -( $\mu_5\text{-L-триптофанато-О, О, О, О', О', О'})$ -( $\mu_3\text{-аква}$ )-дикалия),  $[\text{K}_2(\mu_3\text{-L-Трп-О, О', N})(\mu_5\text{-L-Трп-О, О'})](\mu_3\text{-H}_2\text{O})_n$  (**I**). К суспензии 5.10 г (0.025 моль) триптофана в 20 мл воды прибавляли порциями 2.80 г (0.050 моль) гидроксида калия. Реакционную смесь нагревали при 95°C в течение 40 мин. Гомогенный раствор упаривали и сушили при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали. Выход **I** 6.00 г (80%). Соль **I** – высокоплавкий продукт, хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте, ацетоне. Кристаллы **I**, пригодные для РСА, выращивали из водно-спиртовой смеси.

ИК-спектр (KBr;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3051–3090  $\nu(\text{N-H})$ , 1720–1755  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ , 1416  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 3.03 м. ( $\text{NH}_2$ ), 3.26 д., 3.43 м. ( $\alpha\text{-CH}$ ), 7.23 м. ( $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$  Ind, 2H), 7.35 д.д. ( $\text{CH}$ ) 7.41 д. ( $\text{H}^4$  Ind, 1H), 7.60 д. ( $\text{H}^7$  Ind, H), 8.39 с. ( $\text{NH}$ ).

РСА проведен на станции K4.4 “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия) при 100.0(2) К [19, 20]. Был использован 1-осный MagDTV гониометр, оборудованный детектором Rayonix SX165 CCD 2D ( $\lambda = 0.745 \text{ \AA}$ ,  $\phi$ -сканирование с шагом  $1.0^\circ$ ) в прямой геометрии, расположенным перпендикулярно источнику излучения. Кристаллы  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{KN}_2\text{O}_{2.5}$  ( $M = 251.33$ ) моноклинные (группа  $P2_1$ ):  $a = 8.3750(17)$ ,  $b = 6.3340(13)$ ,  $c = 21.807(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.75(3)^\circ$ ,  $V = 1140.1(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.464 \text{ г см}^{-3}$ ,  $\mu = 0.517 \text{ мм}^{-1}$ . В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов, полученные в комплексе программ XDS [21], внесены поправки на поглощение с использованием программы Scala [22].

Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [23], и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [24] по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы Olex2 [25]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с изо-

тропными тепловыми параметрами, равными  $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$  для молекул воды и  $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(\text{X})$  для остальных атомов, где  $U_{\text{экв}}(\text{X})$  – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Факторы расходимости составили  $R_1 = 0.0362$  (для 5740 наблюдаемых отражений),  $wR_2 = 0.0954$ , GOOF = 1.060 (для 6199 независимых отражений),  $R_{\text{int}} = 0.0390$ .

Дополнительная кристаллографическая информация для структуры **I** представлена в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2184367; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

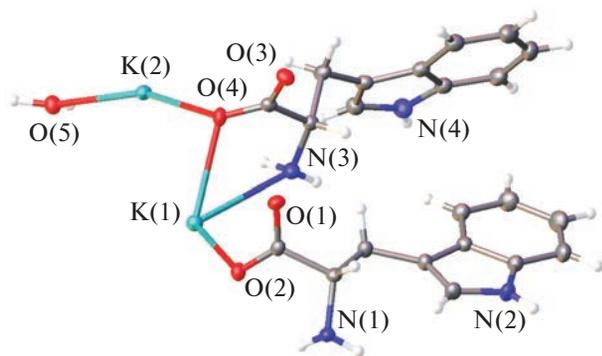
Сравнительный анализ невалентных взаимодействий в триптофанах различных металлов проводили с помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле [26, 27] с использованием комплекса программ ToposPro [28].

**Квантовохимическое исследование** кристаллической структуры **I** проведено с помощью программы VASP 5.4.1 [29–33] с оптимизацией координат атомов. Для описания валентных электронов использовали базисный набор плоских волн с максимальной кинетической энергией 800 эВ. Обменный и корреляционный вклады в полную энергию вычисляли с помощью функционала PBE. Для оптимизации геометрии и последующего вычисления функции электронной плотности использовали потенциалы PAW с минимально возможным радиусом сферы, описываемой псевдоволновой функцией (“жесткие потенциалы PAW”). Критерием оптимизации являлась максимальная величина сил, равная  $0.01 \text{ эВ/\AA}^2$ .

Функцию электронной плотности для проведения топологического анализа получали при помощи отдельного расчета оптимизированной кристаллической структуры. Для проведения топологического анализа теоретической функции распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  использовали программу AIM, часть программного пакета AVINIT [34]. Атомные заряды вычисляли с помощью программы Bader [35].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием L-триптофана и гидроксида калия в водном растворе при нагревании был получен белый осадок, растворимый в воде, нерастворимый в спирте и ацетоне. Из-за присутствия молекул воды в структуре триптофаната калия дигидрата, валентные колебания OH-групп перекрываются с валентными колебаниями карбоксилатной группы, образуя суммарно широкую полосу поглощения в диапазоне 1720–1755  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ , что делает невозможным точное отнесение соответствующих частот валентных колебаний. Молекулярное и кристаллическое строение **I** установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

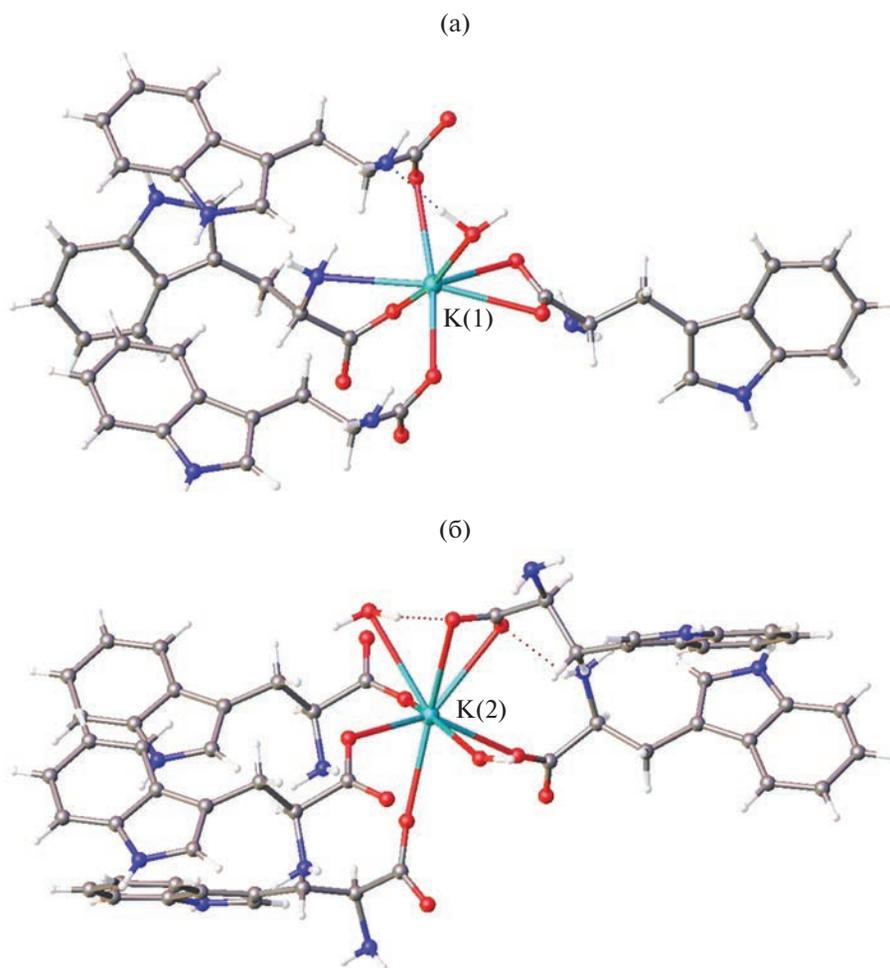


**Рис. 1.** Независимая часть кристаллической ячейки в структуре I в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ( $p = 50\%$ ).

Соединение I кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе  $P2_1$  с двумя катионами, двумя анионами и молекулой воды в независимой части ячейки (рис. 1). Атомы водорода локализируются в ходе разностного синтеза на

атомах углерода, азота гетероцикла и аминогруппы, а также на атоме кислорода молекулы воды, что позволяет однозначно установить депротонирование НТгр по карбоксильной группе. Наличие двух независимых катионов и анионов можно считать обусловленным разными типами координационного окружения, которые реализуют ионы в структуре I. Так, катионы образуют координационные полиэдры  $K(1)NO_6$  и  $K(2)O_8$  (рис. 2), в которых длина связи  $K(1)-N(3)$  составляет  $2.951(2) \text{ \AA}$ , а длины связей  $K-O$  варьируют в пределах  $2.590(2)-3.046(2) \text{ \AA}$  (табл. 1).

Координационная сфера атома  $K(1)$  образована молекулой воды и четырьмя анионами, два из которых координированы через один атом кислорода карбоксильной группы, один – через два атома кислорода карбоксильной группы, еще один – через атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы с образованием пятичленного цикла. Катион  $K(2)$  связан с двумя молекулами воды, четырьмя анионами через один атом кислорода карбоксильной группы и



**Рис. 2.** Координационное окружение атомов  $K(1)$  (а) и  $K(2)$  (б) в структуре I.

**Таблица 1.** Характеристики координационных сфер атомов калия в структуре I\*

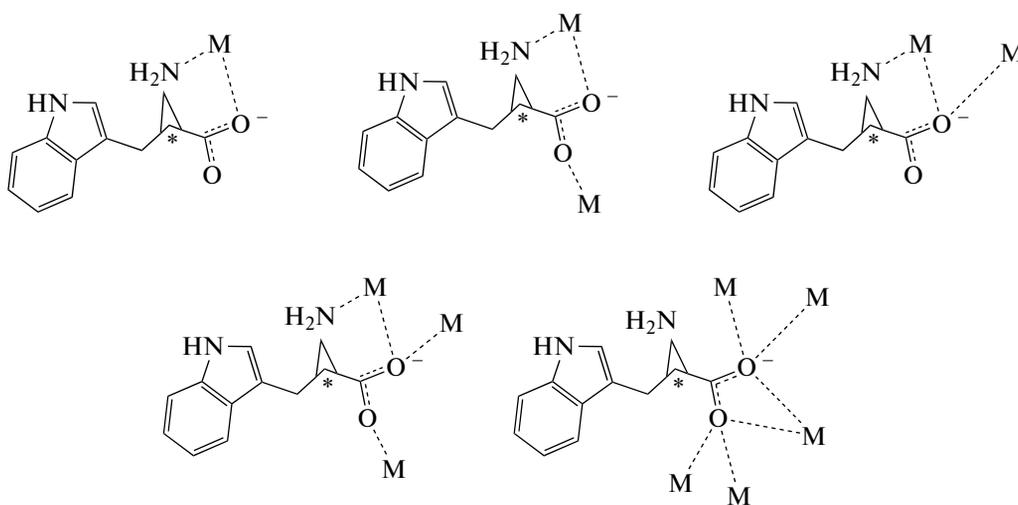
Связь	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{теор}}, \text{Å}$	$\Omega, \%$	$\rho(\mathbf{r}),$ усл. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ усл. ед.	$V(\mathbf{r}),$ усл. ед.	$E_{\text{св}}, \text{ккал}$ $\text{моль}^{-1}$
K(1)–O(1) <sup>i</sup>	2.800(2)	2.819	9.6	0.0179	0.0803	–0.014	–4.30
K(1)–O(1) <sup>ii</sup>	2.737(2)	2.755	9.9	0.0221	0.0986	–0.018	–5.71
K(1)–O(2)	2.590(2)	2.601	16.7	0.0305	0.1372	–0.029	–8.95
K(1)–O(2) <sup>i</sup>	2.804(2)	2.838	9.6	0.0189	0.0846	–0.015	–4.63
K(1)–O(4)	2.680(2)	2.694	11.6	0.0250	0.1123	–0.022	–6.77
K(1)–O(5) <sup>iii</sup>	2.814(2)	2.866	11.0	0.0202	0.0875	–0.016	–4.98
K(1)–N(3)	2.951(2)	2.976	5.1	0.0157	0.0633	–0.011	–3.43
K(1)–H(2A) <sup>ii</sup>	2.834	2.779	9.6	0.0082	0.0362	–0.005	–1.55
K(2)–O(1) <sup>ii</sup>	2.738(2)	2.755	12.0	0.0195	0.0974	–0.016	–5.09
K(2)–O(2) <sup>i</sup>	2.846(2)	2.872	11.0	0.0147	0.0751	–0.011	–3.54
K(2)–O(3) <sup>ii</sup>	2.843(2)	2.866	11.4	0.0167	0.0748	–0.012	–3.91
K(2)–O(3) <sup>iv</sup>	2.870(2)	2.887	10.0	0.0165	0.0762	–0.012	–3.91
K(2)–O(4) <sup>iv</sup>	3.046(2)	3.059	4.3	0.0116	0.0516	–0.008	–2.42
K(2)–O(4)	2.696(2)	2.725	12.6	0.0222	0.1043	–0.019	–5.87
K(2)–O(5) <sup>v</sup>	3.020(2)	2.959	3.6	0.0147	0.0659	–0.11	–3.30
K(2)–O(5)	2.694(2)	2.705	12.6	0.0237	0.1098	–0.020	–6.39

\*  $d_{\text{эксп}}$  и  $d_{\text{теор}}$  – межатомные расстояния в экспериментальной структуре и расчетах, проведенных с оптимизацией геометрии;

$\Omega$  – телесный угол грани ПВД, отвечающий данному расстоянию (в % от  $4\pi$ -стерадиан);  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и  $V(\mathbf{r})$  – значение электронной плотности, ее Лапласиана и плотности потенциальной энергии в критической точке связи;  $E_{\text{св}}$  – энергия контакта, определенная как  $0.5V(\mathbf{r})$ . Коды симметрии: <sup>i</sup>  $1-x, 1/2+y, 1-z$ ; <sup>ii</sup>  $x, 1+y, z$ ; <sup>iii</sup>  $1-x, -1/2+y, 1-z$ ; <sup>iv</sup>  $-x, 1/2+y, 1-z$ ; <sup>v</sup>  $-x, -1/2+y, 1-z$ .

одним анионом – через оба атома карбоксильной группы с образованием четырехчленного цикла. Один из анионов является мостиково-хелатным и за счет amino- и карбоксильной групп связан с тремя катионами; второй координирован только по карбоксильной группе, однако хелатирует один и дополнительно связан еще с четырьмя ка-

тионами. Типы координации триптофанат-анионов в соединении I и ранее изученных триптофанатах металлов схематически изображены на схеме 1. Как видно из представленных данных, оба типа координации новые для данного лиганда и впервые показывают возможность координации к атому металла без участия аминогруппы.

**Схема 1.**

Однозначно подтвердить типы координации для лигандов и установить координационное окружение атомов металла удалось с помощью периодических квантовых расчетов. После оптимизации геометрии большинство координационных связей удлиняется (табл. 1), однако тип координации лигандов, установленный с помощью анализа  $\rho(\mathbf{r})$  в рамках теории Р. Бейдера “Атомы в молекулах” [36, 37], остается неизменным. Для атома К(1) помимо связевых критических точек, отвечающих ожидаемым связям с атомами кислорода и азота, была обнаружена точка, соответствующая агостическому контакту  $\text{K}(1)\cdots\text{H}(2\text{A})-\text{C}(2)$ . Образование связывающего контакта с этим атомом становится возможным благодаря наличию частично отрицательного заряда на атоме Н(2А), в отличие от атомов водорода аминогрупп и молекул воды, также расположенных на расстояниях 2.734–3.197 Å от атомов калия. Отметим, что выявить связывающие взаимодействия в координационной сфере атомов калия можно также с помощью атомных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), где наличие у двух атомов общей главной грани является признаком взаимодействия [38–40]. Так, всем связям, перечисленным в табл. 1, отвечают главные грани ПВД атомов металла (прямые контакты с ненулевой величиной телесного угла  $\Omega$ , выраженного в % от  $4\pi$  стерadians), тогда как остальным вынужденным контактам отвечают минорные грани – не прямые взаимодействия и прямые взаимодействия с  $\Omega < 6\%$ . Таким образом, как было показано ранее для атомов олова и цезия [38, 39], агостическим взаимодействиям отвечают прямые грани ПВД с  $\Omega > 7\%$ .

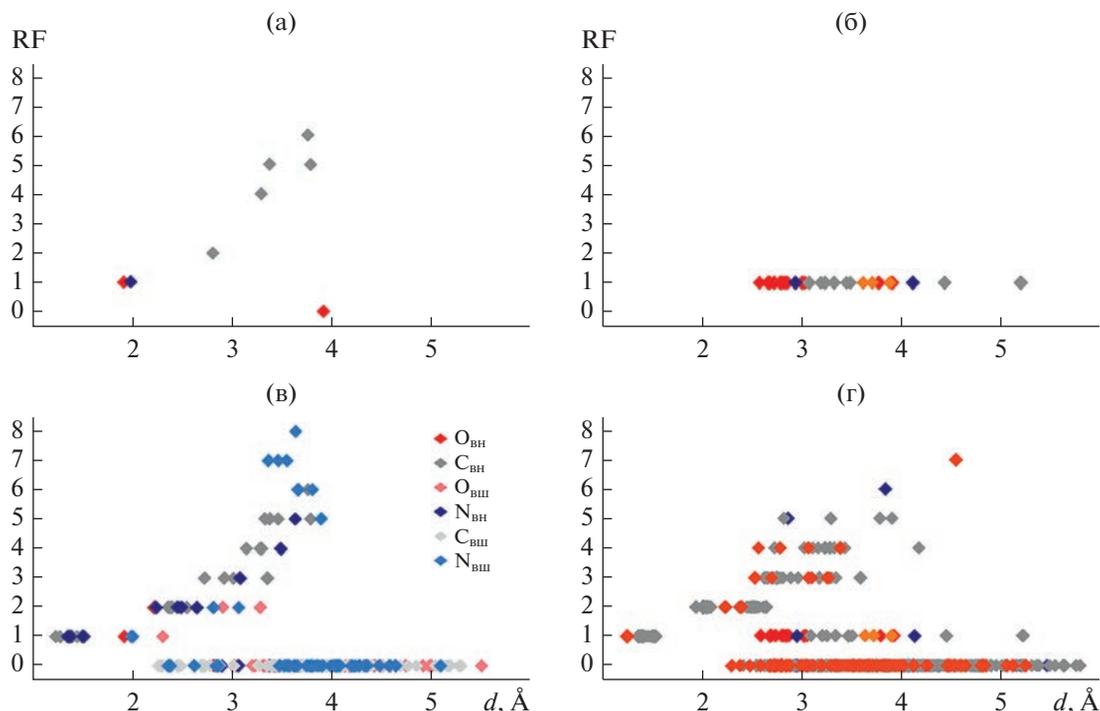
Наличие четырех одинарных связей в структуре триптофанат-аниона обуславливает его структурную нежесткость. Изображенные на рис. 3 экспериментально наблюдаемые конформации L-Trp в структурах солей с совмещенными атомами стереоцентра и его окружения свидетельствуют о том, что торсионный угол  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$  в пятичленном металлоцикле варьирует в пределах от  $8.9^\circ$  до  $44.4^\circ$  несмотря на координацию атомами металла. Относительно свободное вращение гетероциклического фрагмента позволяет реализовывать для этих молекул в целом “свернутую” и “линейную” конформации, в которых гетероцикл направлен, соответственно, в сторону координированного атома металла или от него. При этом в первом случае можно ожидать образования металл $\cdots\pi$ -взаимодействий, в которых триптофан часто участвует в металлсодержащих биомолекулах. Помимо межатомного расстояния и величины  $\Omega$ , охарактеризовать взаимодействие между парой атомов можно с помощью ранга грани ПВД (Rank of face, RF), который показывает число валентных связей между данными атомами и изменяется от 0 (межмолекулярные контакты) и 1 (валентные и координационные связи) до бесконеч-



Рис. 3. Конформации L-Trp в структурно-охарактеризованных соединениях. Атомы водорода не изображены. Друг на друга наложены атом стереоцентра и связанные с ним три неводородных атома.

ности (внутримолекулярные контакты). Ранее на примере ряда соединений, образующих несколько полиморфных форм, было показано, что они характеризуются уникальным набором числа граней, отвечающих  $\text{RF} = 0, 1, >1$  [41–43], и предложено визуализировать особенности молекулярных взаимодействий в кристаллах полиморфов с помощью графика ( $\text{RF}, d$ ), где  $d$  – межатомное расстояние [44].

Как правило, конформации структурно-нежесткой молекулы характеризуют набором торсионных углов, отвечающих вращению относительно одинарных связей, однако такой подход не позволяет оценить, какие внутримолекулярные взаимодействия характерны для некоторой конформации. Особенности построения атомных и молекулярных ПВД позволяют, наоборот, охарактеризовать каждый из конформеров набором внутримолекулярных контактов с  $\text{RF} > 1$  и визуализировать их на графике ( $\text{RF}, d$ ), что может быть использовано, например, при анализе конформаций фотохромных соединений, где некоторый внутримолекулярный контакт описывает начальную стадию фотохимической реакции [41]. Для анализа металл $\cdots\pi$ -взаимодействий в выборке из 23 солей, содержащих L-триптофанат-анион, была рассчитана матрица связности всех атомов, далее ее модифицировали таким образом, что все атомы неметаллов, не принадлежащие триптофанат-анионам, считались точками, не связанными с другими атомами (и, соответственно, участвовали только во взаимодействиях с  $\text{RF} = 0$ ) и строили график ( $\text{RF}, d$ ) только для взаимодействий с



**Рис. 4.** Зависимость ( $RF, d$ ) для полиэдров Вороного–Дирихле атомов меди (а) и всех атомов (в) в структуре  $[\text{Cu}(\text{L-Trp})(\text{Dppra})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  и калия (б) и всех атомов (в) в структуре I.  $\text{O}_{\text{вн}}, \text{C}_{\text{вн}}$  и  $\text{N}_{\text{вн}}$  – атомы окружения, принадлежащие одному триптофанат-аниону,  $\text{O}_{\text{вш}}, \text{C}_{\text{вш}}$  и  $\text{N}_{\text{вш}}$  – атомы окружения, принадлежащие другим анионам и лигандам в структуре.

участием атомов металла. При этом атомы водорода не принимали во внимание, поскольку их координаты были определены не для всех структур, результаты расчетов могут быть чувствительны к длинам связей N–H, O–H и C–H, нормированных или ненормированных на нейтрографические расстояния и в комплексах белков положения атомов водорода почти всегда неизвестны. На рис. 4а, 4б показано распределение ( $RF, d$ ) для атомов меди и калия в структурах, соответственно,  $[\text{Cu}(\text{L-Trp})(\text{Dppra})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{Dppra}$  = дипиридо[3,2- $\alpha$ :2',3'- $c$ ]феназин) [16] и I, которое наглядно визуализирует, что в случае атомов калия распределение длин координационных связей K–O и K–N, агостических взаимодействий K...N и вынужденных контактов K...K и K...C, в отличие от атомов меди, не является дискретным, что “свернутая” конформация L-Trp в комплексе меди обеспечивает наличие ряда внутримолекулярных контактов  $\text{Cu} \cdots \text{C}$  ( $RF = 4–6$ ), а  $\text{K} \cdots \text{O}$  – дополнительный контакт  $\text{Cu} \cdots \text{O}$  с  $RF = 0$ ,  $\text{Cu} \cdots \text{O}$  3.921 Å. Анализ ( $RF, d$ ) для остальных соединений позволил выявить ряд других комплексов меди со “свернутой” конформацией триптофанат-аниона, тогда как в солях всех остальных атомов металла линейная конформация аниона и высокие координационные числа

атомов металла приводят к отсутствию граней ПВД атомов металла с  $RF > 1$ . Разная конформация анионов отражается и на виде графиков ( $RF, d$ ) для всех атомов триптофанат-аниона (рис. 4в, 4г), на которых проведено распределение длин связей всех контактов, обнаруженных для атомов аниона с соотношением природы атома окружения. Для “свернутой” конформации лиганда в изолированном комплексе  $[\text{Cu}(\text{L-Trp})(\text{Dppra})(\text{H}_2\text{O})]^+$  наблюдается большое количество внутримолекулярных взаимодействий как для самого аниона, так и взаимодействий аниона с атомами Dppra. Эти контакты отвечают стекинг-взаимодействиям двух гетероциклов. В случае I контакты с  $RF > 1$ , отсутствовавшие на рис. 4б, отвечают взаимодействиям атомов не внутри самого аниона, но между соседними анионами, связанными атомами калия (см. описание слоев ниже). Хотя большая часть контактов образована атомами углерода, среди них могут быть как стекинг-взаимодействия, так и C–H... $\pi$ -контакты, поскольку при расчетах молекулярных ПВД положения атомов водорода не учитывались.

Поскольку не только оба триптофанат-аниона, но и молекула воды являются мостиковыми между атомами калия, в целом структура  $\text{K}_2(\mu_3\text{-L-Trp-O,O',N})(\mu_5\text{-L-Trp-O,O'})(\mu_3\text{-H}_2\text{O})$  образует бес-

**Таблица 2.** Геометрические параметры водородных связей в структуре I\*

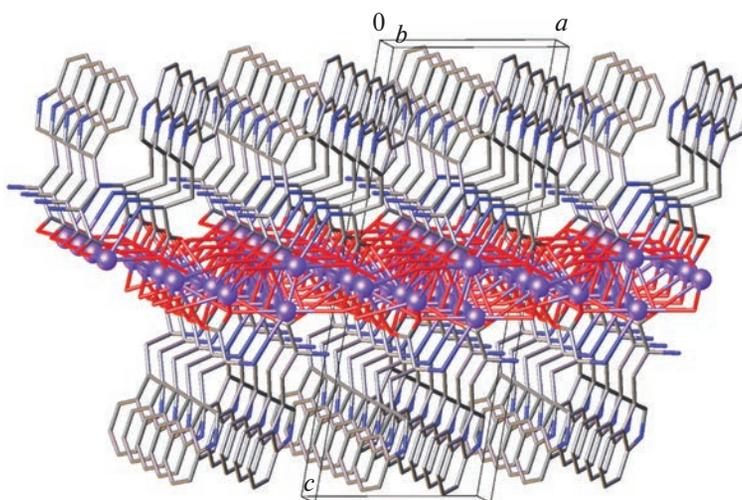
D–H...A	Расстояние, Å			Угол DNA, град	Ω, %	ρ(r), усл. ед.	∇ <sup>2</sup> ρ(r), усл. ед.	E <sub>св</sub> , ккал моль <sup>-1</sup>
	D–H	H...A	D...A					
O(5)–H(5A)···N(1) <sup>i</sup>	0.98	1.825	2.795(3)	171	16.2	0.050	0.067	–13.97
O(5)–H(5B)···O(4) <sup>ii</sup>	0.98	1.823	2.770(3)	173	23.3	0.042	0.086	–11.21
N(1)–H(1B)···O(3) <sup>iii</sup>	0.87	2.301	2.995(4)	137	18.5	0.016	0.066	–3.63

\* Коды симметрии: <sup>i</sup> 1 – x, 3/2 + y, 1 – z; <sup>ii</sup> x, 1 + y, z; <sup>iii</sup> 1 + x, y, z.

конечные слои, параллельные плоскости (001). Дополнительным фактором, стабилизирующим данные слои, являются водородные связи с участием одной из аминогрупп, молекулы воды и карбоксильных остатков. В табл. 2 приведены характеристики данных водородных связей. Отметим, что атомы H(N) гетероциклов и трех из четырех атомов аминогрупп не участвуют в образовании водородных связей, поскольку этому препятствует их взаимное расположение. При этом слои связанных координационных полиэдров катионов с обеих сторон покрыты гидрофобными гетероциклическими фрагментами (рис. 5), так что атомы H(N) участвуют лишь в H···N- и H···π-контактах. Анализ в рамках методики, описанной в [45–47], позволяет предположить, что I должен образовывать материалы с супергидрофобной поверхностью. К сожалению, образец I оказался загрязнен остатками исходного КОН и продуктами разложения целевого соединения, что сделало невозможным изучение его гидрофобных свойств.

В табл. 3 приведены такие интегральные характеристики основных структурных фрагментов

в структуре I, как заряд (Q), объем домена, ограниченного поверхностью нулевого потока (V<sub>теор</sub>) и полиэдром Вороного–Дирихле (V<sub>ПВД</sub>). Как видно из представленных данных, объем атомов калия не зависит выраженным образом от природы атомов окружения. Полиэдры Вороного–Дирихле с высокой точностью (ошибка оценки объема не превышает 9% для атомов металла и составляет менее 1% для анионов) описывают объем структурных единиц. Объем анионов не зависит от конформации (как было продемонстрировано ранее для молекул иматиниба [48]). Молекула воды несет частично отрицательный заряд (–0.28 e), заряд катионов и анионов составляет, соответственно, +0.85...+0.87 и –0.82...–0.62 e. Отметим, что не только объем молекулярных доменов двух анионов с разной конформацией оказался близким, но и суммарная энергия взаимодействий, вычисленная по формуле, предложенной в [49] как 0.5V(r), в которых они участвуют (–71.1 и –65.0 ккал моль<sup>-1</sup>). Почти половина этой энергии (47 и 43%) приходится на координационные связи, 34 и 28% – на водородные, а 19 и 29% оставшихся – на гидрофобные взаимодействия.



**Рис. 5.** Фрагмент слоев в структуре I. Атомы калия показаны сферами, атомы водорода не изображены.

**Таблица 3.** Интегральные характеристики основных структурных фрагментов в структуре I\*

Атом	$Q_{\text{теор}}, \bar{e}$	$V_{\text{теор}}, \text{Å}^3$	$V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$
K(1)	0.87	18.98	18.51
K(2)	0.85	20.28	18.45
H <sub>2</sub> O	-0.28	26.61	29.15
L-Trp <sub>1</sub>	-0.62	249.65	250.10
L-Trp <sub>2</sub>	-0.82	254.39	253.87

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ проведен с использованием научного оборудования НИЦ “Курчатовский институт”. А.А. Корлюков выражает благодарность Самарскому международному научно-исследовательскому центру по теоретическому материаловедению за предоставление доступа к вычислительным ресурсам и программному обеспечению.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Анализ кристаллического строения и квантовохимические расчеты выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00241).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Soldevila-Barreda J.J., Metzler-Nolte N.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 2. P. 829. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00493>
- Saboury A.A.* // J. Iran. Chem. Soc. 2006. V. 3. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BF03245784>
- Poursharifi M., Wlodarczyk M.T., Mieszawska A.J.* // Inorganics. 2019. V. 7. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/inorganics7010002>
- Palermo G., Spinello A., Saha A. et al.* // Expert Opin. Drug Discov. 2021. V. 16. № 5. P. 497. <https://doi.org/10.1080/17460441.2021.1851188>
- Vidossich P., Magistrato A.* // Biomolecules. 2014. V. 4. № 3. P. 616. <https://doi.org/10.3390/biom4030616>
- Palermo G., Magistrato A., Riedel T. et al.* // ChemMedChem. 2016. V. 11. № 12. P. 1199. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201500478>
- Dey D., Basu S.* // J. Lumin. 2011. V. 131. № 4. P. 732. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.027>
- Mosae Selvakumar P., Suresh E., Subramanian P.S.* // Polyhedron. 2009. V. 28. № 2. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.10.072>
- Maclaren J.K., Janiak C.* // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 389. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.010>
- Wang J., Xu X.-Y., Ma W.-X. et al.* // Jiegou Huaxue. 2008. V. 27. P. 153.
- Wang J., Xu X., Ma W. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. № 11. P. m2867. <https://doi.org/10.1107/S1600536807053421>
- Xie Y., Wu H.-H., Yong G.-P. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. № 9. P. m2089. <https://doi.org/10.1107/S1600536806030364>
- Mendiratta S., Usman M., Luo T.-T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 4. P. 1572. <https://doi.org/10.1021/cg401472k>
- Xiao D.-R., Zhang G.-J., Liu J.-L. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 21. P. 5680. <https://doi.org/10.1039/C1DT10262A>
- Mendiratta S., Tseng T.-W., Luo T.-T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 5. P. 2672. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00012>
- Patra A.K., Bhowmick T., Ramakumar S. et al.* // Dalton Trans. 2008. № 48. P. 6966. <https://doi.org/10.1039/B802948B>
- Şenel P., İnci D., Aydın R. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. № 10. P. E5122. <https://doi.org/10.1002/aoc.5122>
- Kumita H., Kato T., Jitsukawa K. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 16. P. 3936. <https://doi.org/10.1021/ic000990p>
- Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al.* // Crystals. 2017. V. 7. № 11. P. 325. <https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
- Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
- Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. № 2. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
- Evans P.* // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Peresyphkina E.V., Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. B. 2000. V. 56. № 3. P. 501. <https://doi.org/10.1107/S0108768199016675>
- Peresyphkina E.V., Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. B. 2000. V. 56. № 6. P. 1035. <https://doi.org/10.1107/S0108768100011824>
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>

30. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 20. P. 14251.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
31. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
32. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.  
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
33. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
34. *Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 25. № 3. P. 478.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(02\)00325-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(02)00325-7)
35. *Tang W., Sanville E., Henkelman G.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. № 8. P. 084204.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>
36. *Bader R.F.W.* // Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, 1994. 438 p. <https://books.google.ru/books?id=tyVpQgAACAAJ>
37. *Bader R.F.W.* // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. № 1. P. 9.  
<https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
38. *Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2011. V. 67. № 4. P. 315.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768111022695>
39. *Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V., Dmitrienko A.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 41. P. 9745.  
<https://doi.org/10.1021/jp507386j>
40. *Вологжанина А.В., Лысенко К.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 8. С. 1786 (*Vologzhanina A.V., Lyssenko K.A.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 8. P. 1786).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0257-0>
41. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V.* // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. № 3. P. 305.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768112014711>
42. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 6. P. 2878.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00326>
43. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 3. P. 1997.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>
44. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 3. P. 562.  
<https://doi.org/10.1039/D0CE01535K>
45. *Vologzhanina A.V.* // Crystals. 2019. V. 9. № 9. P. 478.  
<https://doi.org/10.3390/cryst9090478>
46. *Зорина-Тихонова Е.Н., Чистяков А.С., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 6. С. 373 (*Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 409).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328421060099>
47. *Karnoukhova V.A., Baranov V.V., Vologzhanina A.V. et al.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 24. P. 4312.  
<https://doi.org/10.1039/D1CE00434D>
48. *Vologzhanina A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 23. P. 8970.  
<https://doi.org/10.3390/ijms21238970>
49. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3. P. 170.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)

УДК 548.3:(546.650+547.462.5+547.577)

## ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Ho) НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ АНИЛАТНОГО ТИПА И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. О. Ю. Трофимова<sup>1</sup>, А. В. Малеева<sup>1</sup>, К. В. Арсеньева<sup>1</sup>, А. В. Климашевская<sup>1</sup>,  
А. В. Черкасов<sup>1</sup>, А. В. Пискунов<sup>1</sup>, \*

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

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

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 09.11.2022 г.

Методом сольвотермального синтеза в N,N-диметилформамиде (DMF) получены новые гетеролептические металл-органические координационные полимеры лантаноидов, содержащие в составе звена два типа анионных органических лигандов. Получены сетчатый координационный полимер  $[\text{Ho}_2(\text{CA})_2(\text{Vdc}) \cdot 4\text{DMF}]$  (I) и два каркасных производных состава  $[\text{La}_2(\text{pQ})_2(\text{Vpdc}) \cdot 4\text{DMF}]$  (II) и  $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Vdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$  (III  $\cdot$  2DMF), где CA – дианион хлораниловой кислоты, pQ – дианион 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, Vdc – дианион терефталевой кислоты, Vpdc – дианион 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты. Структуры I, II, III  $\cdot$  2DMF исследованы методом PCA (CCDC № 2212230, 2212231, 2212232 соответственно).

**Ключевые слова:** анилатный лиганд, металл-органические координационные полимеры, дикарбоновые кислоты, редокс-активный лиганд, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600473, **EDN:** POTLZC

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой особый класс микропористых и мезопористых твердых веществ, которые интенсивно изучаются в течение последних двух десятилетий [1–4]. Высокий интерес к данным производным обусловлен перспективами их широкого применения в качестве различного рода функциональных материалов [5–9]. В частности, МОКП и композиты на их основе могут быть использованы в качестве сорбентов [10–13], гетерогенных катализаторов [14], люминесцентных [15, 16], электрохимических или фотофизических сенсоров [17, 18], электропроводных [19–21] и магнитных материалов [22, 23]. Кристаллическая структура и топология, физические и химические свойства координационных полимеров зависят от природы ионов металлов и органических лигандов, участвующих в их построении. Уникальным направлением развития химии координационных полимеров является создание и изучение свойств соединений, содержащих лиганды различных типов в составе одного производного. Комбинация различных типов анионных лигандов в звене МОКП позволяет синтезировать новые типы структур, обладающих со-

вокупностью свойств выгодно отличающихся их от гомолептических производных [24–30].

В настоящем исследовании приведен синтез и изучено структурное разнообразие новых МОКП лантаноидов состава:  $[\text{Ho}_2(\text{CA})_2(\text{Vdc}) \cdot 4\text{DMF}]$  (I),  $[\text{La}_2(\text{pQ})_2(\text{Vpdc}) \cdot 4\text{DMF}]$  (II) и  $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Vdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$  (III  $\cdot$  2DMF), где CA – дианион хлораниловой кислоты, pQ – дианион 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, Vdc – дианион терефталевой кислоты, Vpdc – дианион 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты, DMF – N,N-диметилформамид. Стоит отметить, что 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон не так давно используется в химии при построении МОКП, поэтому на его основе известно лишь несколько примеров координационных полимеров [25, 30–32].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Исследование методом термогравиметрического анализа

соединения III проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC3+ при температуре 30–700°C в атмосфере азота (тигель из поликристаллической окиси алюминия), скорость нагрева –5°C/мин. В работе применяли коммерческие реактивы: DMF,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , хлораниловая кислота ( $\text{H}_2\text{CA}$ ), терефталевая кислота ( $\text{H}_2\text{Bdc}$ ), 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота ( $\text{H}_2\text{Bpdc}$ ), 2,5-Ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон ( $\text{H}_2\text{pQ}$ ) синтезировали согласно известной методике [33].

**Синтез  $[\text{Ho}_2(\text{CA})_2(\text{Bdc}) \cdot 4\text{DMF}]$  (I),  $[\text{La}_2(\text{pQ})_2(\text{Bpdc}) \cdot 4\text{DMF}]$  (II) и  $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Bdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$  (III  $\cdot 2\text{DMF}$ ).** Смесь соли лантаноида ( $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для I,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  для II,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для III), дикарбоновой кислоты ( $\text{H}_2\text{Bdc}$  для I и III,  $\text{H}_2\text{Bpdc}$  для II) и 3,6-замещенной аниловой кислоты ( $\text{H}_2\text{CA}$  для I и III,  $\text{H}_2\text{pQ}$  для II) перетирали в ступке для лучшего перемешивания исходных компонентов. Полученную смесь в 5 мл DMF нагревали при 80°C в запаянной стеклянной ампуле 3 сут, далее температуру увеличивали до 130°C и нагревали еще в течение суток.

МОКП I и II получали в виде кристаллических продуктов коричневого и фиолетового цветов соответственно. В синтетических системах также наблюдается наличие побочных продуктов – кристаллических бесцветных карбоксилатов лантаноидов. Вариация соотношений исходных компонентов и условий проведения реакции не позволила синтезировать фазово-чистые продукты.

МОКП III  $\cdot 2\text{DMF}$  получали при соотношении исходных компонентов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{bdc} : \text{H}_2\text{CA} = 1 : 2 : 1$  в виде мелких коричневых ромбических кристаллов, которые собирали на фильтре Шотта и промывали 3 мл DMF. Выход 60%. Согласно данным рентгеноструктурного анализа полученный каркасный полимер содержит две молекулы “гостевого” растворителя (DMF) в расчете на звено МОКП. При высушивании на воздухе соединение III теряет кристалличность, что связано с выходом “гостевого” растворителя из пор. Согласно данным элементного анализа, МОКП III в сухом виде не содержит “гостевой” растворитель.

Найдено, %: C 36.63; H 3.48; N 5.15.

Для  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2\text{Ce}_2$

вычислено, %: C 36.86; H 3.28; N 5.06.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1673 с, 1651 с, 1605 с, 1588 с, 1518 с, 1312 с<sub>p</sub>, 1294 с<sub>p</sub>, 1256 с<sub>p</sub>, 1155 с<sub>p</sub>, 1107 с<sub>p</sub>, 1065 с<sub>л</sub>, 1030 с<sub>л</sub>, 1015 с<sub>л</sub>, 995 с<sub>л</sub>, 889 с<sub>p</sub>, 862 с<sub>л</sub>, 839 с<sub>p</sub>, 787 с<sub>л</sub>, 754 с, 675 с, 640 с<sub>p</sub>, 594 с<sub>p</sub>, 576 с<sub>p</sub>, 511 с.

РСА I, II и III  $\cdot 2\text{DMF}$  проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (I, III) и Rigaku OD Xcali-

bur E (II) ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\omega$ -сканирование,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) при  $T = 100.0(2) \text{ K}$ . Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [34], CrysAlis<sup>Pro</sup> [35], SADABS [36] и SHELX [37]. Структуры решены с помощью алгоритма dual-space [38] и уточнены полноматричным МНК по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в I–III помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экви}}(\text{C})$  ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экви}}(\text{C})$  для метильных групп). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов I–III представлены в табл. 1, значения избранных длин связей – в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2212230 (I), 2212231 (II), 2212232 (III  $\cdot 2\text{DMF}$ )) и доступны по адресу: [ccdc.cam.ac.uk/structures](http://ccdc.cam.ac.uk/structures).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом двухступенчатого сольвотермально синтеза получены гетеролептические МОКП лантаноидов (La, Ce, Ho) (схема 1). Реакция протекает в запаянной стеклянной ампуле, на первой стадии происходит нагревание до 80°C в течение 3 сут, на второй стадии температура термостата увеличивается до 130°C, нагревание реакционной смеси протекает еще в течение суток. В результате реакции происходит образование кристаллических смешанолигандных МОКП. Соединение  $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Bdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$  (III  $\cdot 2\text{DMF}$ ) выделено в виде мелкокристаллического коричневого продукта. Чистота полученного производного подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термическая стабильность изучена методом термогравиметрического анализа (ТГА). Производные I и II представляют собой кристаллические продукты, однако наличие нескольких компонентов в исходных системах не позволяет добиться фазовой чистоты получаемых образцов. Вариации условий синтеза и соотношений исходных реагентов не приводят к существенным изменениям чистоты желаемых продуктов в отличие от производного III  $\cdot 2\text{DMF}$  и ранее описанных 3D-МОКП лантана [25]. Строение полученных МОКП I, II и III  $\cdot 2\text{DMF}$  изучено методом РСА монокристаллов.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II, III · 2DMF

Параметры	Значение		
	I	II	III · 2DMF
Брутто формула	$C_{32}H_{32}N_4O_{16}Cl_4Ho_2$	$C_{54}H_{72}N_4O_{16}La_2$	$C_{40}H_{50}N_6O_{18}Cl_2Ce_2$
Размеры кристалла, мм	$0.08 \times 0.04 \times 0.03$	$0.30 \times 0.14 \times 0.10$	$0.12 \times 0.11 \times 0.06$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	13.3895(7)	12.4328(6)	10.5710(4)
$b, \text{Å}$	16.3007(8)	19.6854(10)	10.9919(4)
$c, \text{Å}$	10.0578(5)	12.3921(5)	12.4078(4)
$\alpha$ , град	90	90	115.0480(10)
$\beta$ , град	112.044(2)	109.522(5)	99.6880(10)
$\gamma$ , град	90	90	105.1540(10)
$V, \text{Å}^3$	2034.72(18)	2858.5(3)	1194.85(7)
$Z$	2	2	1
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.959	1.523	1.743
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.197	1.544	2.071
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$ , град	2.06–25.12	2.88–26.02	2.20–27.15
Число наблюдаемых отражений	24889	17252	12014
Число независимых отражений ( $I > 2\sigma(I)$ )	3028	4096	4760
$R_{\text{int}}$	0.0998	0.0504	0.0280
$S(F^2)$	1.038	1.008	1.059
$R_1/wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0516/0.0874	0.0402/0.0818	0.0253/0.0539
$R_1/wR_2$ (по всем параметрам)	0.0747/0.0948	0.0691/0.0919	0.0307/0.0558
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , е/Å <sup>3</sup>	1.76/–2.16	1.19/–0.73	0.90/–0.94

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах I, II и III · 2DMF\*

I		II		III · 2DMF	
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ho(1)–O(1)	2.436(7)	La(1)–O(1)	2.523(3)	Ce(1)–O(1)	2.542(2)
Ho(1)–O(2)	2.388(8)	La(1)–O(2)	2.447(3)	Ce(1)–O(2A)	2.556(2)
Ho(1)–O(3)	2.372(7)	La(1)–O(3D)	2.547(3)	Ce(1)–O(3)	2.464(2)
Ho(1)–O(4)	2.416(7)	La(1)–O(4D)	2.506(3)	Ce(1)–O(4B)	2.473(2)
Ho(1)–O(5)	2.21(2)	La(1)–O(5)	2.438(3)	Ce(1)–O(5)	2.442(2)
Ho(1)–O(6C)	2.30(2)	La(1)–O(6C)	2.425(3)	Ce(1)–O(5B)	2.860(2)
Ho(1)–O(7)	2.348(5)	La(1)–O(7)	2.535(3)	Ce(1)–O(6B)	2.488(2)
Ho(1)–O(8)	2.375(6)	La(1)–O(8)	2.526(4)	Ce(1)–O(7)	2.495(2)
O(1)–C(1)	1.27(2)	O(1)–C(1)	1.265(5)	Ce(1)–O(8)	2.544(2)
O(2)–C(2)	1.27(2)	O(2)–C(2)	1.258(5)	O(1)–C(1)	1.259(3)
C(1)–C(2)	1.51(2)	O(3)–C(4)	1.260(5)	O(2)–C(3)	1.247(3)
C(2)–C(3)	1.39(2)	O(4)–C(5)	1.271(5)	C(1)–C(2)	1.394(4)
C(1)–C(3A)	1.38(2)	C(1)–C(2)	1.561(6)	C(2)–C(3)	1.414(4)
O(3)–C(4)	1.26(2)	C(2)–C(3)	1.388(6)	C(1)–C(3A)	1.535(4)
O(4)–C(5)	1.28(2)	C(3)–C(4)	1.410(6)	O(3)–C(4)	1.257(3)
C(4)–C(5)	1.54(2)	C(4)–C(5)	1.560(6)	O(4)–C(4)	1.264(3)
C(5)–C(6)	1.35(2)	C(5)–C(6)	1.399(6)	C(4)–C(5)	1.508(3)
C(4)–C(6B)	1.40(2)	C(1)–C(6)	1.405(6)	C(5)–C(6)	1.392(4)
O(5)–C(7)	1.26(2)	O(5)–C(15)	1.249(5)	C(6)–C(7)	1.386(4)
O(6)–C(7)	1.25(2)	O(6)–C(15)	1.258(5)	C(5)–C(7C)	1.393(4)
C(7)–C(8)	1.49(2)	C(15)–C(16)	1.505(5)	O(5)–C(8)	1.272(3)
C(8)–C(9)	1.36(2)	C(16)–C(17)	1.350(7)	O(6)–C(8)	1.253(3)
C(8)–C(10)	1.43(3)	C(17)–C(18)	1.396(7)	C(8)–C(9)	1.498(4)
C(9)–C(10D)	1.39(2)	C(18)–C(19)	1.359(7)	C(9)–C(10)	1.397(4)
		C(19)–C(20)	1.371(7)	C(10)–C(11)	1.379(4)
		C(20)–C(21)	1.382(6)	C(9)–C(11D)	1.395(4)
		C(16)–C(21)	1.382(7)		
		C(19)–C(19B)	1.504(8)		

\* Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (A)  $-x - 1, -y + 2, -z - 1$ ; (B)  $-x - 1, -y + 2, -z$ ; (C)  $-x - 2, -y + 2, -z - 1$ ; (D)  $-x - 2, -y + 2, -z - 2$  (I). (A)  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ ; (B)  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$ ; (C)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (D)  $x, -y + 1/2, z + 1/2$  (II). (A)  $-x + 1, -y, -z + 2$ ; (B)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ; (C)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (D)  $-x, -y, -z + 1$  (III · 2DMF).

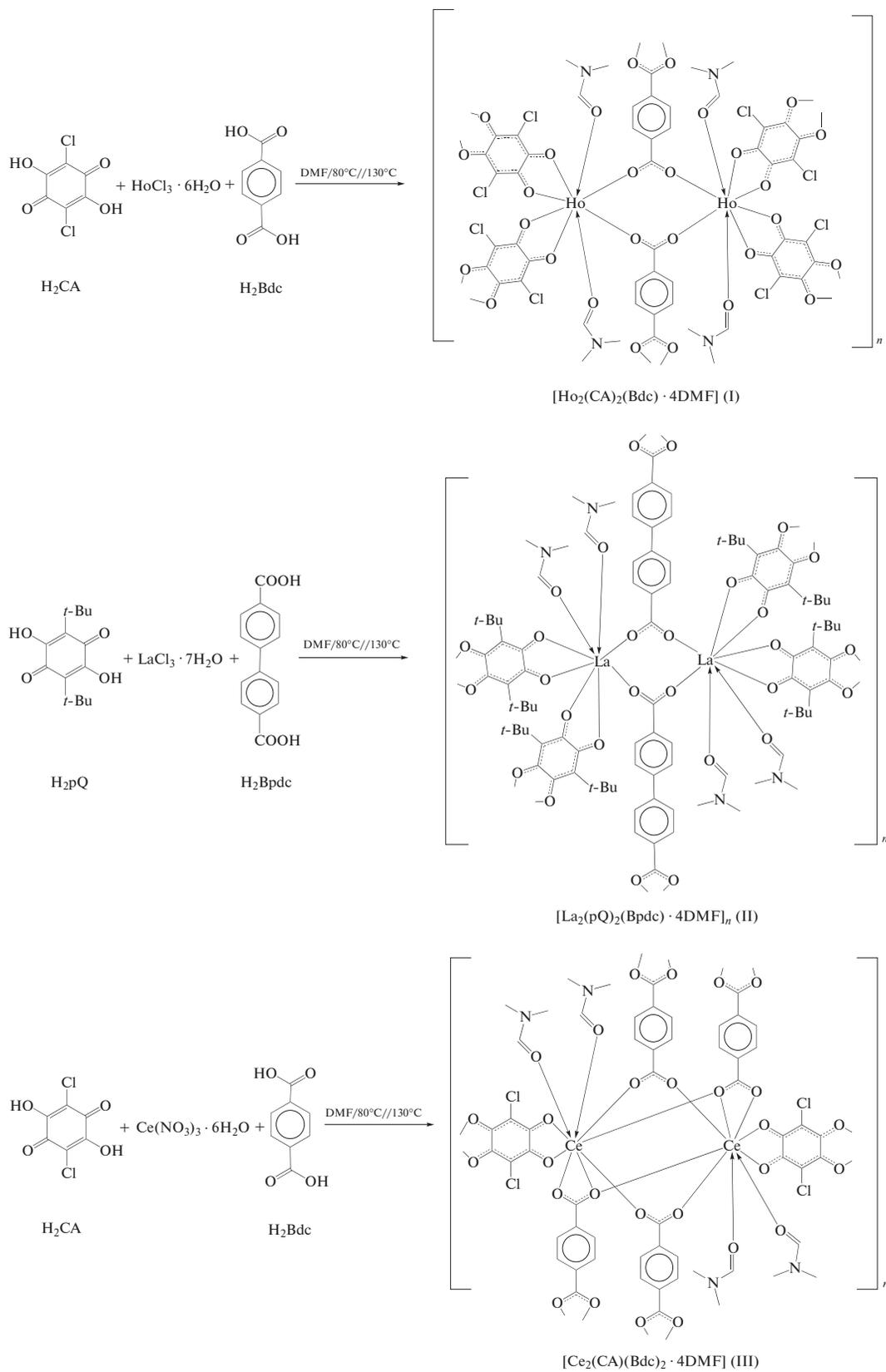
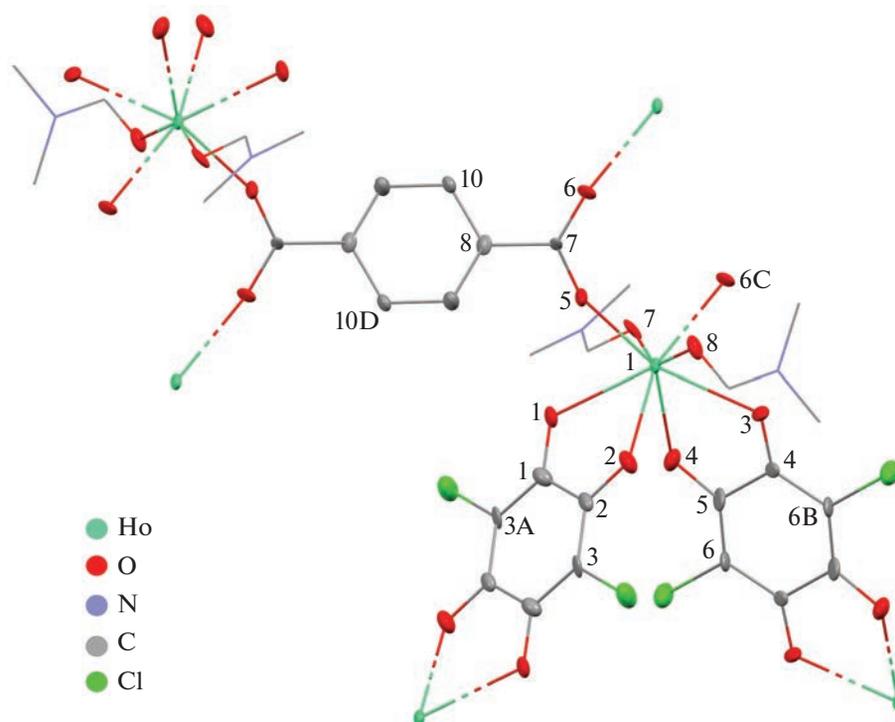


Схема 1.



**Рис. 1.** Молекулярное строение звена МОКП I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены.

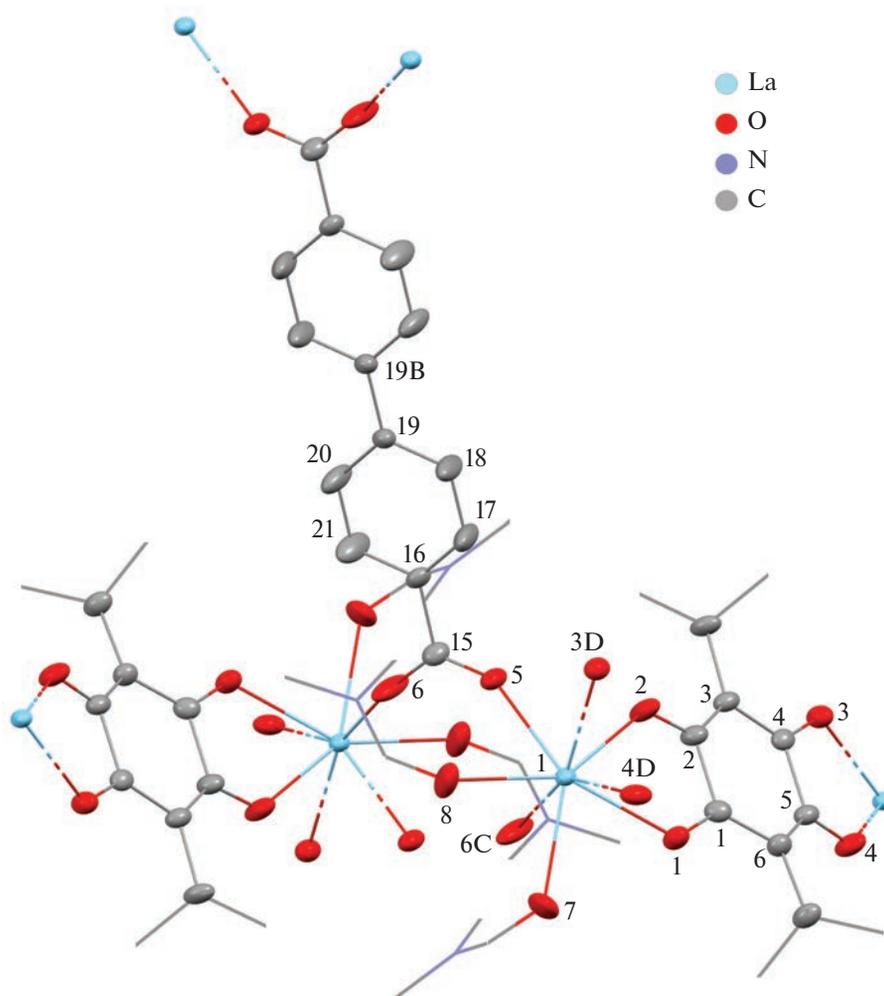
Молекулярное и кристаллическое строение МОКП I, II и III · 2DMF определено методом РСА. Молекулярные структуры I–III приведены на рис. 1–3. Несмотря на использование однотипных компонентов при синтезе гетеролептических производных, полученные соединения структурно существенно отличаются друг от друга. На формирование тех или иных продуктов влияют такие факторы, как ионный радиус лантаноидов [39], а также реализация различных типов координаций анилатных [40–42] (схема 2) и дикарбоксилатных лигандов [43] (схема 3) на атом металла.

Согласно данным РСА, производное I кристаллизуется в моноклинной группе симметрии  $P2_1/c$  и является 2D-полимером с топологией сети – **sql** [44–46]. МОКП II и III кристаллизуются в пространственных группах  $P2_1/c$  и  $P\bar{1}$  соответственно, и формируют каркасные полимеры с топологиями **mog** (La) и **xah** (Ce) [44–46].

Повторяющиеся звенья МОКП I и II содержат два атома лантаноида, соединенных С(О)О-мостиками двух дикарбоксилатных лигандов (рис. 1, 2, схема 1). Восьмикоординационное окружение каждого атома Ln образовано четырьмя кислородами двух анилатных лигандов, двумя кислородами мостиковых карбоксилатных групп двух дикарбоновых кислот и двумя кислородами координированных молекул DMF (рис. 1 и 2).

Анализ координационного окружения атомов лантаноидов в I и II с помощью программы Shape 2.1 [47, 48] позволил установить, что оптимальные параметры приближения отвечают структурам тетрагональной антипризмы (SAPR-8, CShM = 1.168) и тригонального додекаэдра (TDD-8, CShM = 1.579) для координационных полимеров I и II соответственно (рис. 4).

Необходимо отметить, что родственные соединения II координационные полимеры лантана, построенные на основе анилатных и дикарбоксилатных лигандов [25], характеризовались девятикоординированными металлическими центрами и другим соотношением мостиковых органических дианионов (анилат : дикарбоксилат = 2 : 1 (I и II) и 1 : 2 в [25]). По этому соотношению соединения I и II идентичны недавно опубликованным гетеролептическим координационным полимерам эрбия [24] и иттербия [26]. Расстояние между двумя атомами Ho, связанными с карбоксилатной группой в I, составляет 5.39 Å, что существенно меньше, чем соответствующее расстояние La...La в II (5.83 Å), и хорошо согласуется с изменением ионных радиусов соответствующих элементов. Существенное отличие строения звеньев МОКП I и II заключается в расположении координированных молекул растворителя. Значение угла между координированными молекулами DMF O(7)Ho(1)O(8) в МОКП I составляет 151.4(2)°, а O(7)La(1)O(8) в МОКП II – 73.0(2)°. Таким образом, относитель-



**Рис. 2.** Молекулярное строение звена МОКП II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены.

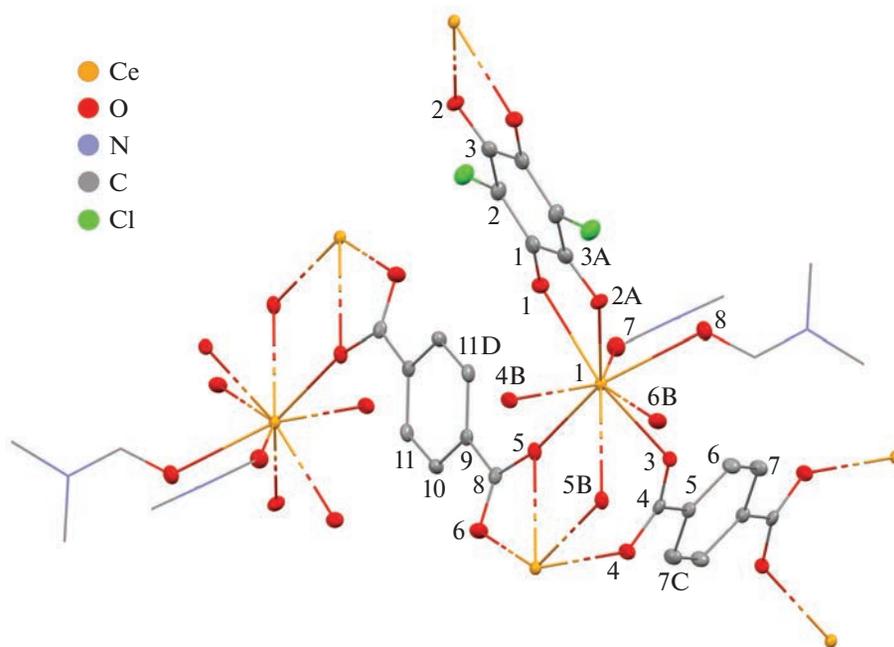
ное расположение DMF в звене МОКП взаимосвязано с топологией образующейся структуры в целом. Так, производное гольмия, как и его аналоги на основе Er [24] и Yb [26], формирует 2D-полимерные сети, в то время как звенья соединения лантана выстраиваются в каркас (рис. 5).

Звено МОКП III · 2DMF также состоит из двух центров Ce(III) (рис. 3). Однако атомы церия соединены между собой мостиковыми фрагментами –C(O)O четырех дикарбоксилатных лигандов (схема 1). Каждый центр Ce(III) координирует пять атомов кислорода из четырех анионов Bdc<sup>2-</sup>, два атома кислорода из анионов CA<sup>2-</sup> и два атома кислорода двух координационных молекул DMF (рис. 3).

Таким образом, соотношение анионных мостиковых лигандов в МОКП III · 2DMF анилат : дикарбоксилат = 1 : 2, а формальное координационное число атома церия равно девяти. Формирова-

ние такого типа звеньев в смешанолигандных системах было продемонстрировано ранее на примере производных лантана, содержащих дианионы терефталевых и аниловых кислот [25]. Расстояние между атомами Ce(III), соединенными мостиковыми карбоксилатными группами, в звене МОКП III · 2DMF составляет 4.26 Å. Значение угла между координированными молекулами DMF O(7)Ce(1)O(8) в МОКП III – 74.40(6)°. Анализ координационного полиэдра в III · 2DMF с помощью программы Shape 2.1 [47–49], установил структуру маффина (MFF-9, CShM = 1.224) (рис. 4).

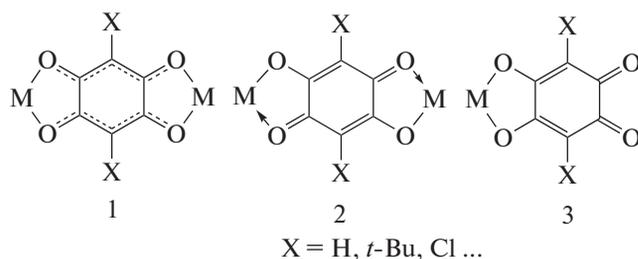
Возможные типы координации дикарбоксилатных лигандов на атом металла показаны на схеме 2. Анилатные лиганды в дианионной форме, способны выступать как в качестве мостиковых (*бис*)бидентатных лигандов (схема 2, тип 1, 2), так и в качестве концевых бидентатного лиганда с *орто*-хиноидной структурой (схема 2, тип 3).



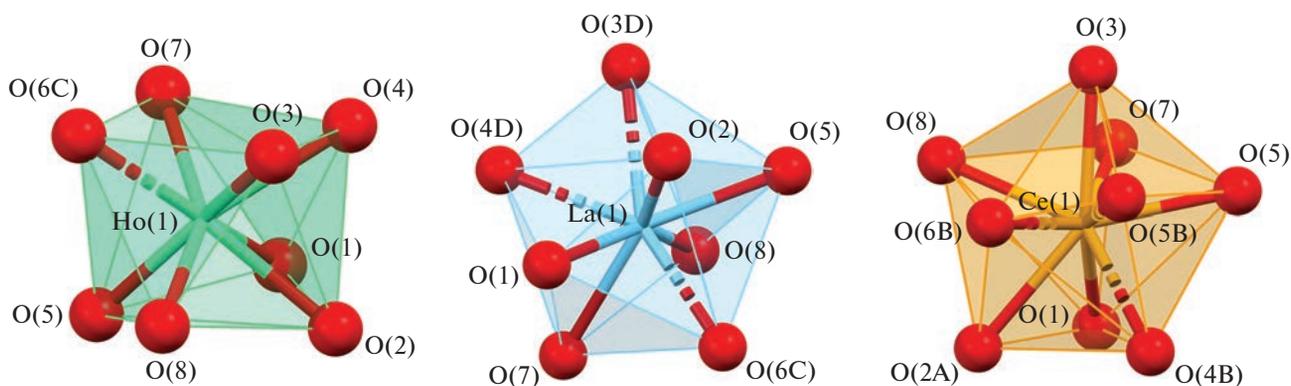
**Рис. 3.** Молекулярное строение звена МОКП III · 2DMF. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и “гостевые” молекулы DMF не изображены.

Дианионы хлораниловой кислоты в I и III · 2DMF, а также дианион 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-хинона в II состоят из двух делокализованных π-электронных систем OCCCCO, соединенных одиночными связями C–C (схема 2, тип 1). Диапазон расстояний для одиночных связей C–C в анилатных дианионах для I, II и III · 2DMF составляет 1.51(2)–1.561(6) Å (табл. 2). Другие расстояния C–C шестичленных циклов лежат в диапазоне 1.35–1.41 Å. Межатомные расстояния C–O имеют промежуточные значения между таковыми для двойных и одинарных свя-

зей кислород–углерод и находятся в узком интервале расстояний 1.258(5)–1.28(2) Å.



**Схема 2.**



**Рис. 4.** Строение координационных полиэдров МОКП I, II, III · 2DMF.

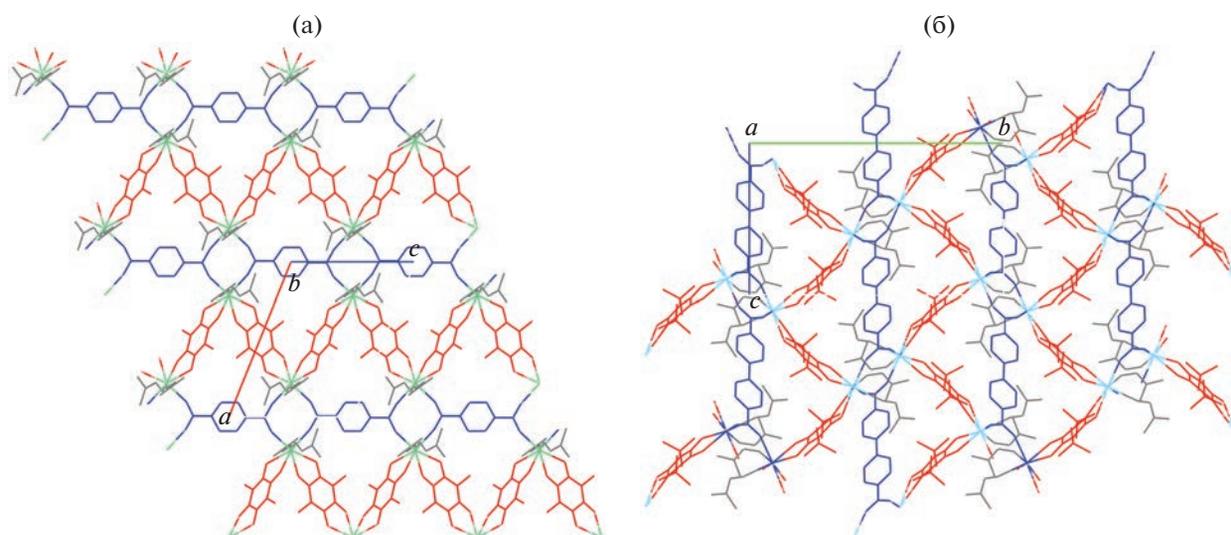


Рис. 5. Сеть МОКП I вдоль вектора (010) (а) и каркас МОКП II вдоль вектора (100) (б). Цветовой код: Ce – зеленый, La – голубой, анилатный лиганд – красный, дикарбоксилатный лиганд – синий, DMF – серый.

Дикарбоксилатные лиганды во всех производных выполняют функцию мостикового лиганда, связывая четыре иона  $\text{Ln}^{3+}$ . Возможные типы координации дикарбоксилатных лигандов на атом ме-

талла показаны на схеме 3. Каждая группа  $\text{C}(\text{O})\text{O}$  дикарбоксилатного лиганда в МОКП I и II (рис. 1 и 2) координируется по типу  $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^1$  (схема 3, тип 1).

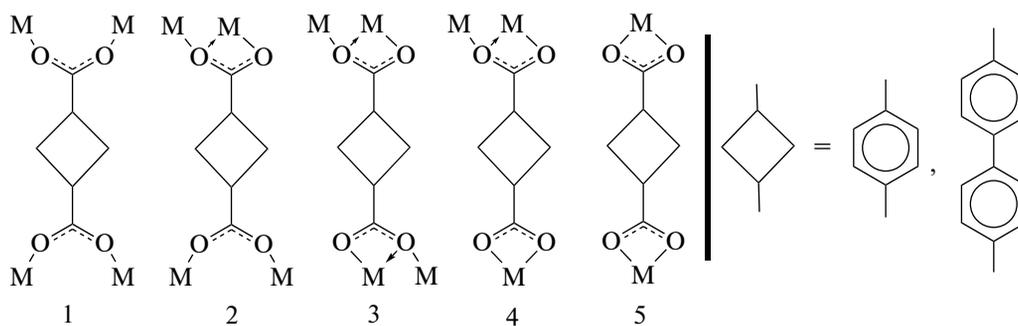


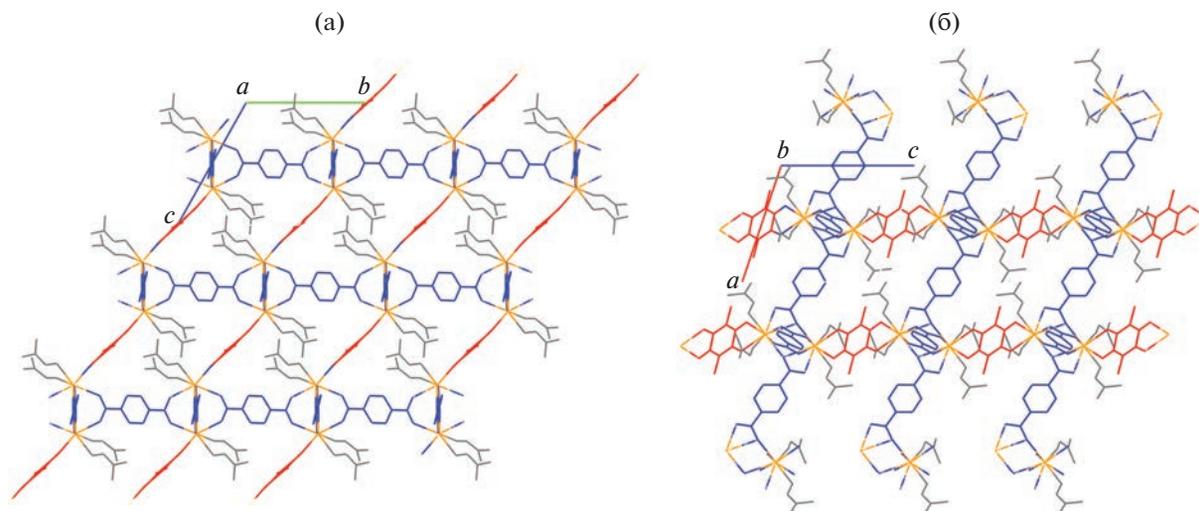
Схема 3.

В цериевом производном  $\text{III} \cdot 2\text{DMF}$  для двух из четырех дикарбоксилатных лигандов наблюдается такой же режим координации  $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^1$  для каждой  $\text{C}(\text{O})\text{O}$ -группы (тип 1 на схеме 3) аналогично соединениям I и II. Однако два других лиганда реализуют тип координации, в котором для каждой  $\text{C}(\text{O})\text{O}$ -группы –  $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^2$  (тип 3 на схеме 3). Два типа координации дикарбоксилатных лигандов в производном  $\text{III} \cdot 2\text{DMF}$  наглядно демонстрируются на рис. 6.

Образующаяся при этом дикарбоксилатная сетка сшивается в трехмерный каркас дианионами хлораниловой кислоты. В сформированном каркасном полимере церия имеются поры, доступные для молекул растворителя, объем которых составляет 19.8% от объема элементарной кристаллической ячейки. Поры заняты двумя

“гостевыми” молекулами DMF в расчете на два иона церия (рис. 7).

Необходимо отметить, что монокристаллические образцы соединения церия  $\text{III} \cdot 2\text{DMF}$  быстро разрушаются при хранении на воздухе, что вызвано потерей гостевого растворителя. Об этом свидетельствуют данные элементного анализа образцов после разрушения, которые показывают хорошую сходимость результатов с простейшей формулой  $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Vdc})_2 \cdot 4\text{DMF}]$  (III). При этом по данным термогравиметрического анализа МОКП III обладает высокой термической стабильностью анионного каркаса (рис. 8). Термогравиметрическая кривая демонстрирует небольшую величину потери массы (~3%) при нагревании до 150°C, по-видимому, связанную с удалением остаточного растворителя из межкристалльного

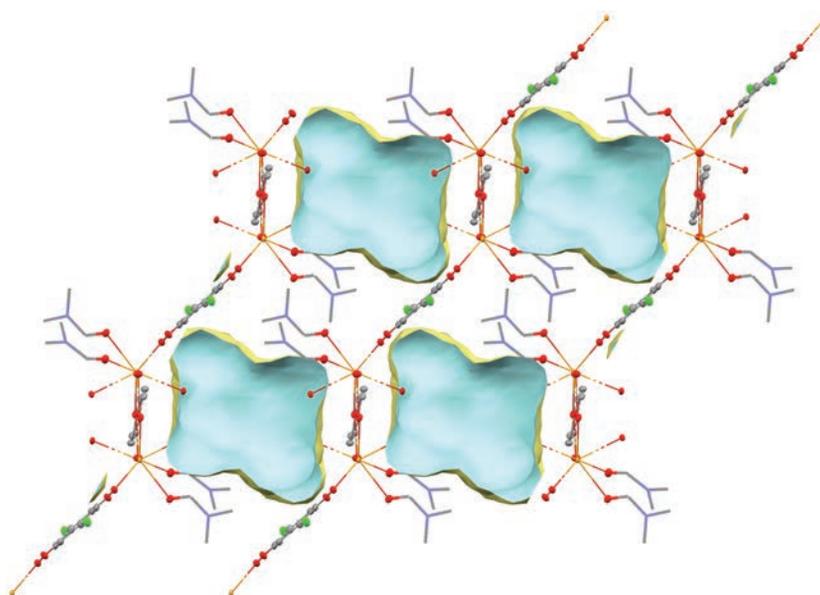


**Рис. 6.** Каркас МОКП III · 2DMF вдоль вектора (100) (а) и вдоль вектора (010) (б). Цветовой код: Се – оранжевый, анилатный лиганд – красный, дикарбоксилатный лиганд – синий, DMF – серый. “Гостевые” молекулы DMF не изображены.

пространства. Вторая ступень соответствует 13% в интервале 150–250°C и согласуется со значением, рассчитанным для двух молекул координированного DMF на формульную единицу МОКП. Далее в температурном интервале 260–400°C происходит удаление оставшихся двух молекул DMF с ионов церия, а потеря массы для данной ступени на кривой составляет также 13%. Последующее повышение температуры выше 530°C приводит к окончательному разложению полимера. Необходимо отметить, что термическая стабильность

МОКП церия существенно превышает таковую для родственных ему производных лантана [25], термическое разрушение анионного каркаса которых начинается при температурах около 300°C.

Таким образом, в ходе проделанной работы синтезированы новые гетеролептические металл-органические координационные полимеры лантаноидов, включающие в состав звена два типа анионных лигандов: анилатный и дикарбоксилатный. Показано, что на строение звена оказывает влияние как природа металлоцентра, так и характер



**Рис. 7.** Пустоты в кристаллической упаковке МОКП III · 2DMF вдоль вектора (100). Объемы пор рассчитаны с радиусом зонда 1.2 Å и шагом 0.7 Å. Внешняя сторона пор – желтая; внутренняя сторона – голубая. “Гостевые” молекулы DMF не изображены.

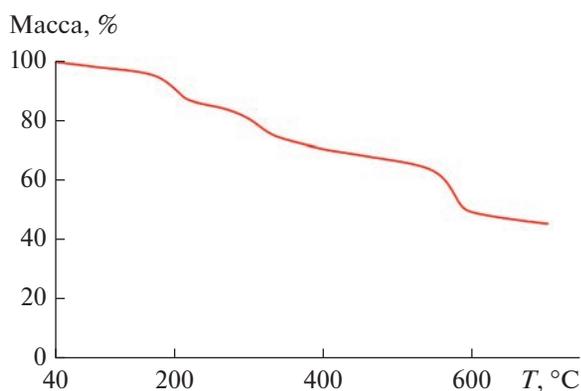


Рис. 8. Термогравиметрическая кривая для МОКП III.

координации обоих типов лигандов. МОКП церия выделен в аналитически чистом виде, что подтверждено данными элементного и термогравиметрического анализов, а также ИК-спектроскопии. Изучение термической стабильности производного III показало высокую устойчивость полученного соединения – разложение каркаса происходит при температурах выше 530°C.

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, номер соглашения 075-15-2021-670).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00750).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко К.А., Потанов А.С., Федин В.П. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 4. RCR5026 (Kovalenko K.A., Potanov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. RCR5026). <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
2. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 5. С. 535. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id93211](https://doi.org/10.26902/JSC_id93211)
3. Monni N., Oggianu M., Sahadevan S.A. et al. // Magnetochemistry. 2021. V. 7. P. 109.
4. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Magnetochemistry. 2020. V. 6. P. 71.
5. Liu K.-G., Sharifzadeh Z., Rouhani F. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213827.
6. Wang C., Liao K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 56752.
7. Fasna F., Sasi S. // ChemSelect. 2021. V. 6. P. 6365.
8. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 8. С. 895 (Antipin I.S., Burirov V.A., Gorbachuk V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 895). <https://doi.org/10.1070/RCR5011>
9. Kitagawa S., Matsuda R. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 2490.
10. Kingsbury C.J., Abrahams B.F., Auckett J.E. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5222.
11. Abrahams B.F., Dharma A.D., Dyett B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1339.
12. Adil K., Belmabkhout Y., Pillai R. S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3402.
13. Ezugwu C.I., Liu S., Li C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 450. P. 214245.
14. Hu Z., Zhao D. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4066.
15. Huangfu M., Wang M., Lin C. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3429.
16. Li P., Zhou Z., Zhao Y.S. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 13678.
17. Wang Y., Liu X., Li X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 8030.
18. Chang C.-H., Li A.-C., Popovs I. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23770.
19. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
20. Wang M., Dong R., Feng X. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2764.
21. Dong R., Feng X. // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 122.
22. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Gen. Chem. 2020. V. 6. P. 190033.
23. Espallargas G.M., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
24. Sahadevan S.A., Manna F., Abhervé A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 17765.
25. Trofimova O., Maleeva A.V., Ershova I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 2486.
26. Sahadevan S.A., Monni N., Oggianu M. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 94.
27. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 328. Art. 111477.
28. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
29. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
30. Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V. et al. // Crystals. 2022. V. 12. P. 370.
31. Трофимова О.Ю., Ершова И.В., Малеева А.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 9. С. 552 (Trofimova O.Y., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 610). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090086>
32. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4675.

33. *Хамалетдинова Н.М., Мецзякова И.Н., Пискунов А.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 249 (*Khamaletdinova N.M., Meshcheryakova I.N., Piskunov A.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2015. V. 56. P. 233). <https://doi.org/10.1134/S0022476615020055>
34. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
35. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
36. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
37. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
39. *Benmansour S., Gómez-García C.J., Hernández-Paredes A.* // Crystals. 2022. V. 12. P. 261.
40. *Benmansour S., López-Martínez G., Canet-Ferrer J. et al.* // Magnetochemistry. 2016. V. 2. P. 32.
41. *Dubraja L.A., Molčanov K., Zilic D. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 6785.
42. *Vuković V., Molčanov K.I., Jelsch C. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2802.
43. *Cao H.-Y., Liu Q.-Y., Gao M.-J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 414. P. 226.
44. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
45. *Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 3947.
46. *Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А. et al.* // Успехи химии. 2022. Т. 91. RCR5032 (*Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Nekrasova N.A. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. RCR5032). <https://doi.org/10.1070/RCR5032>
47. *Alvarez S., Alemany P., Casanova D. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
48. *Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al.* // Universitat de Barcelona. 2013.
49. *Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 1291.

УДК 546.732+546.02+546.05+547.7

## СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ тетраакс(3,5-ДИНИТРО-2-ПИРИДОНАТО)КОБАЛЬТА(II) бис(ТРИЭТИЛАММОНИЯ)

© 2023 г. М. Е. Никифорова<sup>1</sup>, \*, Д. Б. Каюмова<sup>1</sup>, И. П. Малкерова<sup>1</sup>, А. С. Алиханян<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>1</sup>, А. А. Сидоров<sup>1</sup>, А. В. Хорошилов<sup>1</sup>, И. Л. Далингер<sup>2</sup>, А. М. Старосотников<sup>2</sup>, М. А. Бастраков<sup>2</sup>, И. Л. Еременко<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: nikiforova.marina@gmail.com

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 01.10.2022 г.

Взаимодействием  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 2-гидрокси-3,5-динитропиридином в присутствии депротонирующего агента триэтиламина в ацетонитриле получено ионное соединение  $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_4][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2$  (I). Строение соединения I установлено методом РСА (CCDC № 2196071), определены его термодинамические характеристики.

**Ключевые слова:** кобальт(II), 2-гидрокси-3,5-динитропиридин, структура, термические свойства

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600333, **EDN:** FZBCYX

Пиридонатные, пиридонатно-карбоксилатные и другие смешанно-анионные (гетероанионные) комплексы 3d-металлов привлекают большое внимание специалистов в области координационной химии. Пиридонатный анион, образует трехатомный мостиковый фрагмент N–C–O, который в отличие от конформационно подвижного фрагмента карбоксилатного аниона O–C–O гораздо чаще формирует устойчивые каркасные металлоостовы полиядерных комплексов. Для варьирования свойств аниона алифатической или ароматической монокарбоновой кислоты широко используется введение в алифатическую цепь или ароматический цикл различных заместителей. Аналогично можно менять и свойства производных 2-гидрокси-3,5-динитропиридина. В плане введения электроноакцепторных заместителей в эту молекулу возможности достаточно ограничены. К примеру, нельзя добиться тех же эффектов, которые достигаются при переходе от фенильного заместителя к пентафторфенильному. Однако использование более сильных электроноакцепторных заместителей позволяет и в случае 2-гидрокси-3,5-динитропиридина добиться значимых эффектов. Так, 2-гидрокси-3,5-динитропиридин является на семь порядков более сильной кислотой, чем незамещенный 2-гидрокси-3,5-динитропиридин ( $pK_a = 4.41, 11.62$  соответственно).

Интерес к координационным соединениям кобальта с органическими лигандами вызван воз-

можностью их использования в различных высокотемпературных методиках при получении оксидов кобальта. Так, самый стабильный оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  структуры типа шпинели является полупроводником p-типа [1, 2] и используется как материал электрода в суперконденсаторах [2, 3]; как анод для Li-ионных батарей [4]; проявляет каталитическую активность [5–7] и широко используется в гетерогенном катализе. Наличие кобальта в двух степенях окисления +2 и +3, а также низкое значение энергии связи кислорода, хемосорбированного на поверхности  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , обуславливают высокую активность этого оксида в реакциях с газовой фазой и определяют возможность использования его в качестве рабочего тела в химических сенсорах на ксилол, этанол, метанол, ацетон, CO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$  [8–16], однако сенсорные свойства материалов на его основе мало изучены. Оксид кобальта CoO находит применение в качестве пигмента стекла и керамики, в электрохимии, а также обладает магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами [17–19].

Настоящая статья посвящена синтезу, изучению строения, термической стабильности, состава газовой фазы и определению термодинамических характеристик соединения кобальта(II)  $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_4][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2$ .

**Таблица 1.** Основные длины связей ( $d$ ) и валентные ( $\omega$ ) углы в соединении I

Связь	$d$ , Å
Co(1)–O(6)	2.288(5)
Co(1)–O(1)	2.409(5)
Co(1)–N(10)	2.094(6)
Co(1)–N(1)	2.102(6)
Co(1)–N(4)	2.113(6)
Co(1)–N(7)	2.121(6)
Угол	$\omega$ , град
O(6)Co(1)O(1)	130.73(19)
N(10)Co(1)O(6)	135.3(2)
N(10)Co(1)O(1)	81.7(2)
N(10)Co(1)N(1)	90.6(2)
N(10)Co(1)N(7)	87.8(2)
N(10)Co(1)N(4)	164.5(2)
N(1)Co(1)O(6)	85.7(2)
N(1)Co(1)O(1)	58.30(19)
N(1)Co(1)N(7)	178.3(2)
N(1)Co(1)N(4)	93.2(2)
N(7)Co(1)O(6)	95.1(2)
N(7)Co(1)O(1)	121.9(2)
N(4)Co(1)O(6)	60.0(2)
N(4)Co(1)O(1)	87.6(2)
N(4)Co(1)N(7)	88.5(2)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нового координационного соединения кобальта(II) проводили на воздухе с использованием ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$  (“ос. ч.”, Химмед) без дополнительной очистки. Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: хлорида кобальта(II) гексагидрат  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Лаверна, “ч. д. а.”), триэтиламин ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N (Acros Organics, 99%). 2-Гидрокси-3,5-динитропиридин  $\text{HOC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$  получали по методике [20].

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Синтез  $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_4][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2$  (I).** Навески  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.050 г, 0.21 ммоль) и  $\text{HOC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$  (0.078 г, 0.42 ммоль) растворяли в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  при комнатной температуре. Затем к реакционному раствору приливали 0.08 мл (0.58 ммоль)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . Полученный раствор оставляли для медленного испарения при комнатной

температуре. Образовавшиеся через 3 сут оранжевые квадратные призматические кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным  $\text{CH}_3\text{CN}$  и сушили на воздухе. Выход I 0.052 г (49% в расчете на  $\text{HOC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ).

Найдено, %: C 38.45; H 4.12; N 19.06.  
Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{O}_{20}\text{Co}$  (I)  
вычислено, %: C 37.07; H 4.03; N 19.62.

ИК (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3084 ср, 3001 сл, 2887 сл, 2815 ш.сл, 2492 ш.сл, 1607 оч.с, 1574 сл, 1547 ср, 1512 сл, 1479 ср, 1427 с, 1374 ср, 1312 оч.с, 1257 оч.с, 1191 ср, 1161 сл, 1112 с, 1058 сл, 1013 ср, 942 ср, 828 ср, 750 ср, 709 с, 632 ср, 526 уш.ср, 449 сл, 424 уш.ср.

РСА координационного соединения I проведен при 150 К на дифрактометре Bruker ApexII DUO (CCD-детектор,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [21] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [22] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода NH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения для соединения I следующие:  $\text{C}_{32}\text{CoH}_{40}\text{N}_{14}\text{O}_{20}$ ,  $M = 999.71$  г/моль, оранжевые кристаллы, пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $a = 13.8293(10)$ ,  $b = 13.4844(11)$ ,  $c = 22.8520(16)$  Å,  $\beta = 90.494(3)^\circ$ ,  $V = 4261.3(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.558$  г  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.00$   $\text{cm}^{-1}$ , 29203 измеренных рефлексов, 7668 рефлексов с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0744$ ,  $\text{GOOF} = 1.112$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.1190$ ,  $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.3239$ ,  $T_{\text{min/max}} = 0.929/0.952$ . Основные длины связей ( $d$ ) и валентные ( $\omega$ ) углы в соединении I приведены в табл. 1, геометрические параметры водородных связей – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2196071; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Геометрия полиэдра атома кобальта проанализирована с помощью программы SHAPE 2.1 [23].

Термическое поведение I изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы NETZSCH) в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим

**Таблица 2.** Геометрические параметры водородных связей в соединении I

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D—H	H...A	D...A	
N(14)—H(14)...O(16)	1.00	1.93	2.848(7)	151.00
N(14)—H(14)...O(17)	1.00	2.55	3.326(9)	134.00
N(13)—H(13A)...O(11)	1.00	1.86	2.797(8)	154.00
N(13)—H(13A)...O(12)	1.00	2.31	2.977(9)	123.00

**Таблица 3.** Масс-спектр газовой фазы комплекса I при различных температурах

<i>m/z</i>	Ион	Интенсивность, %	
		<i>T</i> = 412 К	<i>T</i> = 384 К
86	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N-15] <sup>+</sup>	100	100
57	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	61	38
122	[(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> NNO <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	5	
138	[(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ON)NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	4.4	2
154	[(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> OON)NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1.6	
168	[(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N)(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	20	18
184	[(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> NO)(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	45	50

давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10°С/мин до 500°С. Масса навески — 7.09 мг. Точность измерения температуры ±0.7°С, изменения массы ±1 × 10<sup>-2</sup> мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. После проведения термического анализа изображения растровой электронной микроскопии были получены с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss NVision 40 с ускоряющим напряжением 1 кВ при помощи детектора детектора (InLense). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполняли с использованием приставки Oxford Instruments X-MAX 80 mm2 с ускоряющим напряжением 20 кВ. Увеличение составляло до ×30000.

Процесс парообразования комплекса исследовали в интервале температур 300–700 К на масс-спектрометре МС 1301. Использовали стандартные молибденовые эффузионные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ≥600. Температуру измеряли Pt-Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1 град. Интенсивности основных ионов, зарегистрированные в масс-спектре насыщенного пара, при разных температурах эффузионной камеры приведены в табл. 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием гексагидрата хлорида кобальта(II) с 2-гидрокси-3,5-динитропиридином в присутствии депротинирующего агента (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N в ацетонитриле получено ионное соединение с комплексным анионом [Co(OC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]-((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub> (I). Согласно результатам рентгеноструктурного исследования, выделенное соединение I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*. В дианионе атом кобальта(II) находится в координационном окружении четырех атомов азота (Co(1)—N 2.094(6)—2.121(6) Å) и двух атомов кислорода (Co(1)—O(10) 2.845(14) и 2.845(14) Å) четырех 3,5-динитро-2-пиридонатных (рис. 1, табл. 1), которые формируют полиэдр CoN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> в виде искаженной тригональной призмы (*S*<sub>q</sub>(*D*<sub>3h</sub>) = 6.489, *S*<sub>q</sub>(*O*<sub>h</sub>) = 8.604). Два 3,5-динитро-2-пиридонатных аниона координированы хелатно, образуя четырехчленный цикл —Co—N—C—O—, а два других — монодентатно только пиридиновым атомом азота. В ионном соединении I протон каждого катиона триэтиламония (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> образует водородную связь с атомами кислорода гидроксильной группы и одной из нитрогрупп монодентатно связанного 3,5-динитро-2-пиридонатного аниона в [Co(OC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (N...O 2.797(8)—3.326(9) Å, ОНО 123.00°—154.00°, табл. 2). В кристаллической упаковке I дианионы [Co(OC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и катион (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>

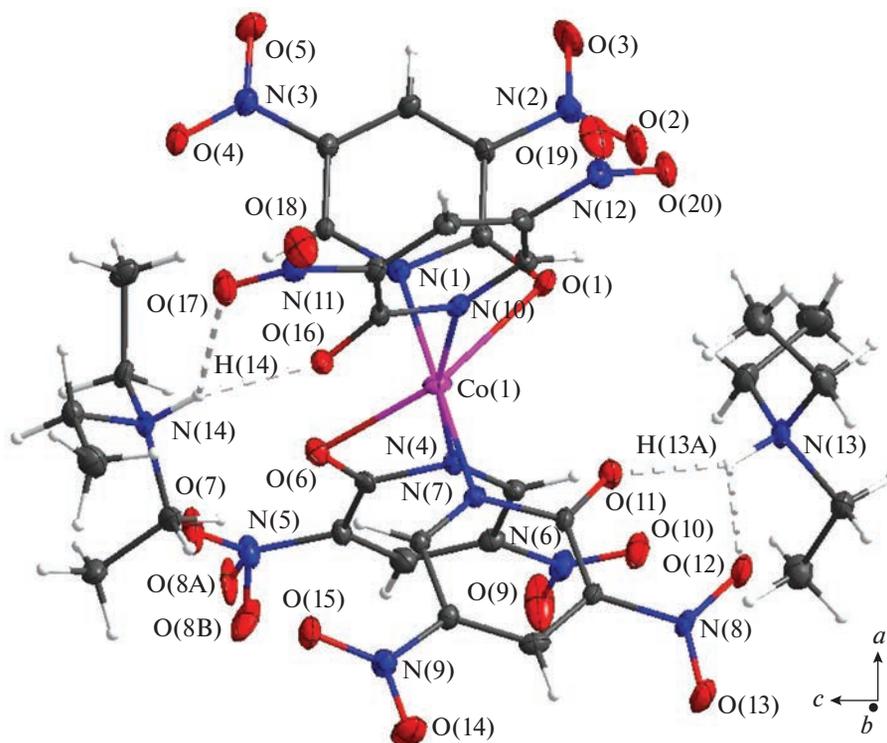


Рис. 1. Молекулярное строение I. Неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 30\%$ ), а пунктирными линиями изображены водородные связи.

укладываются вдоль оси  $c$  поочередно, тогда как вдоль оси  $b$  каждый условный слой ионов имеет противоположную направленность (рис. 2).

Термическое поведение I было исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК до  $500^\circ\text{C}$  (рис. 3). Процесс термоллиза складывается из трех основных стадий. Первая стадия указывает на незначительный эндотермический эффект при  $194^\circ\text{C}$  (рис. 3б, пик а) без изменения массы, что, возможно, соответствует началу плавления соединения I. Выше по температуре наблюдается следующая стадия с мощным экзотермическим эффектом и экстремумом при  $221.5^\circ\text{C}$  (рис. 3б, пик б), который сопровождается резкой потерей массы в  $54.31\%$  от первоначальной навески. Третья стадия характеризуется незначительным экзотермическим эффектом в продолжительном интервале температур ( $289.5\text{--}357.2^\circ\text{C}$ ; рис. 3б, пик с) и последующей потерей массы ( $m_{\text{эксп}} = 8.52\%$ ). В дальнейшем происходит незначительное изменение массы и к  $500^\circ\text{C}$  остается  $34.39\%$  от первоначальной массы соединения.

Для определения состава финального вещества I был проведен EDX-анализ и проанализирована микроморфология (рис. 4) остаточного вещества. Масса остатка после термоллиза свидетельствует о сильно зауглероженном продукте, содержащего оксид кобальта. Результаты экспе-

римента показывают наличие в продукте термоллиза C ( $75.73\%$ ), O ( $21.67\%$ ) и Co ( $2.59\%$ ).

В дальнейшем мы исследовали процесс парообразования комплекса эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур  $300\text{--}700\text{ K}$ . Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 3, позволяет заключить, что процесс парообразования комплексного соединения кобальта(II) сопровождается переходом в газовую фазу молекул 3,5-динитро-2(Н)-пиридон и триэтиламина. Для установления характера парообразования и расчета величин парциальных давлений был выполнен эксперимент по полному испарению известной навески комплекса при двух различных температурах. Результаты этого опыта приведены на рис. 5.

Первоначальная при  $T = 382\text{ K}$  монотонно уменьшающаяся интенсивность ионного тока  $I_{((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-15)}^+$  соответствует переходу в газовую фазу молекул триэтиламина. Последующие при  $T = 406\text{ K}$  практически постоянные интенсивности ионных токов  $I_{[(\text{C}_5\text{H}_2\text{NO})(\text{NO}_2)_2]}^+$ ,  $I_{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-15]}^+$ , соответствуют переходу в газовую фазу молекул триэтиламина  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  и 2-гидрокси-3,5-динитропиридина  $(\text{HO})\text{C}_5\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$ . Далее через определенный промежуток времени интенсивности ионных токов начинают монотонно и сим-

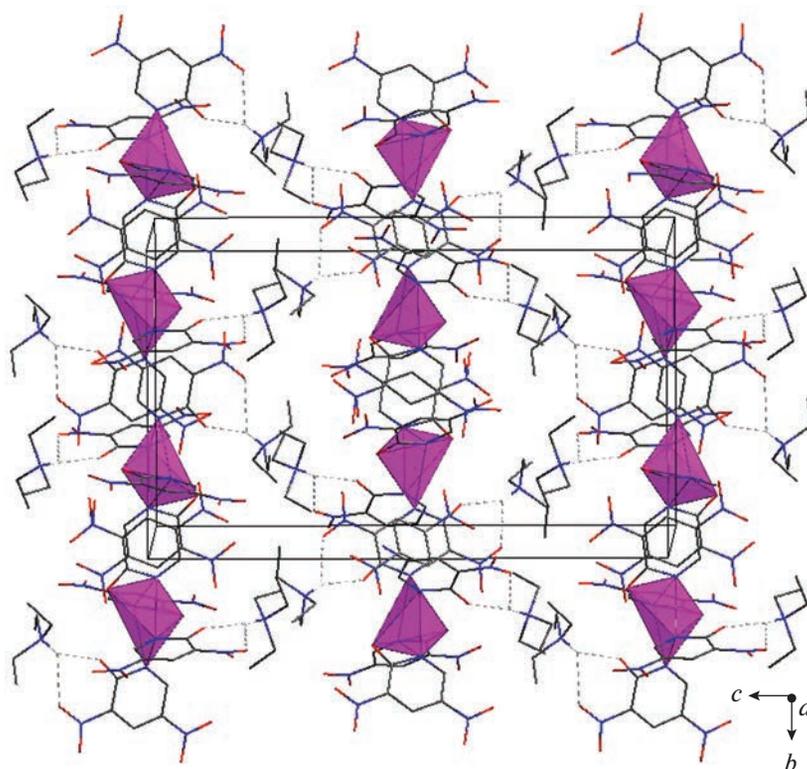


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I. Атомы водорода C–H не показаны для ясности, водородные связи изображены пунктирными линиями.

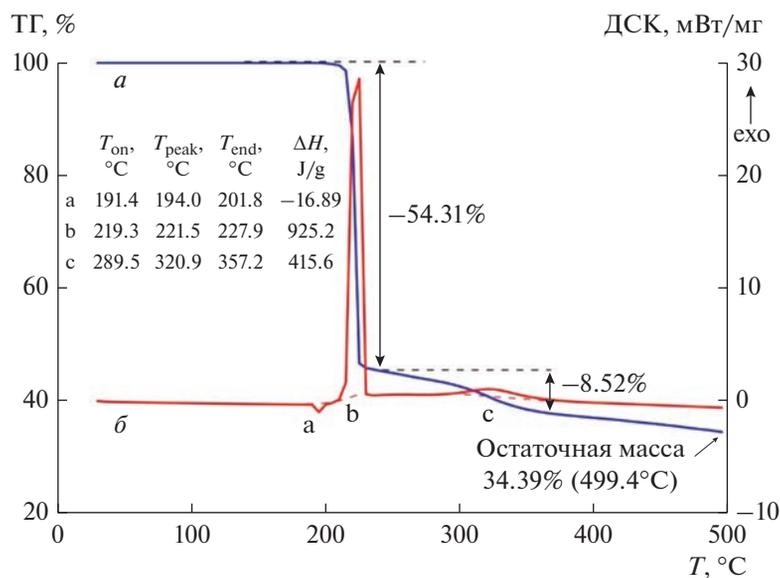
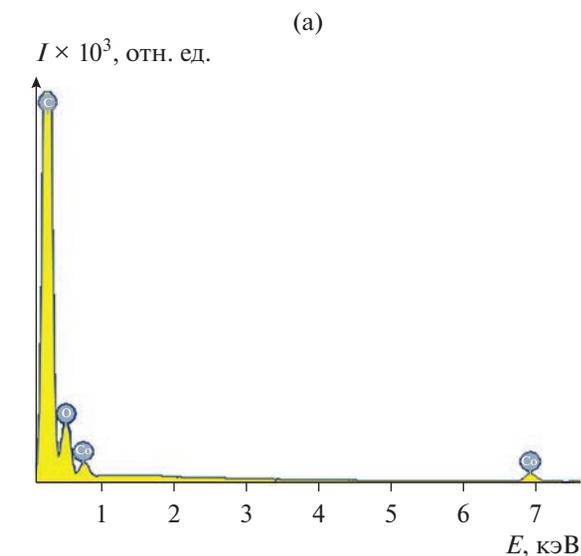


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) I.

батно уменьшаться вплоть до их полного исчезновения. Подобная картина отражает процесс частичного выгорания навески I. По завершению этой части эксперимента в эффузионной камере остался нелетучий остаток в количестве 35% от

массы первоначальной навески, что позволяет предположить, что нелетучим остатком является 3,5-динитро-2-пиридонат кобальта(II)  $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_2]$ . Наблюдаемая картина неплохо согласуется с термогравиметрическими



(б)



Рис. 4. Энергодисперсионный спектр (а) и фотография микроморфологии ( $\times 10000$  раз) остатка I (б).

данными, согласно которым масса нелетучего остатка на первых двух стадиях термического разложения комплекса составляет 34.39% от начальной навески.

Для установления источника  $(C_2H_5)_3N$  в газовой фазе на первой стадии термического разложе-

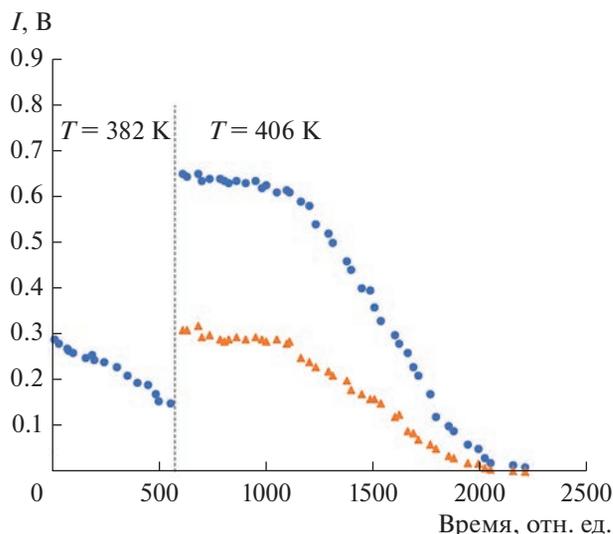
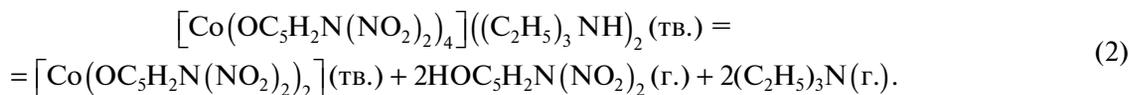
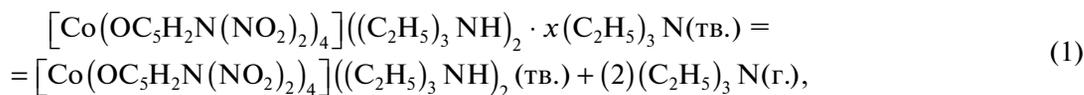


Рис. 5. Вид изотермы полной сублимации навески комплекса кобальта: ● —  $I_{((C_2H_5)_3N-15)}^+$ , ▲ —  $I_{[(C_2H_5)_2NO(NO_2)_2]}^+$ .

ния в вакууме был осуществлен отжиг кристаллов при  $160^\circ C$ . Эта температура существенно выше той, при которой наблюдается переход  $(C_2H_5)_3N$  в газовую фазу при испарении вещества в вакууме. Ее выбор был сделан на основе данных ДСК и был ниже  $191.4^\circ C$  — температуры начала первого слабого эндоэффекта. Выдержка кристаллов исходного комплекса при этой температуре в течение 30 мин при вакуумировании водоструйным насосом привела к незначительному изменению окраски исходного вещества. Анализ ИК-спектра и проведение РСА отожженных кристаллов показали, что это исходное соединение I. Следовательно, упомянутое выше появление  $(C_2H_5)_3N$  в газовой фазе при испарении в вакууме связано, скорее всего, с его десорбцией с поверхности кристаллов. Никакого превращения исходного комплекса при этой температуре еще не происходит. Таким образом, рассмотренный процесс может быть описан следующими двумя гетерофазными реакциями:



Здесь следует отметить, что газообразные продукты парообразования комплекса кобальта(II) (реакция (2)) — кислота и амин — соответствуют продуктам сублимации солей аммония или ами-

нов, сублимация которых всегда протекает конгруэнтно, следовательно, величины парциальных давлений молекул триэтиламина и 3,5-динитро-2(H)-пиридола в насыщенном паре должны быть

**Таблица 4.** Величины парциальных давлений (Па) триэтиламина ( $p_2$ ) и 3,5-динитро-2(Н)-пиридола ( $p_1$ )

Условие сублимации	Давление			Температура, К
	$p_1$	$p_2$	общее	
Кнудсен Замкнутый объем	$3.75 \times 10^{-3}$ * $3.27 \times 10^{-3}$	$2.86 \times 10^{-3}$ * $3.27 \times 10^{-3}$	$6.61 \times 10^{-3}$ * $6.54 \times 10^{-3}$	382
Кнудсен Замкнутый объем	$1.18 \times 10^{-1}$ * $1.03 \times 10^{-1}$	$0.90 \times 10^{-1}$ * $1.03 \times 10^{-1}$	$2.08 \times 10^{-1}$ * $2.06 \times 10^{-1}$	406

\* Соответствует минимуму общего давления.

**Таблица 5.** Значения энтальпий сублимации молекул  $(C_2H_5)_3N$  и  $HOOC_5H_2N(NO_2)_2$  из конденсированной фазы комплекса кобальта\*

$\Delta_s H^0(T)$ , кДж/моль		
$[(C_2H_5)_3N-15]^+$	$[(OC_5H_2N)(NO_2)_2]^+$	Интервал температуры, К
148.9 ± 6.8	141.9 ± 1.4	353–425
133.5 ± 14.8	129.7 ± 0.8	350–430
149.9 ± 5.7	149.9 ± 1.7	353–427
149.6 ± 5.4	133.8 ± 11.7	352–422
132.4 ± 5.9	131.6 ± 2.3	355–420
Среднее 142.9 ± 11.9	Среднее 137.9 ± 9.1	

\* Рекомендованное значение:  $140.4 \pm 14.0$  кДж/моль.

равны в замкнутом объеме или должны быть равны молекулярные потоки этих молекул при парообразовании из эффузионной камеры.

Данные по изотермической сублимации комплекса кобальта и конгруэнтный характер парообразования 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламина  $C_5H_2NO(NO_2)_2(C_2H_5)_3NH$  позволили по уравнению Герца–Кнудсена и основному уравнению масс-спектрометрии

$$q_i = k/\sigma_i S_{эфф} (TM_j/2\pi R)^{1/2} \int_0^t I_j dt, \quad (3)$$

$$p_j = k_j I_j T, \quad (4)$$

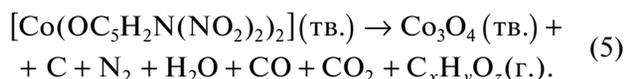
где  $S_{эфф}$  – эффективная площадь эффузии,  $k_j$  – константа прибора,  $M_j$  – молярная масса  $j$ -го компонента газовой фазы,  $t$  – время сублимации,  $\sigma_j$  – полное сечение ионизации  $j$ -го компонента газовой фазы,  $I_j$  – полный ионный ток, образованный при ионизации  $j$ -го компонента газовой фазы,  $T$  – температура сублимации, рассчитать абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара над комплексом кобальта. Результаты расчетов представлены в табл. 4, в которой также приведены величины парциальных давлений (отмеченные звездочкой), соответствующие минимуму общего давле-

ния, т.е. при сублимации препарата в замкнутом объеме.

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей ионных токов  $I_{[(C_2H_5)_3N-15]}^+$ ,  $I_{[(C_5H_2NO)(NO_2)_2]}^+$  в интервале 350–430 К по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов была рассчитана энтальпия сублимации триэтиламина и 3,5-динитро-2-пиридола из конденсированной фазы комплекса кобальта (табл. 5). Значения энтальпий, полученные по различным ионам в пределах ошибок, согласуются друг с другом. Этот результат совместно с данными табл. 4 можно рассматривать как прямое подтверждение конгруэнтного характера парообразования 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламина. Рекомендованное значение энтальпии, приведенное в табл. 5, получено как среднеарифметическое по всем независимым экспериментам. Согласно этому значению, энтальпия гетерофазной реакции (2) равна  $\Delta H_T^\circ = 561.6 \pm 23.7$  кДж/моль.

Количественно описать процесс парообразования *bis*(3,5-динитро-2-пиридоната)кобальта(II)  $[Co(OC_5H_2N(NO_2)_2)_2]$  не удалось. После завершения сублимации 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламина (реакция (2)) в эффузионной камере остался труднолетучий остаток *bis*(3,5-динитро-2-пиридоната)кобальта(II), процесс

парообразования (термического разложения) которого начал заметно протекать при температуре  $>530$  К. Об этом свидетельствует появление в масс-спектре высоких интенсивностей ионов с массовыми числами  $m/z = 14, 18, 28, 44$ , которые соответствуют молекулам  $H_2O, N_2, CO, CO_2$  и др. По истечении определенного промежутка времени при температуре 650 К интенсивности ионных токов уменьшились и стали соответствовать фоновым значениям прибора. Последующий постепенный подъем температуры эффузионной камеры до температуры 700 К не приводил к каким-либо заметным изменениям в масс-спектре остаточной газовой фазы масс-спектрометра. Наблюдаемая картина свидетельствует об окончании термического разложения  $[Co(OC_5H_2N(NO_2)_2)_2]$ . По окончании этой части эксперимента в эффузионной камере остался нелетучий остаток, который, по данным РФА, представлял собой аморфную фазу серо-черного цвета, содержащую, согласно рентгеновскому флуоресцентному анализу, кобальт. Так как масса аморфной фазы составляет около 35% общей массы исходного комплекса, можно предположить, что конечными продуктами являются углерод и смешанный оксид кобальта  $Co_3O_4$ , и представить третью стадию термического разложения в виде схемы (5), хорошо согласующейся с результатами EDX-анализа.



Эксперимент по полной изотермической сублимации комплексного соединения кобальта позволил подтвердить, что исследуемое соединение *тетраakis*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) *бис*(триэтиламмоний) содержит небольшое количество избыточного триэтиламина. Этот факт может быть объяснен либо образованием устойчивого нестехиометрического соединения типа твердого раствора на основе *тетраakis*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) *бис*(триэтиламмония) и триэтиламина с общей формулой  $[Co(OC_5H_2N(NO_2)_2)_4] \cdot ((C_2H_5)_3NH)_2 \cdot x(C_2H_5)_3N$  (в данном случае  $x = 0.2$ ), либо адсорбцией триэтиламина на поверхности кристаллов. Таким образом, в данном исследовании найдены термодинамические характеристики *тетраakis*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) *бис*(триэтиламмония), показан процесс его парообразования в виде молекул 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламмония и конденсированной фазы *бис*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) (реакция (2)) и представлен его состав в виде аддукта  $Co[(C_5H_2)O(NO_2)_2]_2 \cdot 2[(C_2H_5)_3NHOC_5H_2(NO_2)_2]$ .

В заключение отметим, что данный комплекс кобальта можно рассматривать как перспективный материал при создании газовых сенсоров, где

рабочим телом является аморфный оксид кобальта  $Co_3O_4$ .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu F., Li C., Hu Y., Zhang L. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. № 2. P. 369.
2. Wang G., Shen X., Horvat J. et al. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. № 11. P. 4357.
3. Jogade S.M., Sutrave D.S., Gothe S.D. // Intern. J. Adv. Res. Phys. Sci. 2015. V. 2. № 10. P. 36.
4. Li W., Xu L., Chen J. // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 851.
5. Koza J.A., He Z., Miller A.S., Switzer J.A. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 3567.
6. Liu C., Liu Q., Bai L. et al. // J. Mol. Catal. A. 2013. V. 70. P. 1.
7. Matea V.R., Shiraib M., Rodea C.V. // Catal. Commun. 2013. V. 33. P. 66.
8. Sun C., Su X.T., Xiao F. et al. // Sens. Actuators. B. 2011. V. 157. P. 681.
9. Tan J., Dun M., Li L. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 249. P. 44.
10. Tan W., Tan J., Li L. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 249. P. 66.
11. Zhou T., Zhang T., Deng J. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 242. P. 369.
12. Vetter S., Haffer S., Wagner T. et al. // Sens. Actuators. B. 2015. V. 206. P. 133.
13. Jung D., Han M., Lee G.S. // Sens. Actuators. B. 2014. V. 204. P. 596.
14. Li Z., Lin Z., Wang N. et al. // Sens. Actuators. B. 2016. V. 235. P. 222. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.063>
15. Navale S.T., Liu C., Gaikar P. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 245. P. 524. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.195>
16. Fort A., Panzardi E., Vignoli V. et al. // Sensors. 2019. V. 19. P. 760.
17. Yang H., Ouyang J., Tang A. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 8006.
18. Qi Q., Chen Y., Wang L. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 1.
19. Nam H.-J., Sasaki T., Koshizaki N. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 23081.
20. Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov (Methods for the Preparation of Chemicals), Moscow: IREA, 1971. V. 23. P. 150.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
23. Alvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 996.

УДК 546.47

## ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ [(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>ZnX<sub>2</sub>] (X = Cl, Br): СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

© 2023 г. М. А. Вершинин<sup>1</sup>, А. С. Новиков<sup>2, 3</sup>, С. А. Адонин<sup>1</sup>, \*

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 02.09.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Взаимодействием хлорида либо бромида цинка(II) с 2-бром-5-метилпиридином получены гетеролигандные комплексы [(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>ZnX<sub>2</sub>] (X = Cl (I), Br (II)), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2204966 (I) и 2204967 (II)). В кристаллических структурах I и II присутствуют галогенные связи Cl...Br и Br...Br, соединяющие фрагменты [MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] в супрамолекулярные цепочки. Энергии данных нековалентных взаимодействий оценены с помощью квантовохимических расчетов.

**Ключевые слова:** комплексы цинка, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантовохимические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600369, **EDN:** POTLLQ

Галогенная связь (ГС) представляет собой специфический тип нековалентных взаимодействий [1]. На сегодняшний день изучение ГС составляет одну из “горячих тем” супрамолекулярной химии [2–8], что в значительной степени связано с материаловедением, поскольку способность к образованию ГС может влиять на различные свойства, включая магнитные [9–11], люминесцентные [12–14] и т.д.

Поиск новых строительных блоков, способных образовывать ГС, остается актуальной задачей. Значительное число работ посвящено использованию в этой роли перфторированных иод- и бромаренов [15–18]; в качестве перспективных кандидатов рассматриваются также галогеналканы [19, 20] и галогеналкены [21, 22], полигалогениды [23–25], производные высококовалентного иода [26–29] и т.д. Помимо этого, существует ряд работ, в которых изучались особенности ГС в нейтральных комплексах типа [M<sup>II</sup>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>], где L – монодентатный галогензамещенный N-донорный лиганд (галогенированные пиридины, хинолины и т.д.), X – Cl, Br или I. Такие комплексы известны для большинства d-элементов [30–33], но в особенности детально – для Cu(II) [10, 34–36]. Как правило, ГС возникает между галогенидными лигандами и атомами галогена N-донорных

лигандов в твердом теле. Следует отметить, что первая статья, посвященная комплексам Zn(II) типа [(2-XPY)<sub>2</sub>ZnY<sub>2</sub>] (X и Y = Cl, Br и I) была опубликована лишь год назад [37] (была получена полная серия из девяти соединений). Продолжая данные исследования, мы получили два новых комплекса Zn(II) с 2-бromo-5-метилпиридином – [(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>ZnX<sub>2</sub>] (X = Cl (I) и Br (II), которые были охарактеризованы РСА; особенности ГС были изучены с помощью квантовохимических расчетов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников; этанол подвергали очистке согласно стандартной процедуре.

**Синтез [(2-Br-5-MePy)<sub>2</sub>ZnX<sub>2</sub>] (X = Cl (I), Br (II)).** Навески 52 мг ZnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (0.25 ммоль для I) либо 65 мг ZnBr<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0.25 ммоль для II) растворяли в 6 мл этанола, после чего добавляли 86 мг (0.5 ммоль) 2-Br-5-MePy. Постепенное упаривание растворов до ~1/4 исходного объема ведет к

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Zn	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> Zn
<i>M</i>	480.33	569.25
Сингония, пр. группа	Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	8.6821(4)	8.8120(11)
<i>b</i> , Å	14.5854(6)	14.7299(16)
<i>c</i> , Å	12.8533(6)	12.9352(13)
β, град	101.820(5)	100.798(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1593.13(13)	1649.3(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	2.003	2.293
μ, мм <sup>-1</sup>	6.88	11.17
<i>F</i> (000)	928	1072
Область сканирования по θ, град	2.6–28.1	2.6–32.6
Диапазон индексов <i>hkl</i>	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 8, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –13 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
<i>N</i> <sub><i>hkl</i></sub> измеренных/независимых	6518/3031	17304/3126
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.028	0.048
<i>N</i> <sub><i>hkl</i></sub> с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2560	2759
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.041, 0.108, 1.03	0.032, 0.079, 1.05
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	1.38/–0.96	0.94/–0.44

образованию бесцветных кристаллов I и II. Выход 88% (I), 90% (II).

Найдено, %: C 30.37; H 2.62; N 5.99.

Для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Zn (I)

вычислено, %: C 30.26; H 2.54; N 5.87.

Найдено, %: C 25.60; H 2.27; N 5.09.

Для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Zn (II)

вычислено, %: C 25.54; H 2.15; N 4.97.

**РСА** монокристаллов I и II проведен при 150 К на дифрактометрах: Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование) для I и Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III ( $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование) для II. Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки

проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro (I) и SADABS (II) соответственно. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [38]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2204966 (I) и 2204967 (II); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

**Квантовохимические расчеты** были выполнены с помощью программного пакета Gaussian-09

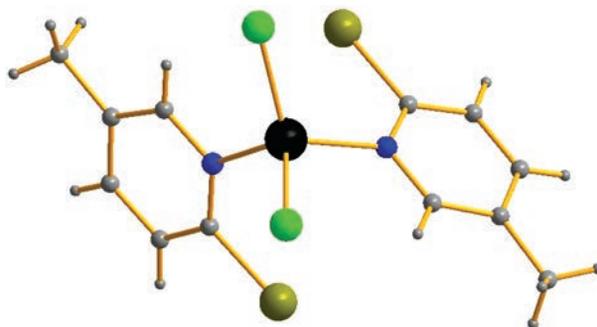


Рис. 1. Строение I. Здесь и далее: Zn – черный, Cl – светло-зеленый, Br – оливковый, C и H – серый, N – синий.

(M.J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010). Использовался функционал  $\omega$ B97XD [39], релятивистский гамильтониан Дугласа–Кролла–Гесса 2-ого порядка и базисные наборы DZP-DKH для всех атомов [40, 41]. Топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM [42] был выполнен с помощью программы Multiwfn (версия 3.7) [43].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационное окружение Zn(II) в структурах I и II (рис. 1) является тетраэдрическим. Длины связей Zn–N в I и II составляют 2.073–2.082 и 2.084–2.091 Å соответственно, длины связей Zn–Cl и Zn–Br равны 2.220–2.230 и 2.362–2.374 Å соответственно; данные величины согласуются с литературными данными для подобных комплексов [37]. Соединения I и II изоструктурны.

Анализ межатомных расстояний в кристаллах I и II и их сравнение с суммами соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.58 Å для Cl и Br и 3.66 Å для двух атомов Br соответственно [44, 45]) позволяет предположить наличие соответствующих нековалентных взаимодей-

ствий. Система контактов между атомами Br, принадлежащими 2-Br-5MePy, и хлоридными (Cl $\cdots$ Br 3.309–3.292 Å) либо бромидными (Br $\cdots$ Br 3.418–3.466 Å) лигандами, связывает фрагменты [ML<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] в бесконечные супрамолекулярные цепочки (рис. 2). Величины соответствующих углов (ZnClBr 128.3°–136.2°, CBrCl 170.6°–173.2°, ZnBrBr 126.1°–134.6°, CBrBr 169.5°–173.0°) свидетельствуют о том, что данные взаимодействия могут быть классифицированы как “истинные галогенные связи” (контакты типа II) [46].

Для оценки энергий вышеупомянутых нековалентных взаимодействий нами был применен подход, ранее успешно использовавшийся при изучении схожих систем [7, 8, 27, 28, 47]. Квантовохимические расчеты выполняли для модельных димерных ассоциатов, атомные координаты для которых были взяты непосредственно из рентгеноструктурных данных без оптимизации геометрии. Как следует из табл. 2, энергии ГС находятся в диапазоне 1.8–2.2 ккал/моль, что типично для соединений данного класса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

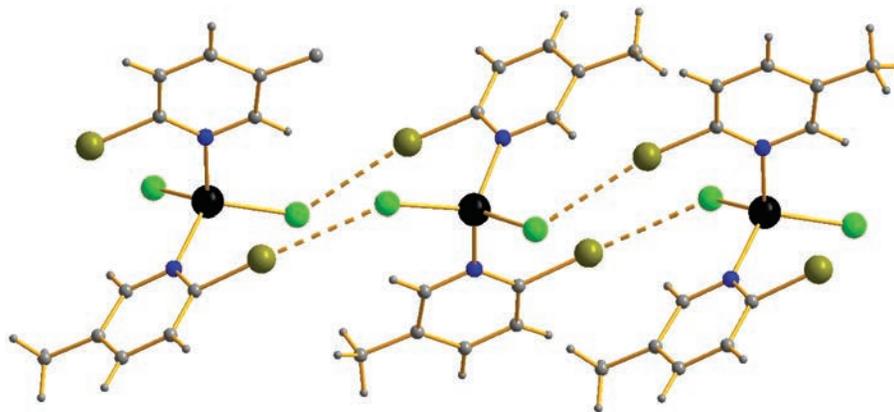


Рис. 2. Супрамолекулярные ассоциаты в структуре I (галогенная связь показана пунктиром).

**Таблица 2.** Значения электронной плотности –  $\rho(\mathbf{r})$ , лапласиана электронной плотности –  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , суммарной плотности энергии –  $H_b$ , плотности потенциальной энергии –  $V(\mathbf{r})$  и лагранжиана кинетической энергии –  $G(\mathbf{r})$  (атомные единицы) в критических точках связей (3, –1), соответствующих нековалентным взаимодействиям Cl...Br и Br...Br в кристаллических структурах I и II, длины данных контактов и их энергии  $E$  (ккал/моль)

Контакт	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_2$	$H_b$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$E_{\text{int}}^*$
I							
Br...Cl 3.309 Å	0.011	0.037	–0.011	0.002	–0.006	0.008	2.2
Br...Cl 3.392 Å	0.009	0.030	–0.009	0.001	–0.005	0.006	1.8
II							
Br...Br 3.418 Å	0.011	0.031	–0.011	0.001	–0.006	0.007	2.2
Br...Br 3.466 Å	0.010	0.028	–0.010	0.000	–0.006	0.006	2.2

\*  $E_{\text{int}} = 0.58(-V(\mathbf{r}))$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [48].

### БЛАГОДАРНОСТИ

А.С. Новиков благодарит за поддержку программу стратегического академического лидерства РУДН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (структурная характеристика образцов, 121031700313-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1711.
2. Orlova A.V., Ahlborn D.A., Laptinskaya T.V., Kononov L.O. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 2214.
3. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Grigorieva A.V. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 39.
4. Isaev A.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2394.
5. Novikov A.S., Gushchin A.L. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1325.
6. Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V., Tsirelson V.G. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1607.
7. Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4180.
8. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 356.
9. Farris P.C., Wall A.D., Chellali J.E. et al. // J. Coord. Chem. 2018. V. 71. P. 2487.
10. Awwadi F.F., Turnbull M.M., Alwahsh M.I., Haddad S.F. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 10642.
11. Awwadi F.F., Haddad S.F., Turnbull M.M. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. P. 3111.
12. Wu W.X., Wang H., Jin W.J. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 5649.
13. Sivchik V.V., Solomatina A.I., Chen Y.-T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 14057.
14. Liu R., Gao Y.J., Jin W.J. // Acta Crystallogr. B. 2017. V. 73. P. 247.
15. Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 7692.
16. Torubaev Y.V., Skabitsky I.V. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 6661.
17. Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 3626.
18. Kryukova M.A., Sapegin A.V., Novikov A.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 371.
19. Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Avdontceva M.S. et al. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 9.
20. Novikov A.S., Ivanov D.M., Avdontceva M.S., Kukushkin V.Y. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 2517.
21. Torubaev Y.V., Skabitsky I.V. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2020. V. 235. P. 599.
22. Truong K.-N., Rautiainen J.M., Rissanen K., Puttreddy R. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 5330.
23. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V., Pasynskii A.A. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3606.
24. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 4077.
25. Eich A., Köppe R., Roesky P.W., Feldmann C. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 1292.
26. Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 5360.
27. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 230.
28. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 1136.
29. Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al. // Org. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2230.
30. Hu C., Li Q., Englert U. // CrystEngComm. 2003. V. 5. P. 519.
31. Wang A., Englert U. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. P. 803.
32. Hu C., Kalf I., Englert U. // CrystEngComm. 2007. V. 9. P. 603.
33. Zordan F., Brammer L. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1374.

34. *Awwadi F.F., Alwahsh M.I., Turnbull M.M. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 4167.
35. *Puttreddy R., von Essen C., Rissanen K.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 2393.
36. *Puttreddy R., von Essen C., Peuronen A. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 1954.
37. *Vershinin M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 3393.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
39. *Da Chai J., Head-Gordon M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615.
40. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
41. *Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al.* // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
42. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
43. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
44. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3006.
45. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
46. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478.
47. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785.
48. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1181.

УДК 546.650

## ОДНОВАЛЕНТНЫЙ ТУЛИЙ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА TmI

© 2023 г. А. А. Фагин<sup>1</sup>, С. Ю. Бухвалова<sup>1</sup>, \*, В. А. Куропатов<sup>1</sup>, М. Н. Бочкарев<sup>1</sup>, \*\*

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

\*e-mail: sv-4.4.1991@iomc.ras.ru

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

Поступила в редакцию 02.09.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Реакцией опилок тулия с иодом при 680°C получена трудно разделяемая смесь продуктов А, состоящая из металлического тулия (65%), TmI<sub>2</sub> (14%) и TmI (21%). Иодид одновалентного тулия не удается выделить в индивидуальном состоянии, но его присутствие в продуктах подтверждается, кроме магнитных измерений, реакциями с нафталином и периленом, протекающими в мягких условиях. Реакция TmI с нафталином, протекающая при –40°C, дает комплекс трехвалентного тулия с дианионом нафталина [TmI(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)(DME)<sub>3</sub>]. Многостадийная реакция с периленом начинается с образования анион-радикального комплекса двухвалентного тулия [(TmI)<sup>+</sup>(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>)<sup>-•</sup>(DME)<sub>3</sub>] и заканчивается формированием комплекса трехвалентного тулия [(TmI)<sup>2+</sup>(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup>(DME)<sub>3</sub>]. Присутствие в реакционной смеси на начальном этапе анион-радикального интермедиата подтверждено данными спектроскопии ЭПР.

**Ключевые слова:** одновалентный тулий, иодид тулия, магнитный момент, реакционная способность, нафталин, перилен, анион-радикал

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600357, **EDN:** PORYUS

Проблема получения и определения свойств соединений, содержащих одновалентный металл – одна из наиболее трудных в химии лантаноидов. Среди элементов III группы, не имеющих *f*-электронов (Sc, Y, La), только для скандия был получен комплекс, содержащий металл в степени окисления +1: трехпалубный π-ареновый комплекс [(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>P<sub>3</sub>]Sc[(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>P<sub>3</sub>]Sc[(*t*-BuC)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>P<sub>3</sub>] был синтезирован соконденсацией паров скандия и алкилфосфина *t*-BuC=P в смеси с комплексом Sc<sup>2+</sup> [Sc(*t*-BuC)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>P<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [1]. Валентное состояние скандия подтверждает эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) продуктов (3.98 М.Б. для Sc(I) и 1.7 М.Б. для Sc(II)), спектр ЭПР для комплекса Sc(II) и данные РСА для комплекса Sc(I) [1, 2].

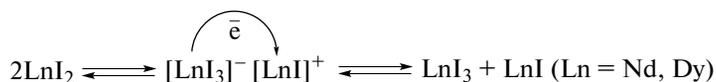
Для моноиодида лантана LaI, полученного длительным нагреванием LaI<sub>3</sub> с металлическим лантаном при 750°C [3], валентное состояние авторы работы не приводят, однако металлоподобные свойства вещества говорят о формально трехвалентном состоянии металла. Подобные бинарные галогениды состава LnX<sub>2</sub>, обладающие металлической проводимостью, получены для большинства лантаноидов [4]. В ряду лантаноидов одновалентные производные без строгого подтверждения валентного состояния металла и химических характеристик известны для Pr, Sm, Tb, Tm и Yb. Сообщается, что хлорид одновалентного самария образуется при

гамма-облучении дихлорида SmCl<sub>2</sub> в матрице KCl [5]. Основанием для предположения является полоса при 545 нм, появляющаяся в спектре поглощения при облучении, и одновременное уменьшение полос двухвалентного хлорида. Образование галогенидов одновалентного иттербия YbX постулируется в реакциях металлического иттербия с алкилгалогенидами RX в специфических условиях реакции молекулярного пучка атомов иттербия при 480°C с газообразными алкилгалогенидами [6]. В качестве подтверждения приводится возбуждаемая лазером флуоресценция в области 5350–6450 Å, отнесенная к эмиссии молекул YbX. В аналогичных условиях были получены анионные

бор-лантаноидные кластеры LnB<sub>8</sub><sup>-</sup> (Pr, Tb, Tm, Yb), присутствие которых в потоке ионов, генерируемых при лазерном одновременном испарении металла и бора, зарегистрировано методом масс-спектрометрии [7]. В поиске не содержащих ртути люминесцентных материалов для газоразрядных ламп высокого давления были протестированы трииодиды гадолиния, диспрозия, гольмия и тулия [8, 9]. Было установлено, что все соединения в газоразрядной плазме при 3000–4000 К генерируют излучение в области 450–700 нм, спектр которого отнесен к эмиссии молекул LnI. Предполагается, что иодиды одновалентных неодима и

диспрозия LnI образуются в виде чрезвычайно активных промежуточных частиц при диспро-

порционировании диодидов LnI<sub>2</sub> в среде тетрагидрофурана или диметоксиэтана (ДМЭ) [10].



Высокая реакционная способность NdI и DyI обуславливает легко протекающие реакции диодидов NdI<sub>2</sub> и DyI<sub>2</sub> с реагентами, инертными по отношению к диодидам других лантаноидов, включая тулий [4, 11]. Эта особенность позволяет получить дополнительное косвенное подтверждение образования одновалентного тулия в ниже приведенных реакциях.

Ранее мы установили, что реакции металлического тулия с иодидом калия и диодида тулия TmI<sub>2</sub> с диодидом неодима NdI<sub>2</sub> приводят к образованию смесей иодидов, содержащих, согласно данным магнитных измерений, иодид одновалентного тулия TmI с электронной конфигурацией металла 4f<sup>14</sup> [12]. В обеих реакциях образующаяся трудно разделяемая смесь продуктов содержит другие химически активные компоненты, что затрудняет исследование свойств целевого TmI. В настоящей работе сообщается о разработке более удобного метода получения TmI и исследовании его реакционной способности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в вакуумированных запаянных ампулах из боросиликатного стекла Рухе объемом 2–3 мл в условиях, исключающих контакт с воздухом. В реакциях использовали опилки Tm (22–40 меш) и иод (98.7%). Перед использованием иод очищали двукратной возгонкой в вакууме. ДМЭ осушали, выдерживая над бензофенон-кетиллом натрия, и отбирали в реакцию конденсацией в вакууме. Содержание тулия в образцах определяли комплексонометрически с использованием ксилена оранжевого в качестве индикатора. Содержание иода определяли с использованием обратной аргентометрии (по методу Фольгарда).

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–450 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer. ЭПР спектры регистрировали на спектрометре Bruker ESR 200D-SCR. Измерение магнитных моментов выполняли при комнатной температуре на изготовленном в лаборатории приборе, основанном на методе Фарадея, с использованием сравнения с известными образцами, как описано ранее [13]. Ошибка измерений не превышает 5%. Для нагревания образцов использовали трубчатую печь Nabertherm.

Рентгеноструктурные данные получены на дифрактометре SMART APEX (графитовый монохроматор, MoK<sub>α</sub>-излучение, φ–ω-сканирование, λ = 0.71073 Å).

**Синтез TmI.** Опилки тулия (200 мг, 1.2 ммоль) помещали в ампулу (50 × 10 мм) и нагревали до 700°C в динамическом вакууме для удаления адсорбированных газов и воды. После охлаждения к опилкам добавляли иод (75 мг, 0.3 ммоль), ампулу запаивали и смесь перемешивали продолжительным встряхиванием. Ампулу устанавливали в горизонтальное положение и смесь встряхиванием распределяли равномерно по всей длине ампулы. Один конец ампулы нагревали газовой горелкой до воспламенения смеси. В течение нескольких секунд горящая зона распространялась вдоль всего слоя реакционной смеси. Ампулу с образовавшимся черно-коричневым слитком иодидов помещали в печь и нагревали в течение 1 ч при 680°C. После остывания образовавшийся слиток охлаждали в жидком азоте и разбивали осторожным постукиванием ампулы о твердую поверхность. Часть полученной смеси продуктов (А) использовали для измерения магнитного момента. Значение μ<sub>эфф</sub> образца найден равным 6.0 М.Б. Принимая во внимание стехиометрию исходных реагентов и состав полученного вещества (металлический тулий (μ<sub>эфф</sub> 7.5 М.Б.), TmI<sub>2</sub> (μ<sub>эфф</sub> 4.5 М.Б.) и TmI (μ<sub>эфф</sub> 0.0 М.Б.)), найденный магнитный момент соответствует смеси Tm(мет.) 65%, TmI<sub>2</sub> 14% и TmI 21%, что, в свою очередь, соответствует выходу целевого TmI 73 мг (41%).

**Реакция TmI с нафталином.** К 300 мг смеси А, полученной аналогично предыдущему эксперименту, при температуре –40°C добавляли раствор 34 мг (0.268 ммоль) нафталина в 7 мл ДМЭ. При перемешивании раствор окрашивался в ярко-зеленый цвет. Раствор декантацией отделяли от осадка опилок тулия, которые еще раз промывали ДМЭ. Из объединенных растворов удаляли растворитель конденсацией в вакууме. Образовался продукт в виде темно-зеленого некристаллического крайне чувствительного к воздуху твердого вещества. Осадок промывали эфиром и высушили в вакууме. Выделили 190 мг зеленого мелкокристаллического порошка. При перекристаллизации продукта из ДМЭ получено 112 мг зеленых кристаллов TmI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> (подтверждено данными РСА [14]) и 75 мг (40% в расчете на образовавшийся одновалентный Tm) комплекса

[TmI(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)(DME)<sub>3</sub>] (I) в виде бесцветного некристаллического порошка. Магнитный момент 7.1 М.Б.

ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1460, 1377, 1290, 1285, 1250, 1240, 1150, 1112, 1084, 1071, 1019, 971, 856, 830, 791, 726, 577, 559).

Найдено, %:	C 37.91;	H 5.57.
Для C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> ITm		
вычислено, %:	C 38.05;	H 5.52.

**Реакция TmI с периленом.** К 284 мг смеси А, полученной аналогично предыдущему эксперименту, добавляли перилен (61 мг, 0.24 ммоль) и при температуре -60°C конденсацией в вакууме добавляли 6 мл ДМЭ. Наблюдали мгновенное образование темно-синего раствора. В течение 5 мин цвет раствора изменился на зеленый. Раствор отделяли декантацией от осадка опилок металла. Осадок промывали эфиром и высушивали в вакууме. Получено 140 мг зеленого мелкокристаллического порошка, дробной перекристаллизацией которого из ДМЭ получено 28 мг темно-зеленых кристаллов TmI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> (идентифицирован методом РСА [14]) и 110 мг (52% в расчете на образовавшийся одновалентный Tm) бледно-зеленого мелкокристаллического порошка [TmI(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>)(DME)<sub>3</sub>] (II). Магнитный момент 7.0 М.Б.

ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1945, 1849, 1593, 1462, 1379, 1259, 1209, 1094, 1016, 961, 869, 840, 783, 723, 663, 616, 480, 475).

Спектр УФ-вид. (ДМЭ):  $\lambda_{\max}$ , 515 нм.

Найдено, %:	C 46.61;	H 5.11.
Для C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> ITm		
вычислено, %:	C 46.96;	H 5.17.

Для регистрации ЭПР спектра продуктов реакции проводили непосредственно в аналитической ампуле, добавляя ДМЭ к смеси перилена и иодидов тулия при температуре 170 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке метода получения TmI прямой реакцией тулия с иодом было установлено, что смесь иодидов с наибольшим содержанием целевого продукта (21%), соответствующим наименьшему магнитному моменту смеси (6.0 М.Б.), образуется при использовании двукратного мольного избытка металла. Начальная стадия синтеза (2–3 с) сопровождается яркой вспышкой и большим выделением тепла. Несмотря на развивающуюся в зоне реакции высокую температуру (выше 1300°C), процесс не успевает завершиться. Образующийся в виде темно-коричневого слитка про-

дукт имеет  $\mu_{\text{эфф}}$  6.9 М.Б. в расчете на содержащийся тулий, что соответствует смеси Tm(мет.) 77%, Tm<sup>2+</sup> 21% и Tm<sup>1+</sup> 2%. При последующем нагревании образца при температуре 680°C магнитный момент понижается и через 1 ч достигает значения 6.0 М.Б. С учетом соотношения взятых в реакцию тулия и иода полученная величина  $\mu_{\text{эфф}}$  может отвечать композиции Tm(мет.) 65%, Tm<sup>2+</sup> 14% и Tm<sup>1+</sup> 21%. Дальнейшее нагревание в тех же условиях приводит к повышению  $\mu_{\text{эфф}}$ .

Для подтверждения образования одновалентного иодида TmI в реакциях тулия с иодом и исследования его реакционной способности проведены реакции с нафталином и периленом. Ранее было показано, что побочный TmI<sub>2</sub>, всегда присутствующий в продукте А в виде неотделимой примеси, по отношению к нафталину инертен [15]. В настоящем исследовании мы установили, что перилен тоже не реагирует с TmI<sub>2</sub> даже при нагревании до 60°C в растворе ДМЭ. В отличие от этого добавление ДМЭ к смеси продукта А и нафталина при -40°C приводит к немедленному образованию темно-зеленого раствора. Остающийся после удаления растворителя темно-зеленый мелкокристаллический продукт при комнатной температуре быстро светлеет, образуя через несколько минут смесь зеленых кристаллов TmI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub> и бесцветного вещества, элементный состав и ИК-спектр которого отвечают формуле TmI(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)(DME)<sub>3</sub> (I). Магнитный момент продукта 7.7 М.Б. соответствует трехвалентному тулию. Наблюдаемые превращения объясняются, по-видимому, окислением на начальной стадии одновалентного тулия нафталином с образованием неустойчивого зеленого комплекса двухвалентного тулия с анион-радикалом нафталина [(TmI)<sup>+</sup>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sup>-•</sup>], который вследствие внутримолекулярного переноса электрона быстро трансформируется в устойчивый бесцветный комплекс трехвалентного тулия с дианионом нафталина [(TmI)<sup>2+</sup>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sup>2-</sup>(DME)<sub>3</sub>] (схема 1). Попытки зарегистрировать спектр ЭПР анион-радикала нафталина в интермедиате [(TmI)<sup>+</sup>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sup>-•</sup>] или провести измерение магнитного момента оказались безуспешными из-за его крайне низкой стабильности. Попытки получить конечный стабильный продукт в виде кристаллов, пригодных для РСА, также были безуспешны; можно предположить, что структура этого комплекса сходна с таковой его диспрозиевого аналога [DyI(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)(DME)<sub>2</sub>], ранее полученного из диодида диспрозия и нафталина [16].

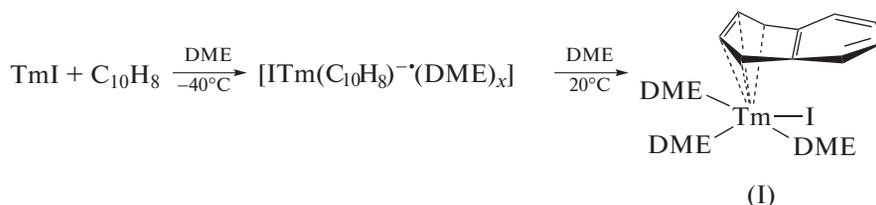


Схема 1.

Возможным альтернативным объяснением легко протекающей реакции нафталина с продуктом А могла бы быть активация поверхности тулия иодом. Известно, что такой прием нередко используется для активации не только переходных металлов [17–19], но и лантаноидов [20, 21]. Однако в данном случае активация металла иодом не происходит, что было установлено в отдельном эксперименте, который показал, что активированный иодом тулий в принятых условиях с нафталином не реагирует.

Перилен, так же как нафталин, легко реагирует с  $\text{TmI}$ , но образующиеся продукты в этом случае более устойчивы, что позволило зарегистрировать ЭПР спектр интермедиата (рис. 1). Наблюдающееся в процессе взаимодействия изменение цвета реакционного раствора, появление и быстрое затухание ЭПР спектра анион-радикала перилена и состав конечного продукта свидетельствуют о многостадийном характере реакции (схема 2). Предполагается, что на первой стадии моноиодид  $\text{TmI}$  восстанавливает перилен до анион-радикала, образуя темно-синий комплекс двухвалентного тулия  $[\text{Tm}^{2+}(\text{C}_{20}\text{H}_{12})^-\cdot(\text{DME})_3]$ .

В спектре ЭПР раствора обнаруживается один уширенный сигнал (ширина линии 4.9 Гс,  $g = 2.0010$ ). При повышении температуры интенсивность сигнала быстро падает; при 260 К сигнал пропадает полностью. Одновременно с падением интенсивности сигнала цвет раствора меняется на зеленый, а спектр постепенно превращается в

суперпозицию двух сигналов. По сравнению с первичным, интенсивность вторичного сигнала значительно ниже. Вторичный спектр хорошо разрешен, его параметры характерны для свободного анион-радикала перилена [22]. Отсутствие анизотропного уширения и значение  $g$ -фактора первого сигнала позволяют отнести его к моноядерному продукту восстановления перилена моновалентным иодидом тулия (интермедиат). В этом случае неспаренный электрон должен быть преимущественно делокализован на анион-радикале перилена, а неразрешенная сверхтонкая структура спектра может быть связана с асимметрией координации катиона тулия, что сопровождается снижением симметрии делокализации спиновой плотности по периленовому фрагменту. Образование небольшого количества свободного анион-радикала перилена, обнаруживаемого методом ЭПР, может быть объяснено частичным распадом нестабильного анион-радикального интермедиата с повышением температуры. На второй стадии темно-синий цвет раствора и начальный сигнал в спектре ЭПР исчезают. Раствор становится зеленым из-за присутствия в нем  $\text{TmI}_2$ , содержащегося в исходной смеси А. Предполагается, что эти превращения, как и в реакции с нафталином, являются результатом внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса, приводящего к образованию соединения трехвалентного тулия с дианионом перилена (II).

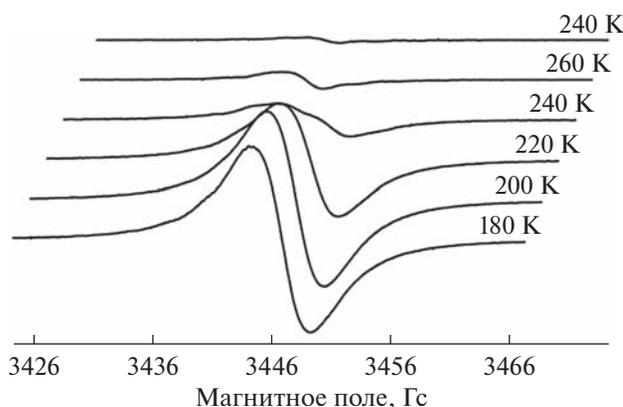


Рис. 1. Температурная зависимость спектра ЭПР  $[\text{Tm}^{2+}(\text{C}_{20}\text{H}_{12})^-\cdot(\text{DME})_3]$  в ДМЭ в интервале 180–260 К.

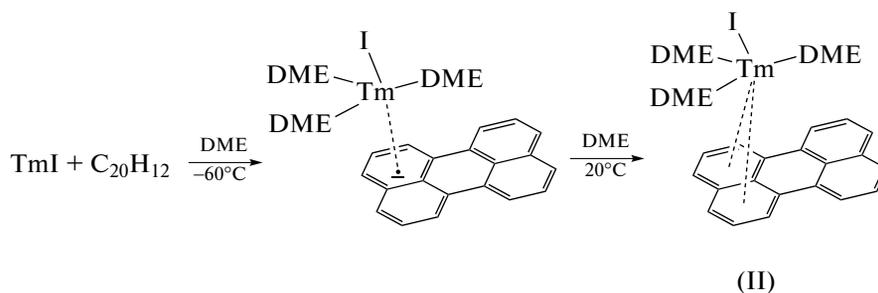


Схема 2.

Предлагаемая схема превращений в значительной степени условна, поскольку все стадии протекают быстро даже при низкой температуре и, следовательно, в реакционной смеси возможно присутствие других интермедиатов. Однако это не отражается на общем направлении превращений и сама реакция, так же, как и реакция с нафталином, подтверждает присутствие в исходной смеси А высокоактивного одновалентного иодида TmI.

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, номер соглашения 075–15–2021–670).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке совместного гранта Российского научного фонда и правительства Нижегородской области (проект № 22–23–20149).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnold P.L., Cloke F.G.N., Nixon J. F. // Chem. Commun. 1998. P. 797.
2. Arnold P.L., Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., Nixon J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 32. P. 7630.
3. Martin J.D., Corbett J.D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 2. P. 233.
4. Bochkarev M.N. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 835.
5. Fong F.K., Cape J.A., Wong E.Y. // Phys. Rev. 1966. V. 151. P. 299.
6. Dirscherl R., Lee H.U. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3831.
7. Li W.-L., Chen T.-T., Chen W.-J. et al. // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 6467.
8. Käning M., Hitzschke L., Schalk B. et al. // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 22. Art. 224005.
9. Käning M., Schalk B., Schneidenbach H. // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3815.
10. Бочкарев М.Н., Фагин А.А., Хорошеньков Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. С. 1757 (Bochkarev M.N., Fagin A.A., Khoroshenkov G.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. P. 1909).
11. Хорошеньков Г.В., Фагин А.А., Бочкарев М.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. С. 1627 (Khoroshenkov G.V., Fagin A.A., Bochkarev M.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. P. 1715).
12. Фагин А.А., Бухвалова С.Ю., Бочкарев М.Н. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 11. С. 686 (Fagin A.A., Bukhvalova S.Yu., Bochkarev M.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 741). <https://doi.org/10.1134/S1070328422110045>
13. Бочкарев М.Н., Протченко А.П. // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 1. С. 194.
14. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. № 1–2. P. 133.
15. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al. // Chem. Commun. 1997. P. 1783.
16. Evans W.J., Allen N.T., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11749.
17. Levason W., Matthews M.L., Reid G. et al. // Dalton Trans. 2004. P. 51.
18. Taylor W.V., Xie Z.-L., Cool N.I. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10364.
19. Brown M.D., Levason W., Reid G. et al. // Dalton Trans. 2006. P. 5648.
20. Mashima K., Nakayama Y., Nakamura A. et al. // J. Organomet. Chem. 1994. V. 473. P. 85.
21. Münzfeld L., Schoo C., Bestgen S. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. Art. 3135.
22. Segal B.G., Kaplan M., Fraenkel G.K. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4191.

УДК 539.194

## УДИВИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР СОХРАНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ 3,5-ДИ-(ТРЕТ-БУТИЛ)-2-ГИДРОКСИАЗОБЕНЗОЛЬНОГО ЛИГАНДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) И Pd(II)

© 2023 г. С. М. Алдошин<sup>1</sup>, В. В. Ткачев<sup>1</sup>, А. Н. Утенышев<sup>1</sup>, К. В. Боженко<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

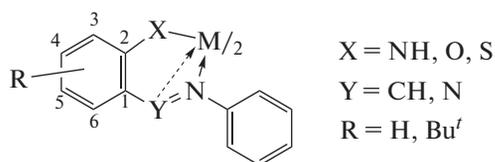
Принята к публикации 01.10.2022 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что для 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-гидроксиазобензола (L) в свободном состоянии и в комплексах с катионами Ni<sup>2+</sup> (I) и Pd<sup>2+</sup> (II) реализуется одна и та же пространственная *P3c* группа с близкими значениями параметров элементарной ячейки, одинаковым мотивом кристаллической структуры и необычной конформацией координационного полиэдра I и II в виде “купола”. В комплексах I и II на основе этого соединения в качестве лиганда координирующие атомы образуют *транс*-плоские координационные узлы.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, азосоединения, изомерия, конформация, квантово-химические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600308, **EDN:** FYSHND

Для комплексных соединений на основе производных азобензола типа 1 (Y = N) возможно образование необычных изомеров, что является следствием амбидентатного характера азогруппы. Ранее в [1] было показано, что оба азота проявляют примерно равную донорную активность, и поэтому оба атома азота могут участвовать в координации с атомом металла.



Хелатный комплекс типа 1

Таким образом, для хелатных комплексов типа 1 можно ожидать образование как пяти-, так и шестичленных циклов, что приводит к тому, что азогруппа будет или экзо- или эндоциклической. Получены также комплексы, в которых реализуются одновременно пяти-, и шестичленные циклы в одной молекуле [2–5]. Ранее [6] описан синтез и физико-химические свойства полученных впервые металлохелатов на основе 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиазобензола. На основании спектров ЯМР, электрических дипольных моментов, магнитных моментов и квантовохимического анализа высказано предположение относительно возможности существования в растворе че-

тырех альтернативных структур и возможности изомерных превращений между ними. Проведенное рентгеноструктурное исследование строения комплекса Ni(II) показало, что введение *трет*-бутильных заместителей способно приводить к реализации необычных для металлохелатов с координационным узлом MN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> координационного полиэдра типа “купола”; при этом лиганды расположены по одну сторону плоского координационного узла за счет перегибов металлохелатных циклов в одну сторону и образуют необычную “куполообразную” конформацию. При проведении исследования выяснилось, что в комплексах Ni(II) молекулы 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиазобензола статистически расположены в двух равновероятных позициях, связанных кристаллографической осью второго порядка [7]. Позднее проведен синтез и РСА комплекса 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиазобензола с Pd<sup>2+</sup> и проведено квантовохимическое исследование его строения [8]. Оба комплекса имеют аналогичное “куполообразное” строение.

В литературе описано не так много хелатных комплексов с координационным узлом PdN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, и все они имеют плоско-квадратное строение с перегибом металлоциклов в разные стороны [9, 10], что характерно для комплексов палладия с другими лигандами [10]. Цель настоящей работы – исследование строения исходного лиганда L и изу-

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры соединения L

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O
<i>M</i>	310.43
Сингония	Гексагональная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{3}c$
<i>a</i> , Å	23.626(3)
<i>b</i> , Å	23.626(3)
<i>c</i> , Å	17.561(4)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	90
$\gamma$ , град	120
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	8489(2)
<i>Z</i>	18
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.093
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.067
<i>F</i> (000)	3024
$\theta_{\max}$ , град	1.72–26.06
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-29 \leq h \leq 25$ , $0 \leq k \leq 29$ , $0 \leq l \leq 19$
Число измеренных/независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5441/1807 (0.0487)
Метод уточнения	Полноматричный метод наименьших квадратов по <i>F</i> <sup>2</sup>
Число параметров	172
<i>S</i>	0.864
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>1</sub>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0482, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1135
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>2</sub>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1200, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1402
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , e Å <sup>3</sup>	0.125/–0.142

чение возможного влияния его строения на структуру комплексов Ni(II) (I) и Pd(II) (II).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-гидроксиазобензола и комплексов на его основе с Ni<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup> приведены в [6].

**РСА** лиганда L получен в автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведено с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO (Agilent (2011). CrysAlis PRO version 171.35.19, Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Рентгенодифракционные данные получены при температуре образца 100(2) К с использованием MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) излучения. Структура решена прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выпол-

нено изотропно, а затем анизотропно по МНК. Ключевые кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры соединения L представлены в табл. 1. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [11].

Кристаллическая структура L депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2034471; www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif).

**Квантовохимические расчеты.** Для того чтобы понять, насколько структуры комплекса II и лиганда L зависят от кристаллического окружения, мы выполнили квантово-химические расчеты двух типов: по программе GAUSSIAN-09 [12] и по программе VASP [13]. По программе GAUSSIAN-09 в приближении TPSSh/6-311+G\*(C, N, O, H) провели полную оптимизацию геометрии изолированного лиганда L, взятого из комплекса II.

Программный комплекс VASP 5.3.3 (Vienna ab-initio simulation program), использованный для неэмпирических расчетов полной энергии и молекулярной динамики, разработан в Институте Физики Материалов Венского Университета [13]. Обменные и корреляционные части общей энер-

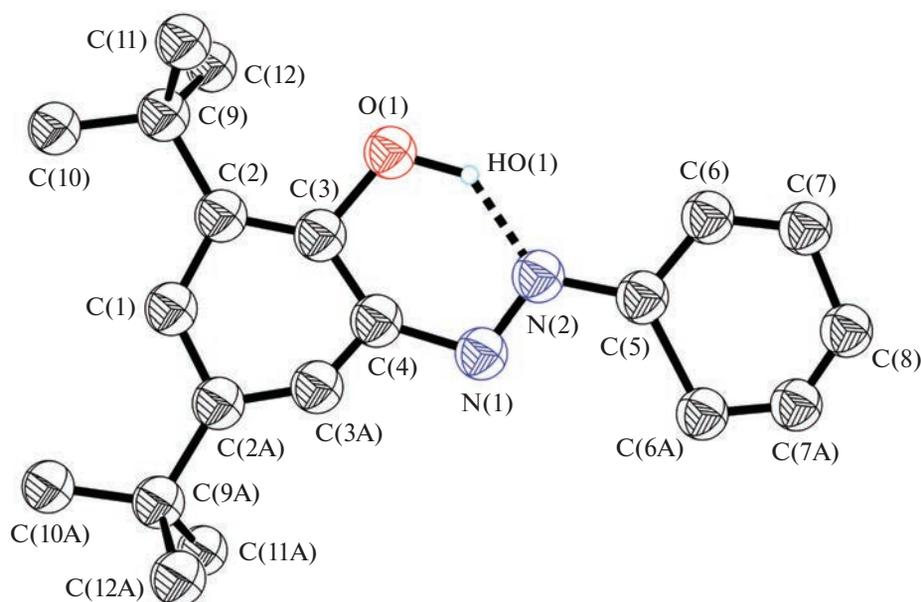


Рис. 1. Общий вид лиганда L (на рисунке указан только один атом водорода, остальные атомы водорода не показаны).

гии комплекса II были описаны при помощи RVE функционала. Исходную геометрию комплекса II брали из приведенных выше рентгеноструктурных данных, которую затем оптимизировали. Остаточные силы на атомах составили величину меньшую, чем  $10^{-2}$  мдин, что соответствует хорошей конечной геометрии с ошибкой в энергии  $10^{-3}$  эВ. Для учета электронов остова использованы PAW потенциалы [14]. Часть волновой функции, соответствующая валентным электронам, разложена по базису плоских волн с пределом кинетической энергии 950 эВ. Оптимизированная структура комплекса II получена при оптимизации ее как изолированного объекта в ящике размером  $22 \times 21 \times 16$  Å. Рассчитанную структуру протестировали на стабильность путем расчета мнимых частот. Отрицательных значений частот получено не было.

Далее был взят комплекс II, из которого удалили ион  $\text{Pd}^{2+}$  и провели оптимизацию геометрической структуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен общий вид молекулы лиганда L. В L реализуется внутримолекулярная водородная связь типа O–H...N с параметрами: HO(1)...N(2) 1.621, N(2)...O(1) 2.558(3) Å, O(1)HO(1)N(2)  $140.1^\circ$

Молекула L в кристалле имеет разупорядоченное строение вокруг оси второго порядка. Характер этой разупорядоченности показан на рис. 2а. Удивительно, что эта разупорядоченность лиганда сохраняется и в кристаллической структуре

комплексов I и II. Для сравнения на рис. 2б показан характер разупорядочения лиганда в комплексах Ni(II) и Pd(II) и отдельно на рис. 2в для сравнения конфигурации обсуждаемого фрагмента в свободном состоянии и в комплексе, показано совмещение независимой части лиганда L по позициям атомов хелатного цикла в комплексе Pd(II).

Молекула лиганда L кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{3}c$ , как и в комплексах Ni(II) и Pd(II) с близкими значениями параметров элементарной ячейки (табл. 2).

На рис. 3а показан общий вид комплекса Ni(II) без учета разупорядочения атомов в лигандах, а на рис. 3б представлен разупорядоченный комплекс Pd(II) с разупорядоченными по двум позициям лигандами, связанными элементами симметрии в пространственной группе  $P\bar{3}c$ . Разупорядочение координирующих металл атомов O и N по двум позициям O(10), O(10A) и N(5), N(5A) приводит к тому, что каждая позиция атома металла занята только на 50%. Разупорядочение азогруппы вызывает и разупорядочение связанного с ней фенильного кольца. В табл. 2 приведены основные кристаллографические параметры для кристаллов соединений L, I, II.

На рис. 4 показан характер упаковки лиганда L и комплекса II в проекции вдоль параметра  $b$ .

Молекулы лиганда L образуют в кристаллах рыхлую упаковку с плотностью  $1.093 \text{ г/см}^3$ . Между соседними молекулами лиганда образуется полость, которую в структурах комплексов I и II занимают ионы металлов. Необходимо отметить, что расстояние между атомами кислорода бли-

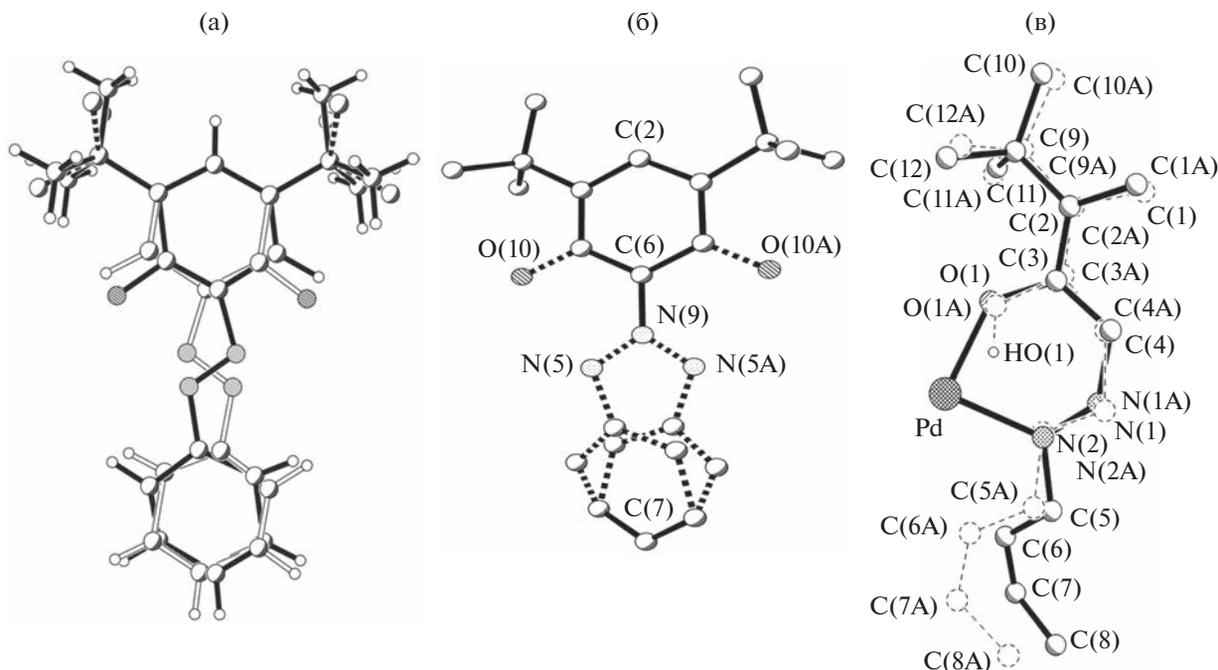


Рис. 2. Характер разупорядочения строения в структурах: лиганда L (а), совмещение независимой части лиганда L по позициям атомов хелатного цикла в комплексах I (б) и II (в).

жайших молекул в кристалле L ( $O(1)...O(1A) \# 0.6 - x, 0.3 - x + y, -0.17 - z$ ) равно  $4.15 \text{ \AA}$ , расстояние  $N(2)...N(2A) 5.08 \text{ \AA}$ , а угол между этими двумя молекулами L (угол между средними плоскостями, проведенными через атомы каждой из молекул) составляет  $89.9^\circ$ . Аналогичное расстояние  $O(1B)...O(1D)$  в комплексе II равно  $4.04 \text{ \AA}$ , как и  $N(2B)-N(2D) 4.05 \text{ \AA}$ , и угол между координированными лигандами –  $99.1^\circ$ . Молекула лиганда в комплексе II отличается от молекулы L разворотом фенильного кольца на угол  $12.4^\circ$ . В ранее изученных квадратных комплексах палладия с координацией  $PdO_2N_2$  наблюдаются примерно такие же значения указанных расстояний:  $4.008-4.014$  и  $4.060-4.110 \text{ \AA}$  [6, 10]. Для комплекса I аналогич-

ные расстояния соответственно равны  $4.00$  и  $4.04 \text{ \AA}$ . В комплексах I и II наблюдается удлинение связей  $Ni-O$  и  $Ni-N$ . Так в I длины связей  $Ni-O$  и  $Ni-N$  равны  $2.00$  и  $2.02 \text{ \AA}$  соответственно, а в ряде квадратных комплексов с координационным узлом  $MO_2N_2$  аналогичные длины связей находятся в интервале  $1.816-1.845$  и  $1.882-1.904 \text{ \AA}$  [15, 16].

С формальной точки зрения для комплексообразования достаточно незначительной перестройки фрагмента лиганда, чтобы расстояние между атомами азота в лиганде, равное  $5.08 \text{ \AA}$ , достигло его величины в комплексе –  $4.04 \text{ \AA}$ , т.е. молекула будущего комплекса практически уже задана взаим-

Таблица 2. Основные кристаллографические параметры для кристаллов соединений L, I, II

Параметр	Значение		
	L	I	II
Брутто-формула	$C_{20}H_{26}N_2O$	$C_{40}H_{50}N_4O_2Ni$	$C_{40}H_{50}N_4O_2Pd$
<i>M</i>	310.43	677.55	725.27
Сингония, пр. группа		Гексагональная, $R\bar{3}c$	
Параметры ячейки	$a = 23.626(3) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 23.626(3) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 17.561(4) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$	$a = 23.770(3) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 23.770(3) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 17.224(4) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$	$a = 23.806(6) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 23.806(6) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 17.330(3) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	8489(2)	8428(3)	8506(3)
<i>Z</i> ; плотность, $\text{г/см}^3$	18; 1.093	18; 1.221	18; 1.271

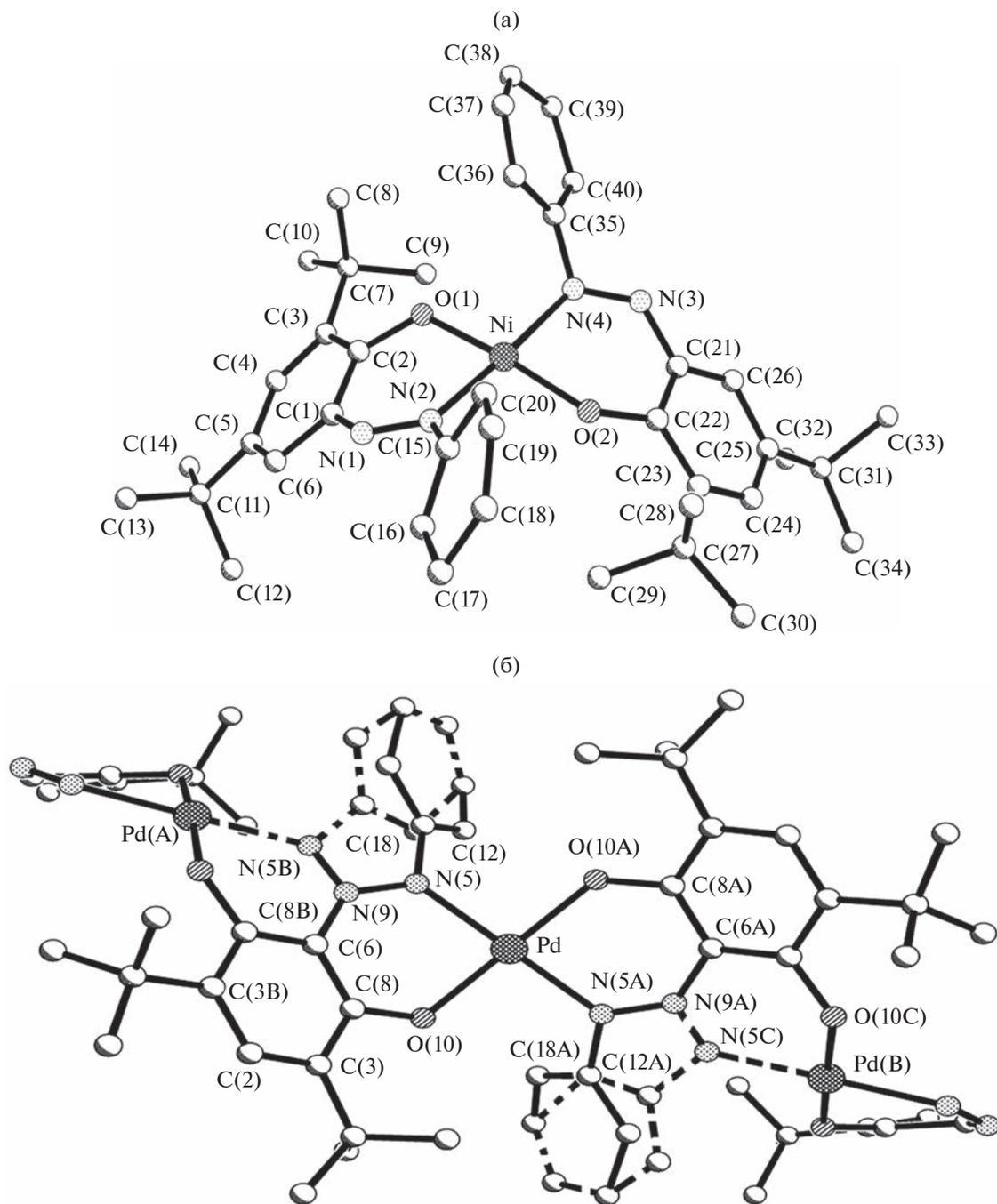


Рис. 3. Общий вид комплексов I (а) и II (б).

ным расположением молекул лиганда, что представлено на рис. 5.

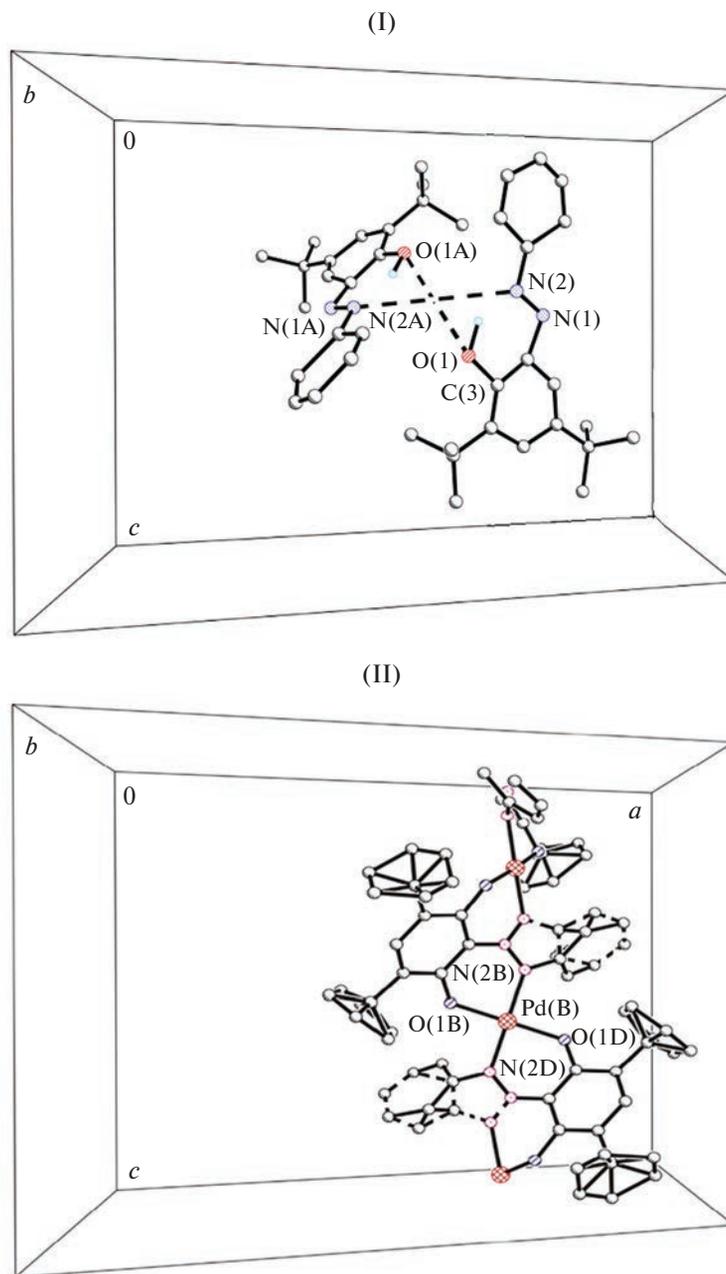
В результате расчетов была получена структура, в которой оба лиганда практически сохраняют свое расположение, как и в исходном кристалле L. Молекулы при этом становятся плоскими (происходит разворот фенильных колец на угол  $12.4^\circ$ ).

В табл. 3. приведено сравнение некоторых длин связей, полученных в расчете изолированного лиганда I' из палладиевого комплекса с дли-

нами связей лиганда L в кристалле, найденными по результатам РСА. Как видно из табл. 3, различия в этих длинах связей не превышают  $0.1 \text{ \AA}$ .

При образовании комплекса лиганд незначительно изменяет свою конфигурацию за счет разворота фенильного кольца вокруг связи N(3)–C(18) на  $12.4^\circ$ . Энергия разворота фенильного фрагмента составляет всего  $6.2 \text{ ккал/моль}$ .

Большой интерес вызывает тот факт, что все три соединения кристаллизуются в одной простран-



**Рис. 4.** Характер упаковки лиганда L и комплекса II, лежащих на оси 3-го порядка в проекции вдоль параметра  $b$  на плоскость  $abc$ .

**Таблица 3.** Некоторые длины связей в лиганде L, полученные в расчете для его изолированного состояния и найденные экспериментально из PCA

Длина связи, Å	Расчет	Эксперимент
O(1)–C(2)	1.346	1.438(9)
N(1)–N(2)	1.273	1.261(4)
N(1)–C(1)	1.414	1.468(12)
N(2)–C(15)	1.394	1.399(6)

ственной группе  $R\bar{3}c$  с близкими параметрами при условии, что синтез комплексов проводится в жидкой фазе. Анализ молекулярного и кристаллического строения лиганда L и комплексов I и II показывает, что при образовании комплексов структура лиганда практически не изменяется. С учетом того, что в кристаллической структуре лиганда остается достаточно места для расположения ионов металла, кристаллическую структуру комплексов определяет упаковка лиганда.

Подтверждением этому служат расчеты, проведенные по VASP 5.3.3 (Vienna ab-initio simula-

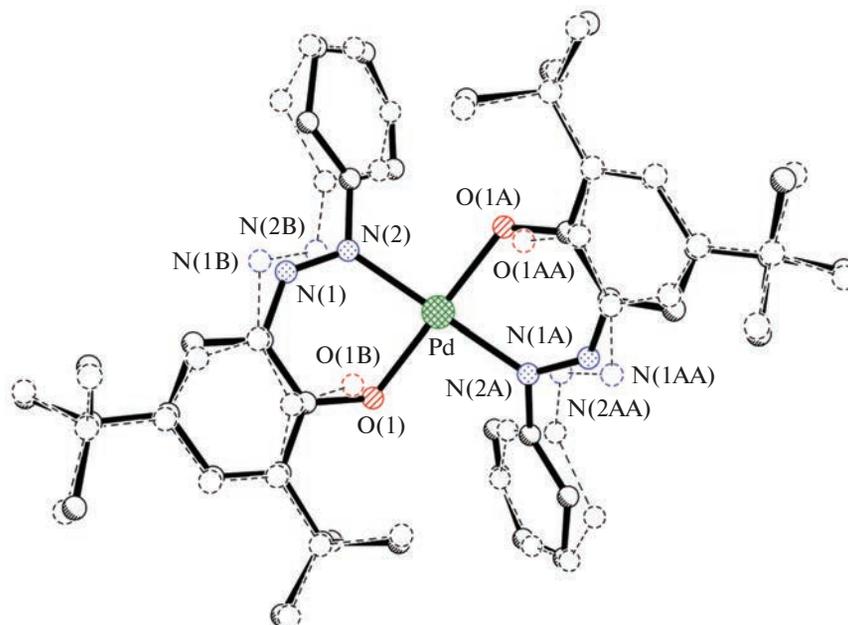


Рис. 5. Совмещение комплекса II (сплошная линия) с двумя молекулами L (пунктирная линия) по атомам O(1)(O(1B)), N(2)(N(2B)), O(1A)(O(1AA)), N(2A)(N(2AA)).

tion program) методом *in box*, т.е. с учетом кристаллического окружения.

Таким образом, проведенные расчеты полностью подтверждают наш вывод об определяющей роли кристаллической структуры лиганда L в образовании необычной кристаллической структуры его комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физической и коллоидной химии им. профессора В.А. Когана ЮФУ за предоставленные образцы кристаллов для PCA и интерес к работе.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация: Институт проблем химической физики РАН (№ АААА-А19-119092390076-7).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Юрченко Э.Н. // Журн. общ. химии. 1975. № 45. С. 362.
2. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 1. С. 126.
3. Дьяченко О.А., Атовмян Л.О., Алдошин С.М., Ткачев В.В. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 5. С. 829.
4. Kogan V.A., Kochin S.G., Antsyshkina A.S. et al. // *Mendeleev Commun.* 1997. V. 7. № 6. С. 239.
5. Алдошин С.М., Алексеенко В.А., Атовмян Л.О. и др. // Коорд. химия. 1975. Т. 10. С. 1075.
6. Бурлов А.С., Ураев А.И., Лысенко К.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1621 (Burlov A.S., Uraev A.I., Lysenko K.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1481).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120062>
7. Коган В.А., Любченко С.Н., Щербаков И.Н. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 8. С. 563 (Kogan V.A., Lyubchenko S.N., Shcherbakov I.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31. № 8. P. 533).  
<https://doi.org/10.1007/s11173-005-0132-0>
8. Ткачев В.В., Боженко К.В., Утеньшев А.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 5. С. 847 (Tkachev V.V., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. et al. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2021. V. 70. № 5. P. 847).
9. Kostic M.N., Dutca L.M. // *Comprehensive Coordination Chemistry II* / Eds. McCleverty Y.A., Meyer T.Y. Amsterdam—Oxford—NY: Elsevier Pergamon Press, 2003. P. 556.
10. Ana S.D., Ferreira M., Fernanda N.N. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 395. P. 169.
11. Sheldrick G.M. *The SHELX-97. Manual.* Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
12. License to Use Agreement. Gaussian, Inc., 340 Quin-nipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.
13. Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169.
14. Kresse G., Joubert D. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
15. Marten J., Seichter W., Weber E. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. P. 869.
16. Курбатов В.П., Анцышккина А.С., Кухаричева Е.С., Гарновский А.Д. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 8. С. 1315 (Kurbatov V.P., Antsyshkina A.S., Kukharicheva E.S., Garnovsky A.D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996. V. 41. № 8. P. 1259).

УДК 546.86+547-305.2+547.53.024+548.312

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОРГАНОСУЛЬФОНАТОВ ТЕТРАФЕНИЛСТИБОНИЯ $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{R}$ , $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ , $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_2-2,4$ , $\text{C}_{10}\text{H}_7-1$ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$

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

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

\*e-mail: [senvl@rambler.ru](mailto:senvl@rambler.ru)

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 16.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилсурьмы с камфора-10-сульфоновой, 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфоновой (флавиановой), 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в бензоле синтезированы органосульфонаты тетрафенилстибония  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_2-2,4 \cdot \text{PhH}$  (II),  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-1) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$  (IV). По данным РСА (CCDC № 2119791 (I), 2121381 (II), 2116582 (III), 2123516 (IV)), в кристалле I тригонально-бипирамидальные молекулы сульфоната (аксиальные связи Sb–C и Sb–O составляют 2.130(3) и 2.565(2) Å соответственно) и гидратной воды образуют centrosymmetricный восьмичленный цикл (расстояния  $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$  составляют 2.06 и 2.21 Å). В молекулах II координация атома металла – искаженная тригонально-бипирамидальная (аксиальные связи Sb–C и Sb–O равны 2.133(2) и 2.643(3) Å соответственно). В III расстояние Sb–O 2.842(3) Å длиннее, чем в I и II, гидратные молекулы воды формируют с анионами centrosymmetricные двенадцатичленные циклы (расстояния  $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$  составляют 2.02 и 2.05 Å), в то время как кристалл соединения IV состоит из тетраэдрических тетрафенилстибониевых катионов и (2-карбоксо)бензолсульфонатных анионов, в которых присутствуют внутримолекулярная водородная связь  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$  (1.75 Å).

**Ключевые слова:** органосульфонат тетрафенилстибония, синтез, рентгеноструктурные исследования  
**DOI:** 10.31857/S0132344X22600230, **EDN:** FYPPSB

Возрастающий интерес к органическим соединениям сурьмы во многом определяется выявленным потенциалом их применения в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, антиоксидантов, реагентов и компонентов каталитических систем при полимеризации, в тонком органическом синтезе и др. [1]. Несмотря на то что соединения сурьмы токсичны, они находят применение в терапии в качестве противопаразитарных средств, особенно при лечении лейшманиоза [2]. Некоторые органические производные сурьмы являются биологически активными веществами [3–5], обладают антибактериальной [6–8] и противоопухолевой активностью [9–14], поэтому синтез и исследование строения неизвестных ранее органических производных сурьмы являются актуальными задачами. В основе одного из эффективных способов получения водорастворимых аренсульфонатов тетраарилстибония лежит реак-

ция пентаарилсурьмы с сульфоновыми кислотами [1, 15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный реагент – пентафенилсурьму – получали по методике, описанной в [16]. В работе также использовали (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновую (Alfa Aesar), 1-нафталинсульфоновую (Merck), 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфоновую (флавиановую) квалификации “ч.” и 2-сульфобензойную (Alfa Aesar) кислоты. Реакции проводили в бензоле квалификации “х. ч.”.

**Синтез гидрата камфора-10-сульфоната тетрафенилстибония (I)** выполняли по известной методике [15] из 0.5 г (0.99 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.23 г (0.99 ммоль) (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновой кислоты в бензоле. I. Выход неокрашенных кристаллов 0.56 г (84%),  $T_{\text{разл}} = 201^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3568, 3491, 3066, 3053, 2963, 2951,

2930, 2886, 1734, 1625, 1578, 1477, 1437, 1408, 1389, 1371, 1308, 1260, 1234, 1211, 1146, 1026, 995, 741, 692, 664, 610, 581, 527, 509, 463, 446.

Найдено, %: C 60.01; H 5.58.

Для  $C_{34}H_{37}O_5SSb$

вычислено, %: C 60.11; H 5.49.

Аналогично синтезировали другие сульфонаты тетрафенилстибония.

**Сольват 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфоната тетрафенилстибония с бензолом (II)** — из 0.5 г (0.99 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.31 г (0.99 ммоль) флавиановой кислоты. III: кристаллы желтого цвета,  $T_{\text{разл}} = 146^\circ\text{C}$ . Выход 0.61 г (75%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3088, 3055, 3032, 1620, 1582, 1518, 1479, 1437, 1402, 1335, 1314, 1260, 1198, 1175, 1159, 1128, 1082, 1070, 1030, 995, 945, 914, 831, 816, 739, 685, 640, 615, 586, 561, 523, 461, 447.

Найдено, %: C 58.28; H 3.91.

Для  $C_{40}H_{31}N_2O_8SSb$

вычислено, %: C 58.49; H 3.80.

**Гидрат 1-нафталинсульфоната тетрафенилстибония (III)** — из 0.5 г (0.99 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.21 г (0.99 ммоль) 1-нафталинсульфоновой кислоты. II: неокрашенные кристаллы,  $T_{\text{разл}} = 115^\circ\text{C}$ . Выход 0.47 г (73%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3559, 3489, 3088, 3053, 2987, 2953, 1627, 1506, 1479, 1435, 1342, 1240, 1200, 1180, 1146, 1070, 1043, 995, 970, 802, 775, 740, 687, 611, 565, 519, 461, 447, 420.

Найдено, %: C 62.15; H 4.50.

Для  $C_{34}H_{29}O_4SSb$

вычислено, %: C 62.31; H 4.46.

**(2-Карбокси)бензолсульфонат тетрафенилстибония (IV)** — из 0.5 г (0.99 ммоль) пентафенилсурьмы и 0.20 г (0.99 ммоль) гидрата 2-сульфобензойной кислоты. IV: неокрашенные кристаллы,  $T_{\text{разл}} = 158^\circ\text{C}$ . Выход 0.40 г (65%). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3049, 1719, 1591, 1570, 1479, 1435, 1296, 1251, 1171, 1067, 995, 800, 739, 689, 619, 571, 527, 447.

Найдено, %: C 59.92; H 4.12.

Для  $C_{31}H_{25}O_5SSb$

вычислено, %: C 58.99; H 3.99.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  (таблетки KBr).

РСА проведен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К.

Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [17–19]. Структуры I–IV определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2119791 (I), 2121381 (II), 2116582 (III), 2123516 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Соединение I: бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.473(8)$ ,  $b = 11.531(7)$ ,  $c = 14.721(7)$  Å,  $\alpha = 73.15(3)^\circ$ ,  $\beta = 82.36(3)^\circ$ ,  $\gamma = 66.27(2)^\circ$ ,  $V = 1557.4(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.449$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 0.992$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 696.0$ . Измерено всего 33 157 отражений, независимых отражений 6924 ( $R_{\text{int}} = 0.0302$ ), параметров уточнения 400:  $R_1 = 0.0300$ ,  $wR_2 = 0.0709$ .

Соединение II: кристаллы желтого цвета, триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.869(7)$ ,  $b = 12.532(5)$ ,  $c = 13.887(5)$  Å,  $\alpha = 88.642(16)^\circ$ ,  $\beta = 77.50(2)^\circ$ ,  $\gamma = 83.79(2)^\circ$ ,  $V = 1835.9(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.486$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 0.864$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 832.0$ . Измерено всего 43 168 отражений, независимых отражений 8079 ( $R_{\text{int}} = 0.0292$ ), параметров уточнения 466:  $R_1 = 0.0263$ ,  $wR_2 = 0.0635$ .

Соединение III: бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.469(5)$ ,  $b = 12.561(6)$ ,  $c = 14.007(7)$  Å,  $\alpha = 74.103(17)^\circ$ ,  $\beta = 79.76(3)^\circ$ ,  $\gamma = 68.31(2)^\circ$ ,  $V = 1483.4(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.467$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 1.037$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 664.0$ . Измерено всего 38 195 отражений, независимых отражений 6558 ( $R_{\text{int}} = 0.0237$ ), параметров уточнения 369:  $R_1 = 0.0230$ ,  $wR_2 = 0.0532$ .

Соединение IV: бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.529(3)$ ,  $b = 10.584(3)$ ,  $c = 13.745(5)$  Å,  $\alpha = 94.619(17)^\circ$ ,  $\beta = 97.731(18)^\circ$ ,  $\gamma = 90.336(16)^\circ$ ,  $V = 1369.0(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.531$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 1.123$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 636.0$ . Измерено всего 34 082 отражений, независимых отражений 6043 ( $R_{\text{int}} = 0.0213$ ), параметров уточнения 344:  $R_1 = 0.0201$ ,  $wR_2 = 0.0221$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективными методами синтеза соединений сурьмы  $Ar_4SbX$  ( $Ar = Ph, Tol, X = \text{остаток ОН-кислот}$ ) являются методы, основанные на реакциях пентаарилсурьмы с кислотами или производными симметричного строения  $Ar_3SbX_2$  [1].

Мы продолжили изучение аналогичных реакций пентафенилсурьмы с (1S)-(+)-камфора-10-

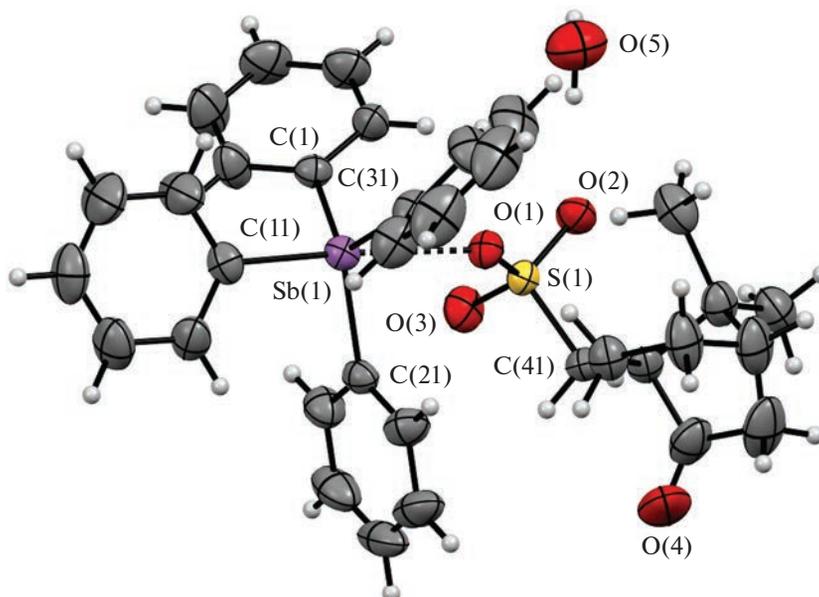


Рис. 1. Общий вид соединения I.

сульфоновой, флавиановой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в бензоле. Несмотря на различную природу заместителей в органическом радикале сульфоновой кислоты, реакции протекали с образованием органосульфоноватов тетрафенилстибония с выходом до 84%.



Соединения I и III выделены из реакционной смеси в виде кристаллогидратов  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , комплекс II – в виде сольвата с бензолом  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH-1})(\text{NO}_2)_2\text{-2,4} \cdot \text{PhH}$ . Соединения I, III и IV – бесцветные кристаллические вещества, II – кристаллы желтого цвета, все устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха. По данным PCA, атомы сурьмы в соединениях I–III (рис. 1–3) имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с аксиально расположенным атомом кислорода сульфонатной группы. Сумма углов CSbC в экваториальной плоскости составляет  $351.63^\circ$ ,  $350.1^\circ$  и  $347.5^\circ$  соответственно, атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости в сторону аксиально расположенного атома углерода на  $0.355 \text{ \AA}$  (I),  $0.386 \text{ \AA}$  (II) и  $0.435 \text{ \AA}$  (III). Наибольшее отклонение аксиального угла CSbO от теоретического значения наблюдается для структуры III ( $172.52(8)^\circ$ ), в I и II этот угол менее искажен –  $176.09(9)^\circ$  и  $175.23(8)^\circ$ . Экваториальные связи Sb–C в I–III изменяются в узком интервале значений –  $2.098(3)$ – $2.109(3)$ ,  $2.096(2)$ – $2.103(2)$  и  $2.093(2)$ – $2.121(2) \text{ \AA}$ , что близко к сумме ковалентных радиусов атомов сурьмы

и углерода ( $2.12 \text{ \AA}$ ) [20]; аксиальные связи в I и II совпадают ( $2.130(3)$  и  $2.133(2) \text{ \AA}$ ) и превосходят экваториальные связи, в III аксиальная связь равна  $2.117(2) \text{ \AA}$ , и это значение попадает в интервал изменения экваториальных связей. Расстояния Sb–O ( $2.565(2)$  (I),  $2.643(3)$  (II),  $2.842(3) \text{ \AA}$  (III)) при переходе от I к III возрастают и превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода –  $2.05 \text{ \AA}$  [20], что свидетельствует о координационном характере этой связи. Необходимо отметить, что в 1-нафталинсульфонате тетрафенилстибония (III) расстояния Sb(1)–O(1) на  $0.198 \text{ \AA}$  больше, чем в структурно охарактеризованном 2-нафталинсульфонате тетрафенилстибония ( $2.644(2) \text{ \AA}$ ) [15]. Длины связи S–O атомов кислорода, координационно связанных с атомами сурьмы, уменьшаются при переходе от I к III ( $1.471(2)$  (I),  $1.4662(17)$  (II),  $1.4577(16) \text{ \AA}$  (III)) и превышают на  $0.026(2)$  (I),  $0.0246(17)$  (II) и  $0.0135(16) \text{ \AA}$  (III) среднюю длину других связей S–O в сульфогруппах. Таким образом, в структуре III наблюдается наибольшее искажение тригонально-бипирамидальной координации и тенденция к переходу фрагмента  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  к тетраэдрической структуре.

Кристалл соединения IV (рис. 4) состоит из изолированных тетраэдрических тетрафенилстибониевых катионов (углы CSbC изменяются в интервале  $106.77(7)^\circ$ – $112.80(6)^\circ$ ; длины связей Sb–C  $2.0811(17)$ – $2.1081(17) \text{ \AA}$ ) и (2-карбокситетрафенил)бензолсульфонатных анионов, в которых сульфонатная и карбоксилатная группы образуют семичленный гетероцикл посредством внутримолекулярной водородной связи  $\text{H}(5\text{A}) \cdots \text{O}(3) 1.75 \text{ \AA}$ , что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов

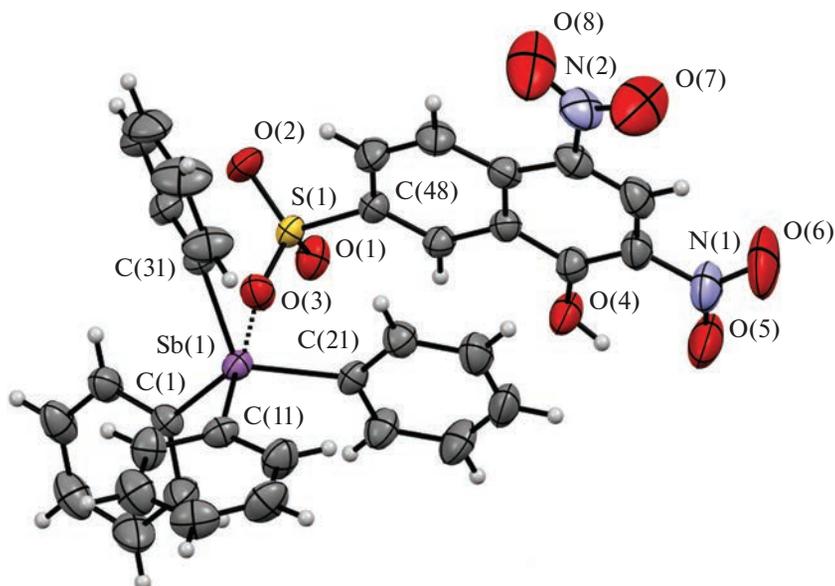


Рис. 2. Общий вид соединения II (молекула сольватного бензола не показана).

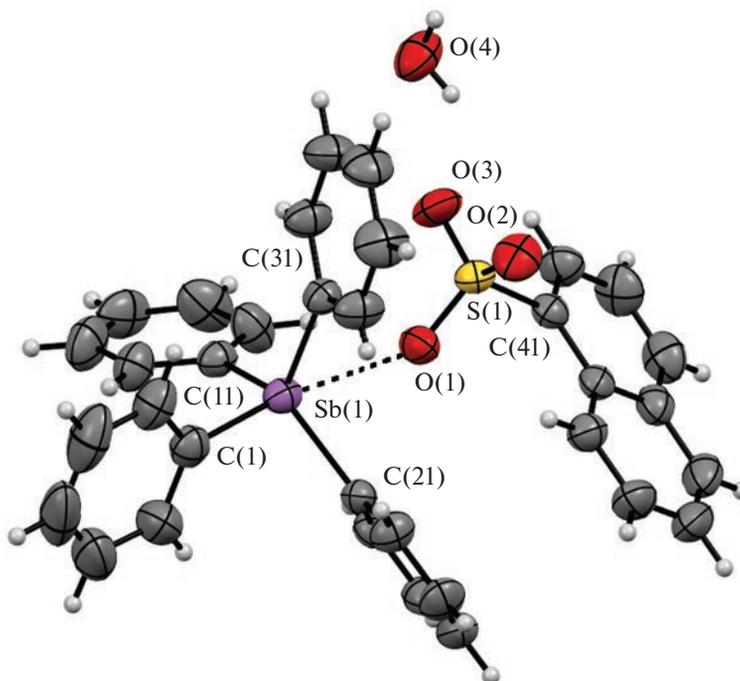


Рис. 3. Общий вид соединения III.

атомов водорода и кислорода (2.62 Å) [21]. Образование прочной водородной связи приводит к удлинению связи S(1)–O(3) (1.4707(15) Å), которая оказывается на 0.0277 Å длиннее среднего значения (1.4430(14) Å) длин связей S(1)–O(1, 2). Отметим, что в известном (2-карбокситетрафенилфосфония)подобная водородная связь имеет близкое значение 1.70 Å [22].

Соединения I и III с молекулами гидратной воды образуют centrosymmetric macrocycles;

расстояния S=O···H–O–H···O=S составляют 2.06, 2.21 Å в I и 2.02, 2.05 Å в III. Однако, если в I такой цикл образуется с участием только атомов O(2) сульфатных лигандов двух молекул и является восьмичленным (рис. 5), то в III двенадцатичленный цикл формируют атомы O(2) и O(3) обеих сульфогрупп (рис. 6).

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 463–446 см<sup>-1</sup>, характеризующей валентные колебания

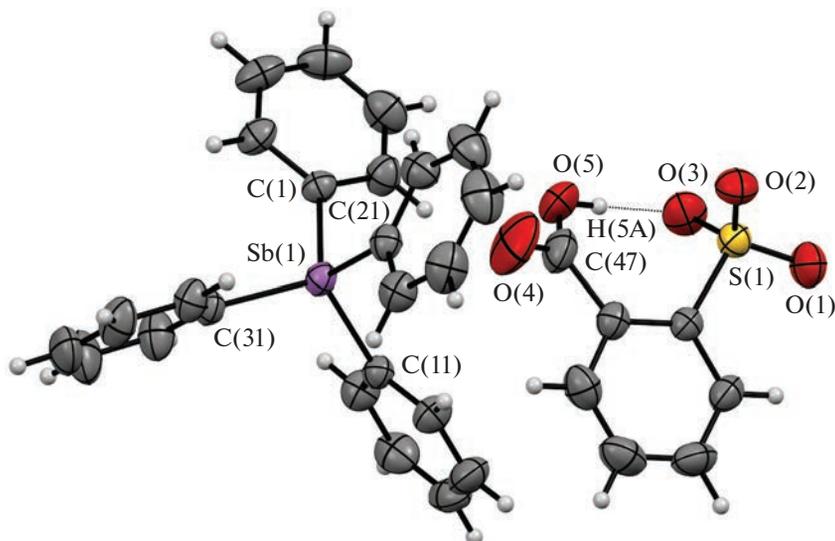


Рис. 4. Общий вид соединения IV.

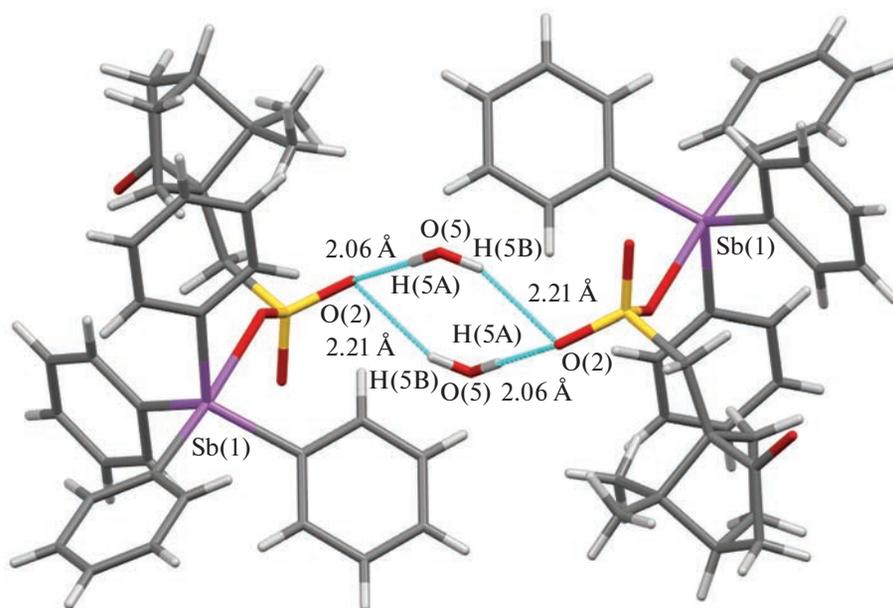


Рис. 5. Восьмичленный цикл в I.

связей Sb–C. Полосы поглощения в области 1437–1435  $\text{cm}^{-1}$  относят к  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ , а 1180–1146  $\text{cm}^{-1}$  – к  $\nu_s(\text{SO}_2)$ . Сильные полосы поглощения при 1734  $\text{cm}^{-1}$  в I и 1719  $\text{cm}^{-1}$  в IV характеризуют валентные колебания карбонильных групп. Гидратные молекулы воды в I и III проявляются в спектрах полосами при 3568, 3491  $\text{cm}^{-1}$  для I и 3559, 3489  $\text{cm}^{-1}$  для III. В ИК-спектре соединения II присутствуют две интенсивные полосы поглощения  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  1581  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu_s(\text{NO}_2)$  1314  $\text{cm}^{-1}$  [23], что свидетельствует о наличии в нем нитрогрупп.

Таким образом, взаимодействием пентафенилсурьмы с сульфоновыми кислотами получены новые сульфонаты тетрафенилстибония

$\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH}-1)(\text{NO}_2)_{2-2,4} \cdot \text{Ph}_4\text{SbOSO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7-1) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III) и  $\text{Ph}_4\text{SbOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$  (IV). В молекулах I–III атомы сурьмы пентакоординированы за счет взаимодействия  $\text{Sb} \cdots \text{O}$ , кристалл IV содержит изолированные тетрафенилстибониевые катионы и (2-карбоксо)бензолсульфонатные анионы с внутримолекулярной водородной связью между функциональными группами. Молекулы воды в I и III образуют с участием атомов кислорода сульфонатных групп восьми- или двенадцатичленные макроциклы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

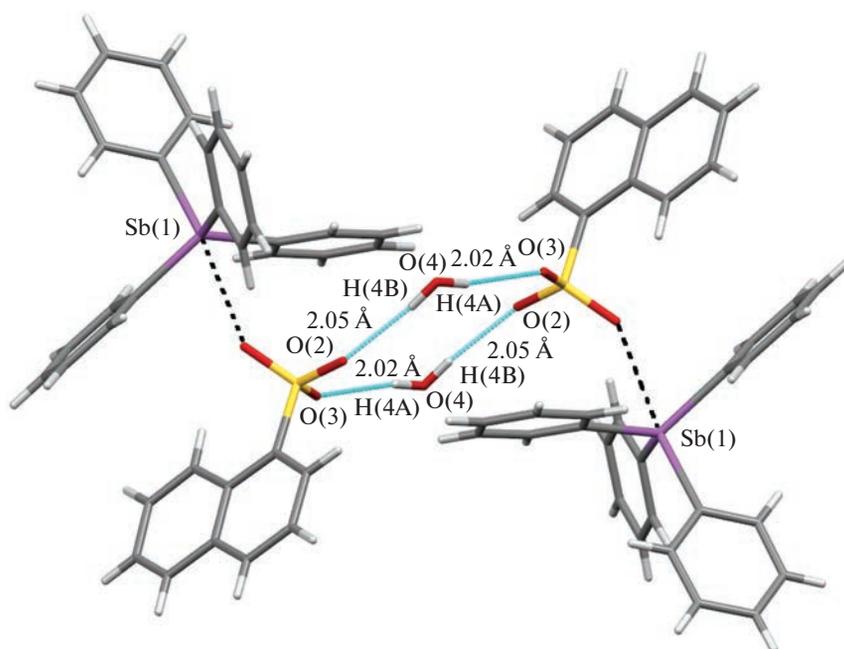


Рис. 6. Двенадцатичленный цикл в III.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663). <https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
2. Mishra J., Saxena A. Singh S. // Curr. Med. Chem. 2007. V. 14. P. 1153. <https://doi.org/10.2174/092986707780362862>
3. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 465. <https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
4. Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.036>
5. Oliveira L.G., Silva M.M., Paula F.C.S. et al. // Molecules. 2011. V. 16. P. 10314. <https://doi.org/10.3390/molecules161210314>
6. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
7. Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. e3606. <https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
8. Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C. et al. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 823. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.002>
9. Wang F., Yin H., Yue C. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 738. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.03.046>
10. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.01.003>
11. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002>
12. Jiang J., Yin H., Wang D. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8563. <https://doi.org/10.1039/c3dt50221j>
13. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. // Heteroat. Chem. 2004. V. 15. P. 32. <https://doi.org/10.1002/hc.10208>
14. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.004>
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакузина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 15 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 1. P. 13). <https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000011636.28262.d3>
16. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 485 с.
17. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
18. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. <https://doi.org/10.1039/B801115J>
21. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. <https://doi.org/10.1021/jp8111556>
22. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Piro O.E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 1979. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200209\)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::AID-ZAAC1979>3.0.CO;2-V)
23. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.