

Том 49, Номер 8

ISSN 0132-344X

Август 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 8, 2023

Реакции треугольных кластеров молибдена и вольфрама с тетрабромопирокатехином <i>П. А. Петров, Е. А. Филиппова, В. Р. Гиниятуллин, Т. С. Сухих, Д. Г. Шевень, А. Л. Гуцин, М. Н. Соколов</i>	451
Перенос спинового порядка с молекулы параводорода на цианидный ион в комплексе иридия в условиях SABRE <i>В. В. Злобина, К. А. Спиридонов, И. А. Никовский, А. С. Перегудов, А. С. Кирютин, А. В. Юрковская, А. А. Полежаев, В. В. Новиков</i>	458
Синтез и строение тетраядерных гетерометаллических карбоксилатов железа(II)-лития, стабилизированных N-донорными лигандами <i>Д. С. Ямбулатов, Ю. К. Воронина, С. А. Николаевский, А. И. Поддельский, М. А. Кискин, И. Л. Еременко</i>	466
Комплексы терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с гидроксисиланами <i>Д. А. Завьялова, Ю. А. Кондратенко, А. А. Золотарев, В. Л. Уголков, Т. А. Кочина</i>	474
Молекулярные переключатели LD-CISSS-типа на основе бис-хелатных азометиновых комплексов Ni(II). Квантово-химическое моделирование <i>Н. Н. Харабаев, А. Г. Стариков, В. И. Минкин</i>	485
Физико-химическое исследование комплексов триметилплатины(IV) для МОСVD-приложений <i>С. И. Доровских, Н. В. Куратьева, И. В. Корольков, Т. В. Басова, И. Ю. Ильин</i>	493
1,2,4-Трифенилциклопентадиенильные комплексы празеодима и эрбия <i>С. С. Дегтярева, Д. А. Бардонов, К. А. Лысенко, М. Е. Миняев, И. Э. Нифантьев, Д. М. Ройтерштейн</i>	504

УДК 541.49:539.26

РЕАКЦИИ ТРЕУГОЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ТЕТРАБРОМОПИРОКАТЕХИНОМ¹

© 2023 г. П. А. Петров^{1, *}, Е. А. Филиппова¹, В. Р. Гиниятуллин², Т. С. Сухих¹, Д. Г. Шевень¹, А. Л. Гушин¹, М. Н. Соколов¹

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Реакция кластерного комплекса $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]$ с тетрабромопирокатехином (H_2Tbc) в присутствии Et_3N и Ph_4PBr приводит к образованию $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3] \cdot 2\text{MeOH}$ (**Ia** · 2MeOH). Его вольфрамовый аналог $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ в тех же условиях полностью или частично разрушается с образованием комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})(\text{Et}_3\text{NH})[\text{WO}_2(\text{Tbc})_2]$ (**II**). Структуры **Ia** · 2MeOH и **II** установлены методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2213900 и 2213901 соответственно). Окислительно-восстановительные свойства комплекса **Ia**, а также его аналогов $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Tbc})_3]$ (**Ib**) и $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Tcc})_3]$ (**Ic**) (Тсс = тетрахлоорокатехолат) были изучены методом циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, кластеры, редокс-активные лиганды, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X22600485, **EDN:** SAABSD

В последние десятилетия наблюдается устойчивый интерес к комплексам как переходных, так и непереоходных элементов с редокс-активными лигандами, способными находиться в нескольких степенях окисления. Эти комплексы рассматриваются как предшественники материалов с интересными магнитными, электрофизическими, оптическими и каталитическими свойствами [1]. Например, семейство кластерных комплексов молибдена с дитиолоновыми лигандами оказалось предшественником монокомпонентных молекулярных проводников [2–5]. Диоксоленовые аналоги данных кластеров существенно более малочисленны — известны лишь производные тетрагалопирокатехинов [6, 7]. Попытка получения сульфидного кластера молибдена с 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатом ($(\text{Cat}^{36})^{2-}$) привела к полному разрушению кластерного остова и выделению моноядерного комплекса пятивалентного молибдена $[\text{Mo}(\text{Cat}^{36})_3]^-$ [8]. Взаимодействие $\text{Na}_2\text{Cat}^{36}$ и $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ также приводит к расщеплению связи металл–металл и образованию $[\text{Mo}(\text{Cat}^{36})_3]^-$ [9]. С другой стороны, известно, что тиомолибденовые кластеры

(например, производные $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}^{4+}$) гораздо многочисленнее их аналогов, содержащих W и/или более тяжелые халькогены, и зачастую для получения последних требуется разработка специальных методов синтеза [10–13]. В то время как известен лишь один пример дитиолонового комплекса с ядром $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}^{4+}$ [4], дитиолоновые кластеры вольфрама вообще неизвестны. Настоящая работа посвящена исследованию реакций $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]$ и $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ с тетрабромопирокатехином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные кластеры синтезировали по литературным методикам [14]. Et_3N перегоняли над таблетками КОН. ИК-спектры записывали в таблетках KBr на приборе SCIMITAR FTS 2000. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Euro EA 3000 в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на приборе Computrace 797 VA (Metrohm, Швейцария). Все измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, состоящей из стеклогуглеродного рабочего и платинового вспомогательного электродов и электрода сравнения Ag/AgCl/KCl. В качестве раство-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X22600485 для авторизованных пользователей.

рителя использовали CH_3CN , который насыщали аргоном перед каждым экспериментом. В качестве фонового электролита использовали гексафторфосфат тетра-*n*-бутиламмония (0.1 М раствор). Концентрация исследуемого соединения составляла ~1 мМ. Скорость развертки потенциала – 100 мВ/с. Значения потенциала полуволны ($E_{1/2}$) определяли как $(E_a + E_c)/2$, где E_a и E_c относятся к потенциалам анодного и катодного пиков соответственно. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен (потенциал пары $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0.43$ В).

Синтез комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3]$ (Ia). К желтому раствору, полученному после растворения 163 мг (0.387 ммоль) H_2Tbc и 150 мкл (109 мг, 1.08 ммоль) Et_3N в 20 мл ацетонитрила, добавляли 254 мг (0.12 ммоль) кластера $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]$. Образовавшийся темно-коричневый раствор перемешивали при комнатной температуре 24 ч, затем упаривали на ротационном испарителе. Остаток экстрагировали метанолом (10 мл + 5 мл + 5 мл) при помощи ультразвуковой бани. Экстракты объединяли, фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и добавляли 125 мг (0.3 ммоль) Ph_4PBr . Выпавший коричневый осадок промывали метанолом, высушивали и растворяли в смеси CH_2Cl_2 –метанол (1 : 1). Медленное упаривание на воздухе полученного раствора привело к образованию монокристаллов $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3] \cdot 2\text{MeOH}$ (Ia · 2MeOH), пригодных для PCA. Выход 116 мг (35%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3054 ср, 1586 сл, 1483 сл, 1426 с, 1344 сл, 1266 с, 1234 с, 1208 сл, 1108 ср, 1026 сл, 997 сл, 929 ср, 744 ср, 723 ср, 688 ср, 524 с, 415 сл. (–)-ES-MS (m/z): 1055.7 ($[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3]^{2-}$, 100%), 2120.0 ($[\text{HMo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3]^-$, 10%), 2449.3 ($\{(\text{Ph}_4\text{P})-[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3]\}^-$, 20%).

Найдено, %: C 28.45; H 1.65.

Для $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_7\text{Br}_{12}\text{Mo}_3$

вычислено, %: C 28.59; H 1.69.

Синтез комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})(\text{Et}_3\text{NH})[\text{WO}_2(\text{Tbc})_2]$ (II). К желтому раствору, полученному после растворения 162 мг (0.387 ммоль) H_2Tbc и 150 мкл (109 мг, 1.08 ммоль) Et_3N в 20 мл ацетонитрила, добавляли 207 мг (0.119 ммоль) кластера $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$. Образовавшийся темно-коричневый раствор перемешивали при комнатной температуре 15 ч, затем упаривали на ротационном испарителе. Остаток экстрагировали метанолом (10 мл + 5 мл) при помощи ультразвуковой бани. Экстракты объединяли, фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и добавляли 125 мг (0.3 ммоль) Ph_4PBr . Выпавший хлопьевидный осадок отфильтровывали на бумажном фильтре (“синяя лента”). Медленное упаривание зеленовато-коричневого раствора привело к образованию бледно-желтых монокри-

сталлов $(\text{Ph}_4\text{P})(\text{Et}_3\text{NH})[\text{WO}_2(\text{Tbc})_2]$ (II), пригодных для PCA. Выход 54 мг (10%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3066 ср, 2976 ср, 1586 сл, 1499 сл, 1484 сл, 1435 с, 1398 ср, 1353 сл, 1260 с, 1231 с, 1210 сл, 1110 ср, 1033 сл, 997 сл, 938 ср, 908 ср, 848 ср, 745 ср, 723 ср, 686 ср, 546 ср, 527 с, 424 сл. (–)-ES-MS (m/z): 982.3 (10%), 1064.2 ($[\text{HWO}_2(\text{Tbc})_2]^-$, 100%), 1404.3 ($\{(\text{Ph}_4\text{P})[\text{WO}_2(\text{Tbc})_2]\}^-$, 10%).

Найдено, %: C 33.30; H 2.45; N 1.10.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6\text{PBr}_8\text{W}$

вычислено, %: C 33.52; H 2.41; N 0.93.

PCA проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX (двухкоординатный CCD детектор, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при $T = 150$ К. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически (SADABS) [15]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [16] и уточнены с использованием программы SHELXL [17] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [18]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров структур Ia · 2MeOH и II депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2213900 (Ia · 2MeOH) и 2213901 (II) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция кластерного комплекса $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]$ с тетрабромопирокатехином (H_2Tbc) в присутствии Et_3N приводит к полному замещению бромид-ионов на хелатирующие тетрабромокатехолаты. Добавление PPh_4Br и кристаллизация из смеси CH_2Cl_2 –метанол приводит к образованию монокристаллов состава $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Tbc})_3] \cdot 2\text{MeOH}$ (Ia · 2MeOH). Фаза Ia · 2MeOH изоструктурна ранее опубликованному сульфидному аналогу Ib · 2MeOH [7]. Строение кластерного аниона характерно для кластеров с ядром $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\}^{4+}$ (Q = халькоген). Атомы Mo образуют равносторонний треугольник. Атомы Se(2), Se(4) и Se(6) диселенидных лигандов лежат практически в одной плоскости с атомами Mo, а атомы Se(3), Se(5) и Se(7) отклоняются от нее в противоположную сторону от μ_3 -шапочного се-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур Ia · 2MeOH и II

Параметр	Значение	
	Ia · 2MeOH	II
Брутто-формула	C ₆₈ H ₄₈ O ₈ P ₂ Se ₇ Br ₁₂ Mo ₃	C ₄₂ H ₃₆ Br ₈ NO ₆ PW
<i>M</i>	2854.46	1504.82
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа, <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	<i>P</i> $\bar{1}$, 2
<i>a</i> , Å	21.1519(14)	9.5031(6)
<i>b</i> , Å	25.6984(12)	13.2658(8)
<i>c</i> , Å	14.6708(9)	18.8517(11)
α , град	90	85.604(2)
β , град	99.344(2)	83.843(2)
γ , град	90	74.334(2)
<i>V</i> , Å ³	7868.8(8)	2272.3(2)
<i>F</i> (000)	5336	1424
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	9.895	9.658
Размер кристалла, мм	0.25 × 0.1 × 0.07	0.2 × 0.13 × 0.1
Область сбора данных 2 θ , град	3.722–48.812	3.192–52.74
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Число измеренных, независимых и наблюдаемых (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) отражений	34798, 12935, 7956	31946, 9281, 8206
Число уточняемых параметров и ограничений	905, 308	535, 0
<i>R</i> _{int}	0.0951	0.0302
GOOF по <i>F</i> ²	0.918	1.079
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0532, <i>wR</i> ₂ = 0.0849	<i>R</i> ₁ = 0.0204, <i>wR</i> ₂ = 0.0466
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все отражения)	<i>R</i> ₁ = 0.1119, <i>wR</i> ₂ = 0.0968	<i>R</i> ₁ = 0.0262, <i>wR</i> ₂ = 0.0478
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	1.17/–1.21	1.00/–0.82

ленида (рис. 1). Расстояния Mo–O в *транс*-положении к μ_3 -Se на 0.04–0.10 Å длиннее расстояния в *транс*-положении к диселенидному лиганду. Геометрия кластерного аниона в Ia подобна таковой для его аналогов (Ph₄P)₂[Mo₃S₇(Tbc)₃] (**Ib**) и (Ph₄P)₂[Mo₃S₇(Tsc)₃] (**Ic**) (Tsc = тетрахлоорокатехолат) (табл. 2), а несколько увеличенные длины связей Mo–Mo и Mo–Se обусловлены большим атомным радиусом Se. В структуре Ia, как и в структуре его аналога Ib, присутствуют две мо-

лекулы метанола, связанные водородными связями друг с другом и с атомом O одного из катехолатов (O(2B)···O(12) 2.877(10) Å, $\angle$ O(2B)H(2B)O(12) 149.9°; O(4B)···O(2B) 2.702(10) Å, $\angle$ O(4B)H(4B)O(2B) 165.7°). Кроме того, в структуре наблюдаются слабые связи между атомом O молекулы метанола и аксиальными атомами Se (O(4B)···Se(7) 2.810(8) Å, O(4B)···Se(3) 2.849(8) Å, O(4B)···Se(5) 3.110(8) Å) с расстояниями меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

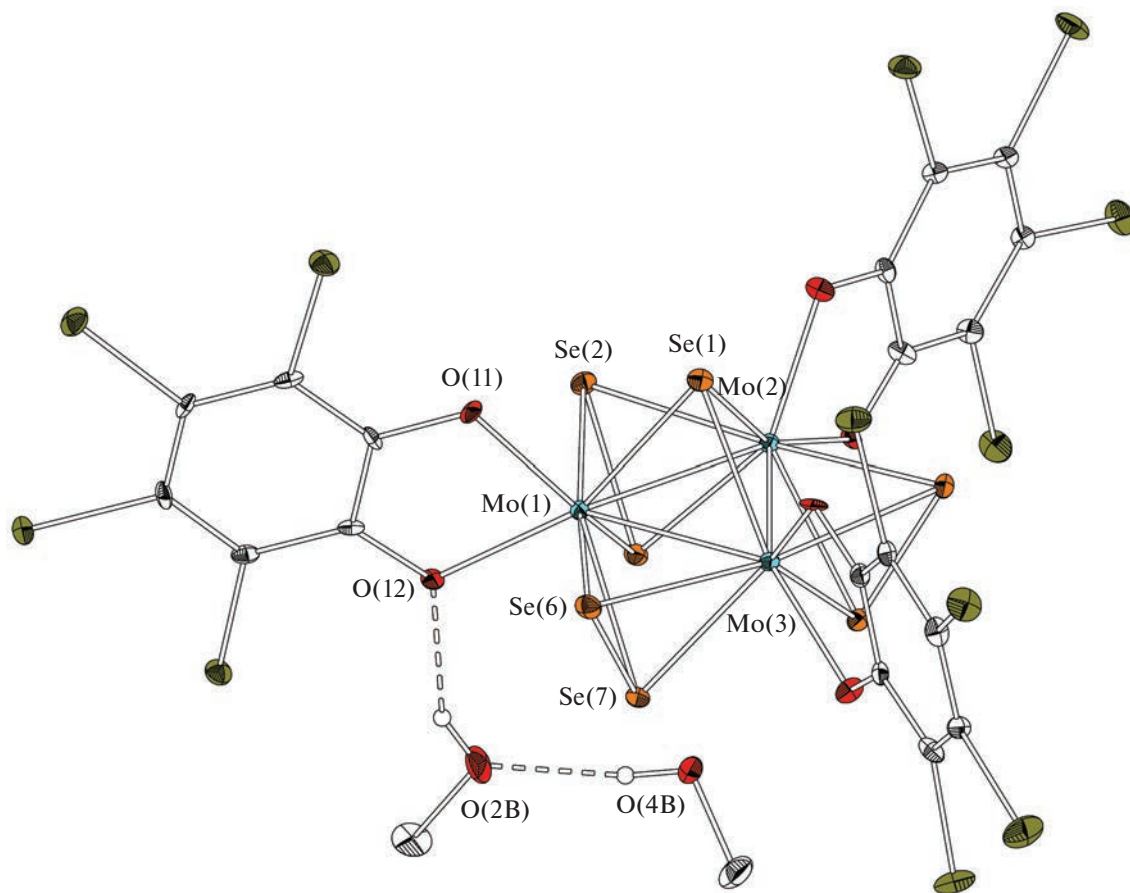


Рис. 1. Структура кластерного аниона Ia (тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности).

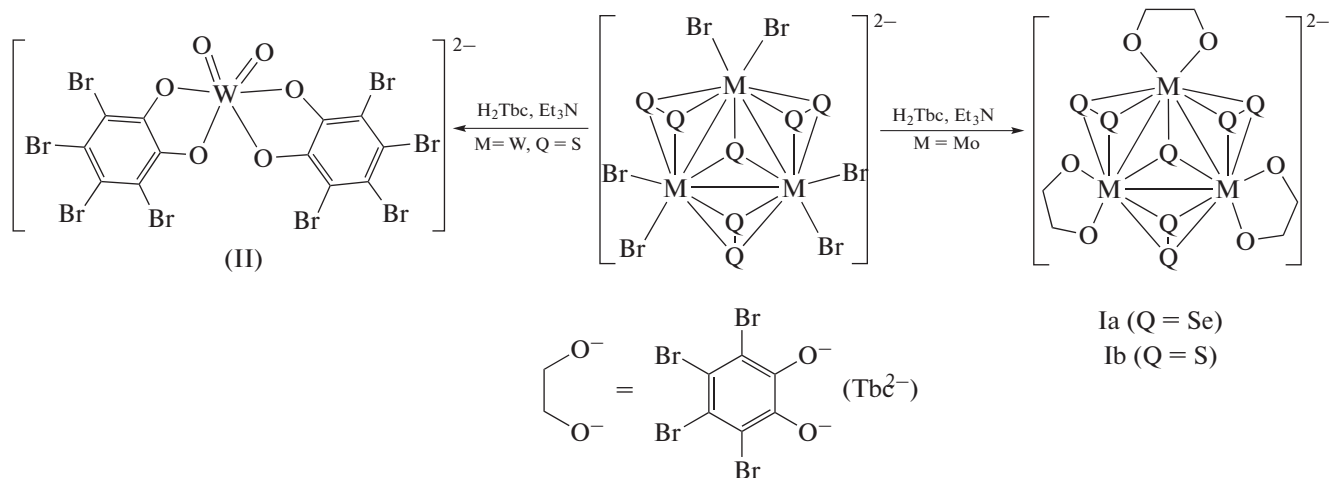


Схема 1.

Реакция вольфрамового кластера ($n\text{Bu}_4\text{N}$)₂–[W₃S₇Br₆] с тетрабромопирокатехином (H₂Tbc) в присутствии Et₃N сопровождается частичным или полным разрушением кластерного остова. После добавления к реакционной смеси RPh₄Br и кристаллизации удалось выделить с небольшим вы-

ходом единственный продукт — мооядерный комплекс шестивалентного вольфрама (Ph₄P)–(Et₃NH)[WO₂(Tbc)₂]. В комплексном анионе два фрагмента W=O находятся в *цис*-конфигурации, что типично для диоксокомплексов ранних переходных металлов (рис. 2). Расстояния W=O равны

Таблица 2. Избранные геометрические параметры кластерного аниона в комплексе Ia и его аналогах

Связь	(Ph ₄ P) ₂ [Mo ₃ Se ₇ (Tbc) ₃] (Ia)	(Ph ₄ P) ₂ [Mo ₃ S ₇ (Tbc) ₃] (Ib)	(Ph ₄ P) ₂ [Mo ₃ S ₇ (Tcc) ₃] (Ic)
	<i>d</i> , Å		
Mo—Mo	2.7904(12)—2.8074(11)	2.7501(6)—2.7647(6)	2.7526(12)—2.7631(12)
Mo—(μ ₃ -Q)	2.4768(14)—2.4885(14)	2.3602(11)—2.3653(10)	2.363(2)—2.369(2)
Mo—(μ-Q)	2.5275(12)—2.6652(13)	2.3972(11)—2.5348(10)	2.398(3)—2.530(3)
Mo—O	2.050(7)—2.159(6)	2.049(2)—2.139(2)	2.054(6)—2.115(5)
Угол	ω, град		
MoMoMo	59.64(3)—60.24(3)	59.668(17)—60.194(16)	59.75(3)—60.13(3)
Литература	Настоящая работа	[7]	[6]

1.7336(19) и 1.7534(18) Å, угол O(1)W(1)O(2) — 102.04(9)°. Длины связей W—O_{Tbc} существенно отличаются, связь в *транс*-положении к оксогруппе существенно (на 0.11–0.15 Å) длиннее, что иллюстрирует сильные π-донорные свойства оксогруппы. Как следствие, средняя длина связи W—O_{Tbc} (2.065 Å) в комплексе II существенно больше таковой в комплексе [W₂(Tcc)₆] (1.940 Å) [19].

Состав комплексов Ia и II подтвержден методом электроспрей-масс-спектрометрии. Основной пик для Ia с *m/z* = 1055.7 соответствует дианиону [Mo₃Se₇(Tbc)₃]^{2–}, также присутствует пик меньшей интенсивности с *m/z* = 2449.3, соответствующий аддукту {(Ph₄P)[Mo₃Se₇(Tbc)₃]}[–]. Основной пик в спектре комплекса II соответствует форме [HWO₂(Tbc)₂][–] (*m/z* = 1064.2).

Образование комплекса II вместо ожидаемого [W₃S₇(Tbc)₃]^{2–} может быть следствием относитель-

ной легкости окисления вольфрама по сравнению с молибденом до высшей степени окисления. Примечательно также, что [Mo₃S₇(Tbc)₃]^{2–} устойчив на воздухе как в твердом виде, так и в растворе, тогда как [Mo₃Se₇(Tbc)₃]^{2–} образуется с меньшим выходом, а при длительном выдерживании в растворе разлагается. Также можно усмотреть влияние лиганда на продукт окисления: кластеры [M₃Q₄L₃]^{2–} (M = Mo, W; L = дитиолен) окисляются с образованием пентавалентных комплексов [M₂^V(μ-Q)₂O₂L₂]^{2–} [20], тогда как, предположительно, образующийся на первой стадии кластер [W₃S₇(Tbc)₃]^{2–}, по-видимому, окисляется на воздухе до комплекса шестивалентного вольфрама [W^{VI}O₂(Tbc)₂]^{2–} (II). Для изучения этого вопроса комплексы Ia, Ib и Ic были исследованы методом ЦВА.

На циклических вольтамперограммах комплексов Ia, Ib и Ic в ацетонитриле (рис. S1–S3)

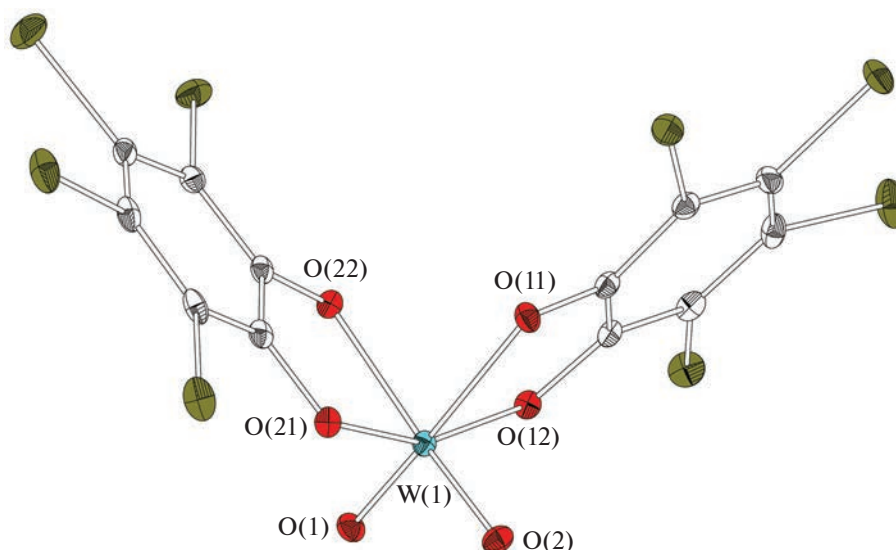

Рис. 2. Структура анионной части комплекса II (тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности).

Таблица 3. Окислительно-восстановительные потенциалы^a, определенные для комплексов методом ЦВА в растворе CH₃CN

Соединение	Окисление, В	Восстановление, В
(Ph ₄ P) ₂ [Mo ₃ Se ₇ (Bbc) ₃] (Ia)	0.44 ^b (119 ^b), 0.80 ^г	–1.49, –1.88 ^д
(Ph ₄ P) ₂ [Mo ₃ S ₇ (Tbc) ₃] (Ib)	0.73 ^b (96 ^b), 0.91 ^г	–1.04, –1.89 ^д
(Ph ₄ P) ₂ [Mo ₃ S ₇ (Tcc) ₃] (Ic)	0.75 ^b (66 ^b), 0.95 ^г	–1.08, –1.89 ^д

^a E, В относительно Ag/AgCl.^b Обратимое, $E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$.^в ΔE, мВ; ΔE = |E_a – E_c|.^г Необратимое, E_{ра}.^д Необратимое, E_{рс}.

наблюдается группа катодных пиков, относящихся к окислительно-восстановительным превращениям кластерного ядра {Mo₃Q₇}⁴⁺, а также группа анодных процессов, которая определяется, в первую очередь, наличием редокс-активного катехолатного лиганда. Соответствующие данные суммированы в табл. 3. Катодные процессы для всех комплексов полностью необратимы, так как связаны с разрушением кластерного ядра {Mo₃Q₇}⁴⁺ в результате его восстановления. Хорошо известно, что восстановление трех дихалькогенидных лигандов в кластере {Mo₃Q₇}⁴⁺ приводит к образованию кластера {Mo₃Q₄}⁴⁺ [1]. Первый анодный процесс является квазиобратимым (разность потенциалов ΔE заметно отклоняется от теоретического значения 57 мВ для Ia, Ib) и, наиболее вероятно, обусловлен двухэлектронным окислением с образованием нейтрального комплекса [Mo₃Q₇(Tbc)₃]. Обратный катодный пик, соответствующий этому процессу, значительно интенсивнее. Такая заметная асимметрия формы анодного и катодного пиков может свидетельствовать об отложении на поверхности электрода электропроводящих частиц ([Mo₃Q₇(Tbc)₃]) в результате окисления. Подобное поведение наблюдалось в более ранних исследованиях родственных кластеров {Mo₃Q₇}⁴⁺ с редокс-активными дитиолоновыми лигандами [3, 4]. В частности, для ("Bu₄N)₂[Mo₃S₇(Dmit)₃] (Dmit = 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат C₃S₅²⁻) был обнаружен квазиобратимый процесс двухэлектронного окисления при 0.38 В относительно Ag/AgCl. Было доказано, что продуктом окисления является нейтральный комплекс [Mo₃S₇(Dmit)₃], обладающий электронной проводимостью [3].

Наличие более тяжелого халькогена (Se) в Ia существенным образом влияет на положение потенциала окисления. В комплексе Ia первый потенциал окисления наблюдается около 0.44 В (относительно Ag/AgCl), в то время как в Ib и Ic он сдвинут в более анодную область на 0.3 В. Это согласуется с общей тенденцией более легкого окисления селенидных кластеров по сравнению с сульфидными аналогами. С другой стороны,

здесь прослеживается явное влияние редокс-активного лиганда. В сравнении с дитиолоновыми комплексами ("Bu₄N)₂[Mo₃S₇(Dmit)₃] (0.38 В) и ("Bu₄N)₂[Mo₃Se₇(Dmit)₃] (0.15 В) потенциалы окисления для Ia, Ib и Ic заметно выше, т.е. катехолатные комплексы окисляются труднее, чем дитиолоновые.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8 и 121031700315-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуцин А.Л., Ларичева Ю.А., Соколов М.Н., Llusar R. // Успехи химии. 2018. Т.87. С. 670 (Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Sokolov M.N., Llusar R. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 670). <https://doi.org/10.1070/RCR4800>
2. Llusar R., Vicent C. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1534.
3. Llusar R., Uriel S., Vicent C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12071.
4. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 2615.
5. Гуцин А.Л., Абрамов П.А., Пересыпкина Е.В., Соколов М.Н. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. С. 8 (Gushchin A.L., Abramov P.A., Peresypkina E.V., Sokolov M.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 6). <https://doi.org/10.1134/S1070328413010041>
6. Falvello L.R., Llusar R., Triguero S., Vicent C. // Chem. Commun. 2009. P. 3440.
7. Petrov P.A. // J. Cluster Sci. 2017. V. 28. P. 1815.
8. Петров П.А., Афонин М.Ю., Наумов Д.Ю. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. С. 34 (Petrov P.A., Afonin M.Yu., Naumov D.Yu. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 31). <https://doi.org/10.1134/S1070328415010078>
9. Matsumoto T., Yano H., Wakizaka M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2015. V. 88. P. 74.

10. *Petrov P.A., Nadolnny V.A., Bogomyakov A.S., Sukhikh T.S.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 12349.
11. *Sokolov M.N., Abramov P.A., Gushchin A.L. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 8116.
12. *Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresypkina E.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3964.
13. *Вировец А.В., Гуцин А.Л., Абрамов П.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. С. 332 (*Virovets A.V., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. P. 326).
<https://doi.org/10.1007/s10947-006-0303-y>
14. *Gushchin A.L., Ooi B.-L., Harris P. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 3832.
15. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
18. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
19. *DeLearie L.A., Pierpont C.G.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3842.
20. *Llusar R., Triguero S., Vicent C. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 8937.

УДК 542.06, 546.93, 544.47

ПЕРЕНОС СПИНОВОГО ПОРЯДКА С МОЛЕКУЛЫ ПАРАВОДОРОДА НА ЦИАНИДНЫЙ ИОН В КОМПЛЕКСЕ ИРИДИЯ В УСЛОВИЯХ SABRE

© 2023 г. В. В. Злобина^{1, 2}, К. А. Спиридонов^{1, 3}, И. А. Никовский¹, А. С. Перегудов¹, А. С. Кириутин^{4, 5}, А. В. Юрковская^{4, 5}, А. А. Полежаев⁶, В. В. Новиков^{2, *}

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

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁶Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

На примере нового карбенового комплекса иридия впервые продемонстрирована возможность создания высокой степени спиновой поляризации ядер ^{13}C и ^{15}N в цианид-анионе, образующем координационную связь с ионом металла, под действием параводорода. В ходе анализа спектров ЯМР ^{13}C , зарегистрированных с использованием широкополосной и селективной гетероядерной развязки, определены константы спин-спиновой взаимодействия в полученном комплексе и установлено строение гидридного интермедиата. Показано, что цианид-анион координируется к иону металла атомом углерода в одном из двух экваториальных положений, а две молекулы пиридина располагаются в аксиальном и экваториальном положениях. Коэффициент усиления сигналов ядер ^{13}C и ^{15}N цианид-аниона (5665 и –49555 соответственно) оценен при помощи спектроскопии ЯМР поляризованного вещества методом SABRE из ультраслабого магнитного поля 0.5 мТл. Данное усиление соответствует 15.5% поляризации ядер азота, достигнутой за несколько секунд при комнатной температуре.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, параводород, гиперполяризация, комплексы иридия, карбеновые лиганды, усиление сигнала, индуцированная параводородом гиперполяризация ядер

DOI: 10.31857/S0132344X22600606, **EDN:** SAHMQF

Низкая чувствительность является главным недостатком спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который ограничивает ее применение в химии [1], биологии [2] и медицине [3]. Причина этого ограничения вызвана очень малой разницей заселенностей ядерных спиновых состояний, иначе называемой поляризацией, в термическом равновесии при комнатной температуре [4]. Существующие способы решения данной проблемы, связанные с созданием неравновесных заселенностей указанных спиновых состояний (гиперполяризации), часто основаны на переносе спинового порядка с частиц, которые проще поляризовать. Так, возможен перенос спинового порядка с электронов в виде динамической поляризации ядер [5, 6] или фотонов в виде оптической накачки благородных газов [7–9]. Однако такие подходы,

как правило, требуют использования очень дорогостоящего оборудования.

Другой вариант решения проблемы подразумевает перенос спинового порядка с молекулы параводорода – соединения, которое очень легко получить *орто–пара* конверсией водорода, протекающей при низких температурах в присутствии парамагнитных катализаторов [10]. Само по себе наличие молекулярного параводорода не приводит к появлению сигналов в спектрах ЯМР [11]. Однако при его присоединении к анализируемому субстрату в ходе реакций гидрирования [12] либо обратимом обмене при координации молекулы водорода с комплексами иридия [11] образуются продукты, в которых неравновесное распределение заселенностей ядерных уровней приводит к значительному увеличению интен-

сивности сигналов в спектре ЯМР [10, 13]. Случай обратимого обмена, так называемый подход SABRE [11] (от “Signal Amplification by Reversible Exchange”, усиление сигнала за счет обратимого обмена), представляет особый интерес, поскольку с его помощью можно переносить поляризацию между двумя типами молекул, способных к координации с выбранным металлоцентром. Таким образом, можно переносить поляризацию от параводорода к солиганду, такому как пиридин [14] или другие гетероциклические соединения [15, 16].

Подавляющее большинство катализаторов SABRE – заряженные комплексы иридия, в состав которых входит слабо координирующийся противоион [16, 17]. Ранее [18] мы продемонстрировали возможность переноса поляризации на внешнесферные тетрафторборат- или гексафторфосфат-анионы.

В настоящей работе мы синтезировали новый комплекс иридия $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$ с внутрисферным цианид-анионом и изучили перенос поляризации с молекулы параводорода на ядра ^{13}C и ^{15}N этого аниона при естественном содержании изотопов, а также на ядра ^{13}C и ^{15}N обменивающегося пиридинового солиганда в условиях SABRE при естественном содержании изотопов и в обогащенном ^{15}N пиридине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом и выделением комплекса, выполняли в атмосфере азота в перчаточном боксе. 1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиний хлорид ($\text{SIMes} \cdot \text{HCl}$) использовали без дополнительной очистки (Sigma-Aldrich), $(\text{IrCODCl})_2$ и $\text{IrCl}(\text{COD})(\text{SIMes})$ получали по ранее описанной методике [19, 20]. Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры SABRE регистрировали на спектрометре Bruker Ascend 400 МГц (Ларморова частота по протонам 400.13 МГц) в метаноле- d_4 .

Синтез комплекса $\text{IrCl}(\text{COD})(\text{SIMes})$ ([1,3-бис[2,4,6-триметилфенил]-2-имидазолиденилен]хлоро[η^4]-1,5-циклооктадиен] иридия(I)). В перчаточном боксе димер η^4 -циклоокта-1,5-диен иридия(I) хлорида $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ (537 мг, 0.80 ммоль) и $^t\text{BuOK}$ (80 мг, 0.80 ммоль) смешивали в вiale на 20 мл и перемешивали в течение 10 мин. Затем добавляли сухой ТГФ (10 мл) и полученный темно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Далее добавляли одной порцией $\text{SIMes} \cdot \text{HCl}$ (544 мг, 1.60 ммоль), в результате цвет раствора изменялся с темно-красного на темно-желтый. Полученную

реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч и упаривали в вакууме. Сухой остаток очищали с помощью колоночной флэш-хроматографии, элюируя желтую фракцию смесью дихлорметана и ацетона 8 : 1 в качестве элюента. Выход 875 мг (86%).

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 6.94 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 14.1$ Гц, 4H, ArH), 4.08 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Гц, 2H, COD CH), 3.88 (с., 4H, $\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{N}$), 3.06 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$ Гц, 2H, COD CH), 2.54 (с., 6H, CH_3), 2.33 (с., 6H, CH_3), 2.30 (с., 6H, CH_3), 1.60 (м., 4H, COD CH_2), 1.25 (м., 4H, COD CH_2). NMR ^{13}C (CDCl_3 ; 100 МГц; δ , м.д.): 207.4, 138.2, 138.0, 136.4, 135.4, 130.0, 128.6, 83.9, 52.0, 51.7, 33.6, 29.9, 21.3, 20.1, 18.7.

Найдено, %: C 57.10; H 6.17; N 6.66.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Ir}$

вычислено, %: C 56.94; H 6.05; N 6.64.

Синтез комплекса $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$. Навеску $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{SIMes})]$ (269 мг, 0.40 ммоль) растворяли в 10 мл ацетона и добавляли AgCN (54 мг, 0.40 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Выделившийся осадок хлорида серебра отфильтровывали, маточный раствор упаривали на ротационном испарителе и сушили в глубоком вакууме. Полученный продукт использовали без дальнейшей очистки. Выход 246 мг (93%).

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.00 (с., 2H, ArH), 6.92 (с., 2H, ArH), 4.16–4.04 (м., 2H, COD CH), 3.94 (д., $^3J = 2.8$ Гц, 4H, $\text{NCH}_2\text{—CH}_2\text{N}$), 3.67 (с., 2H, COD CH), 2.59 (с., 6H, CH_3), 2.31 (с., 12H, CH_3), 1.56–1.47 (м., 8H, COD CH_2). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 МГц): δ 207.41, 137.98, 137.67, 137.08, 135.64, 134.89, 129.99, 128.36, 76.57, 72.53, 51.64, 31.63, 30.40, 21.05, 19.61, 18.28.

Найдено, %: C 54.40; H 5.77; N 4.38.

Для $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{ClIr}$

вычислено, %: C 54.23; H 5.96; N 4.36.

Спектроскопия ЯМР и SABRE. В ходе эксперимента параводород пропускали под давлением 5 бар в течение 10 с перед регистрацией ^1H -спектров и 30 с перед регистрацией ^{13}C - и ^{15}N -спектров через образец внутри стандартной цилиндрической 5-мм ампулы для спектроскопии ЯМР с помощью изготовленной в МТЦ СО РАН автоматизированной газовой системы [21]. После барботирования в заданном магнитном поле образец быстро переносили в датчик спектрометра и регистрировали

спектры ЯМР. Напряженность магнитного поля задавали электромагнитом, установленным в центре магнитного экрана, который зафиксирован над основным криомагнитом соосно с ним. Детальное описание установки с быстрым переключением магнитного поля приведено в [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Иридиевый комплекс $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$ синтезирован из исходного 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиний хлорида ($\text{SIMes} \cdot \text{HCl}$) посредством генерации карбена *in situ* в присут-

ствии *трет*-бутилата калия и димера η^4 -циклоокта-1,5-диен иридия(I) хлорида $(\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD}))_2$ с последующей заменой противоиона под действием цианида серебра в ацетоне (схема 1). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C для полученного комплекса полностью соответствовали ожидаемым. Однако вследствие очень длительных времен релаксации ядер ^{13}C , входящих в состав цианид-аниона, зарегистрировать данный сигнал не удалось даже при очень длительном накоплении. Этот сигнал был зарегистрирован в спектрах ^{13}C SABRE.

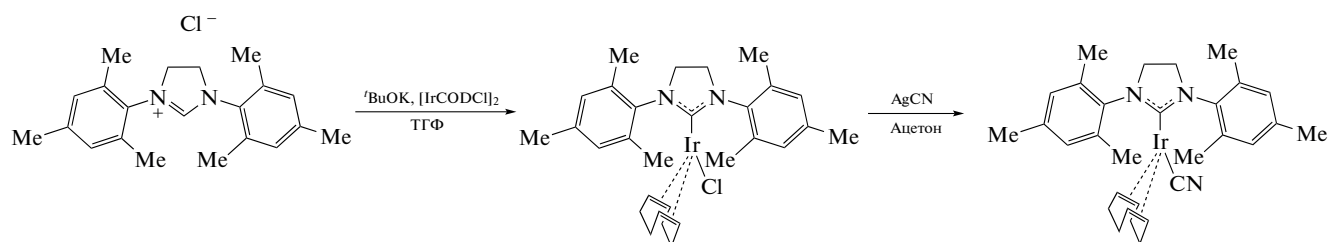


Схема 1.

Для изучения переноса поляризации с молекулы параводорода в условиях SABRE соответствующие спектры ЯМР регистрировали при барботировании параводорода через растворы указанных комплексов в метаноле- d_4 в присутствии пиридина. При этом в дополнение к сигналу газообразного ортоводорода (химический сдвиг $\delta = 4.57$ м.д.) наблюдали появление интенсивных сигналов гидридных интермедиатов в отрицательной области спектра (рис. 1). Антифазная природа большинства из указанных сигналов в сильном магнитном поле характерна для гидридных интермедиатов, полученных в условиях SABRE [24, 25] и различающихся числом и типом координации молекул пиридина и метанола, присутствующих в растворе. Например, аналогичный спектр ЯМР, полученный для классического катализатора SABRE $\text{Ir}(\text{COD})(\text{Imes})\text{Cl}$, содержал один сигнал в гидридной области, свидетельствующий о химической и магнитной эквивалентности гидридных протонов [26]. При активации катализатора происходит гидрирование циклооктадиена и в спектре полученного комплекса $\text{Ir}(\text{COD})(\text{SIMes})(\text{CN})$ присутствуют несколько антифазных дублетов с расщеплением порядка 6–7 Гц, что соответствует константе спин-спинового взаимодействия между двумя гидридными протонами. Одновременное существование в растворе нескольких интермедиатов с неэквивалентными гидридными протонами указывает на то, что пиридин, присутствующий в избытке, не вытесняет цианид-анион из координационной сферы иона металла. В противном случае наблюдались бы только сигналы симметричного комплекса с тремя ко-

ординированными молекулами пиридина. Показательно, что при длительном пробублькивании параводорода через образец относительная интенсивность сигналов гидридных протонов постепенно изменяется, в результате чего наблюдаются только дублеты с $\delta = -9.33$ и -22.89 м.д. и синглет с $\delta = -22.35$ м.д. Последний отсутствовал в поляризованных спектрах, а при добавлении пиридина- ^{15}N частично расщеплялся в дублет с константой 20 Гц. Это позволяет отнести его к гидридному комплексу с тремя координированными молекулами пиридина, для которого не наблюдалась гиперполяризация.

Для эффективного переноса поляризация на гетероядра, входящие в состав комплекса $\text{Ir}(\text{COD})(\text{SIMes})(\text{CN})$, а также ядра пиридинового солиганда, данный процесс проводили в ультраслабых магнитных полях, в которых разница частот с учетом химических сдвигов ядер, входящих в состав комплекса, значительно меньше константы спин-спинового взаимодействия между ними [27]. Для этого использовали установку для автоматического перемещения образца между датчиком спектрометра ЯМР [28] и магнитным экраном и индуктивными катушками, позволяющими получать ультраслабые магнитные поля от 5 нТл и выше путем варьирования магнитного поля в экране, размещенном над теплым отверстием сверхпроводящего магнита спектрометра [29].

В зависимости от выбранной напряженности магнитного поля наблюдались значительные изменения интенсивности сигналов в спектрах

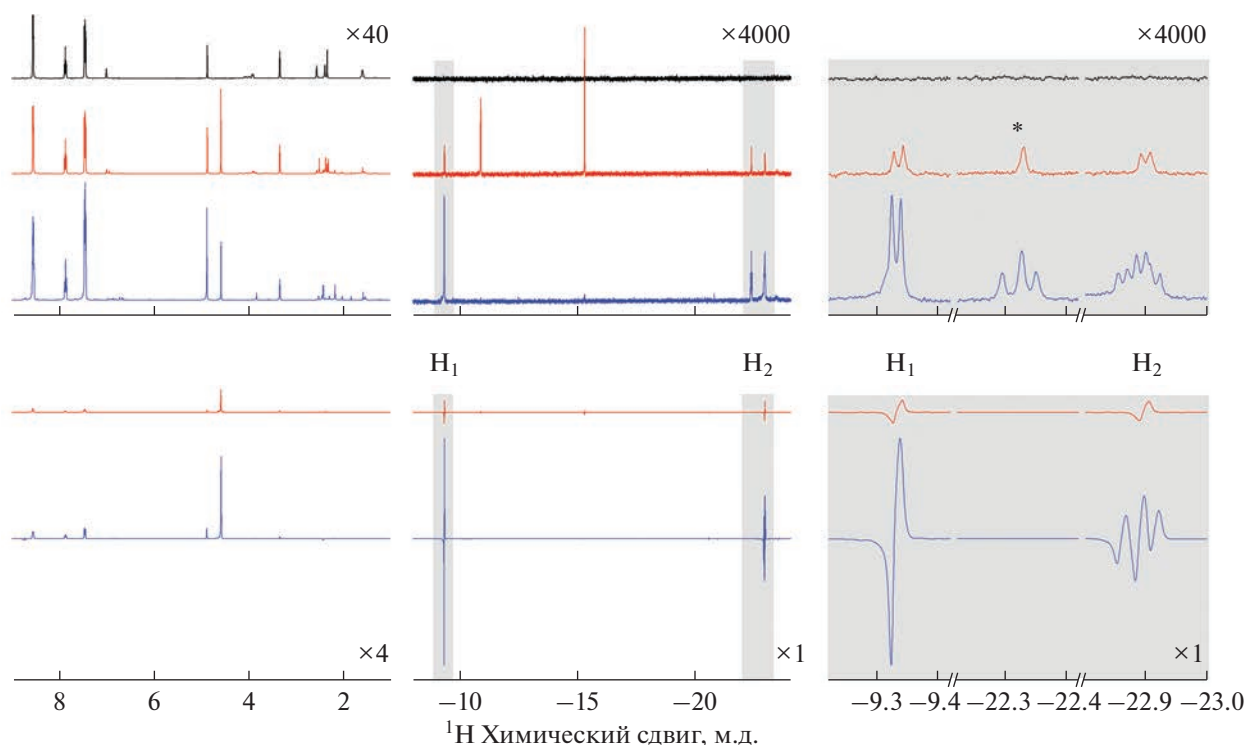


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР термически-поляризованного (сверху) и поляризованного параводородом в сильном магнитном поле (снизу) комплекса $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{H}_2)(\text{Py})_2(\text{CN})$. Термические спектры (сверху): черный спектр получен сразу после приготовления раствора 3.8 мМ $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$, 100 мМ пиридина- ^{14}N в дейтерированном метаноле до барботирования параводородом, красный спектр — после длительного взаимодействия раствора с параводородом регистрацией спектра ЯМР после задержки для релаксации гиперполяризации, а синий спектр — после добавления к раствору 100 мМ пиридина- ^{15}N . Спектры с параводород-индуцированной поляризацией (снизу) получены с использованием 45-градусного радиочастотного импульса непосредственно после барботирования растворов: красный — 3.8 мМ $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$, 100 мМ пиридина- ^{14}N в дейтерированном метаноле, синий — 3.8 мМ $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$, 100 мМ пиридина- ^{14}N и 100 мМ пиридина- ^{15}N в дейтерированном метаноле. На спектрах показаны отнесения гидридных протонов, указанных на структурной формуле на рис. 4, а звездочкой отмечен сигнал гидридных протонов в комплексе с тремя молекулами пиридина.

ЯМР ^{13}C , что свидетельствовало о переносе поляризации на соответствующие ядра (рис. 2). Большинство указанных сигналов отвечали ядрам ^{13}C пиридина. Однако в спектре ЯМР ^{13}C также присутствовал сигнал с $\delta = 149.2$ м.д., который был отнесен к ядру ^{13}C координированного цианид-аниона. Хотя данный сигнал не удалось пронаблюдать в спектре ЯМР ^{13}C при термическом равновесии, эффективный перенос поляризации с молекул параводорода позволил значительно усилить его интенсивность. Отнесение этого сигнала также косвенно подтверждается его отсутствием в спектрах аналогичного иридиевого комплекса $\text{Ir}(\text{Imes})(\text{COD})\text{Cl}$, в состав которого цианид-анион не входит [28].

Детальный анализ области спектра ^{13}C , в которой наблюдается сигнал цианогруппы цианид-аниона (рис. 2), свидетельствовал о возможном перекрытии двух сигналов в области группы пиков с $\delta = 149.6$ м.д. Полное отнесение сигналов ^{13}C удалось выполнить в результате сравнитель-

ного анализа спектров ЯМР ^{13}C , зарегистрированных с использованием широкополосной и селективной гетероядерной развязки по протонам после проведения одинаковых по условиям экспериментов SABRE в ультраслабом поле (рис. 3).

Использование селективного подавления взаимодействия с гидридными протонами привело к упрощению мультиплетной структуры сигнала цианогруппы (рис. 3б, 3в, 3д) и наблюдению мультиплетов с константами 36.5 и 4.0 Гц, соответствующих ее взаимодействию с *транс*- ($\delta = -9.33$ м.д.) и *цис*-гидридными протонами ($\delta = -22.89$ м.д.) соответственно [30]. Полную структуру данного мультиплета удалось пронаблюдать при селективном подавлении спин-спинового взаимодействия *орто*-углеродов пиридина с ароматическими протонами (рис. 3г), а использование широкополосной развязки от протонов позволило избавиться от перекрытия мультиплетов, относящихся к ядрам ^{13}C цианогруппы и пиридинового лиганда (рис. 3д).

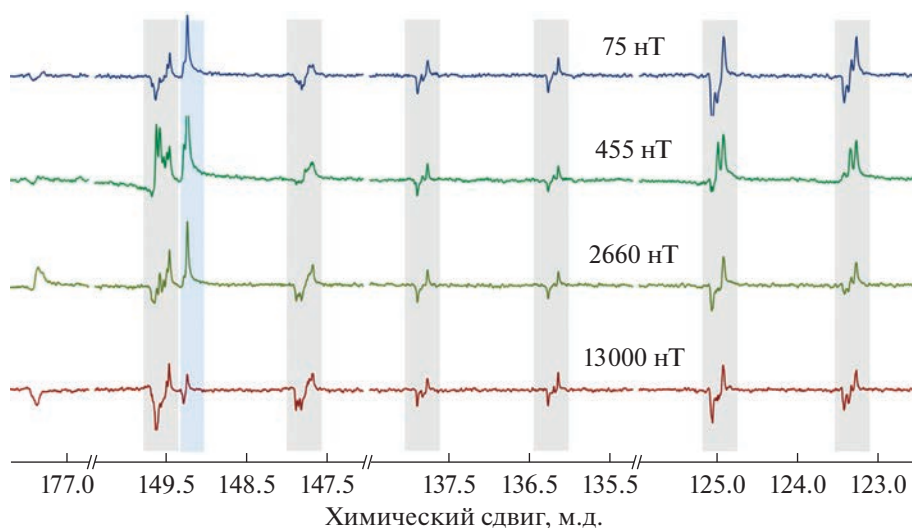


Рис. 2. Спектры ^{13}C ЯМР комплекса $\text{Ir}(\text{COD})(\text{SIMes})(\text{CN})$ (3.8 mM) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (100 mM), зарегистрированные методом быстрого переключения поля при проведении эксперимента SABRE в ультраслабых магнитных полях, создаваемых системой катушек внутри магнитного экрана, расположенного над сверхпроводящим магнитом спектрометра ЯМР. Серым цветом отмечены сигналы ядер ^{13}C свободного пиридина, имеющих большие константы расщепления на соответствующих протонах, а синим цветом – правая компонента сигнала цианогруппы цианид-аниона.

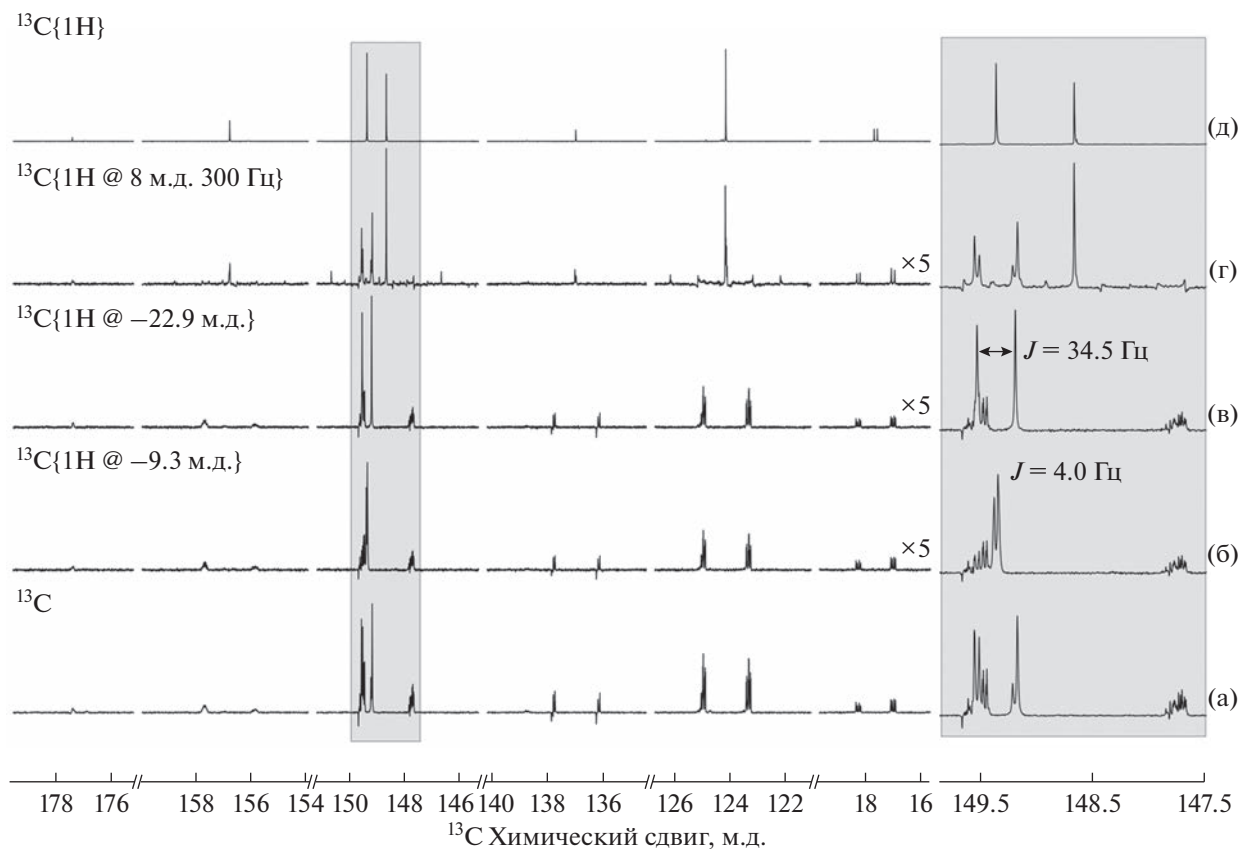


Рис. 3. Спектры ^{13}C ЯМР (100.6 МГц, 9.4 Тл, 25°C) комплекса $\text{Ir}(\text{SIMes})(\text{COD})(\text{CN})$ (3.8 mM) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (100 mM) после барботирования параводородом (95%, 5 атм) в поле 0.5 мкТл без гетероядерной развязки (а), с селективным подавлением спин-спинового взаимодействия с гидридными протонами с $\delta = -9.33$ м.д. (б) и -22.89 м.д. (в), с селективным подавлением спин-спинового взаимодействия с ароматическими протонами (г) и широкополосной гетероядерной развязкой (д). Справа показан участок спектров с сигналами поляризованной цианогруппы.

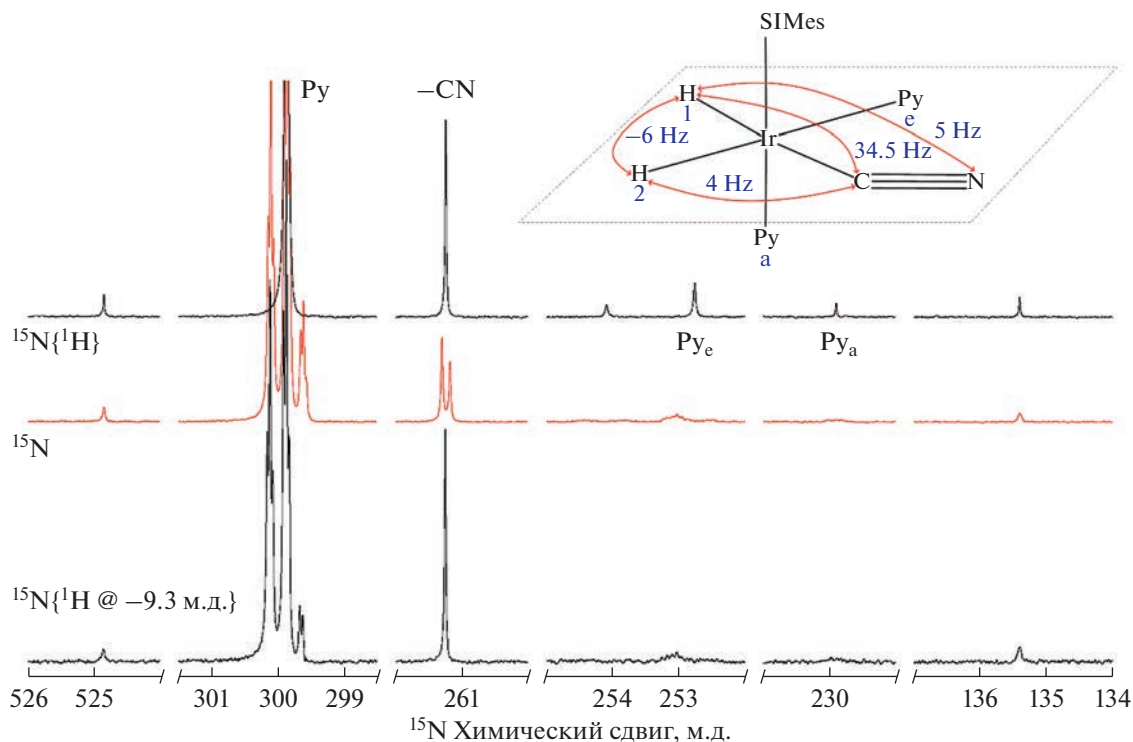


Рис. 4. Спектры ^{15}N ЯМР (40.6 МГц, 9.4 Тл, 25°C), полученные после барботирования параводородом (95%, 5 атм.) раствора комплекса $\text{Ir}(\text{SiMes})(\text{COD})(\text{CN})$ (3.8 мМ) и пиридина (100 мМ) в дейтерированном метаноле в магнитном поле 0.3 мТл в течение 30 с. Спектры получены с использованием широкополосной гетероядерной развязки (сверху), без подавления спин-спиновых взаимодействий с протонами (посередине) и с использованием селективного подавления с гидридными протонами с $\delta = -9.33$ м.д. (снизу). На вставке изображено строение активного гидридного комплекса, стабилизированного цианид-ионом и двумя молекулами пиридина в аксиальном и экваториальном положениях, по данным спектроскопии ЯМР.

Химическая неэквивалентность гидридных протонов свидетельствует о координации цианогруппы цианид-аниона в экваториальном положении гидридного комплекса. Для окончательного подтверждения его строения были получены спектры ЯМР ^{15}N при проведении эксперимента SABRE в ультраслабом магнитном поле. Несмотря на использование пиридина с природным содержанием этого изотопа, полученные спектры отличались хорошим отношением сигнал/шум (рис. 4). Исчезновение мультиплетной структуры сигнала с $\delta = -261.5$ м.д. цианогруппы (дублет с константой 5 Гц) при подавлении спин-спиновых взаимодействий с гидридными протонами с $\delta = -9.33$ м.д. однозначно свидетельствует о том, что он может быть отнесен к ядру ^{15}N цианогруппы, координированной к иону иридия атомом углерода.

Дальнейшее увеличение напряженности магнитного поля, в котором проводился перенос поляризации, за счет переноса образца из магнитного экрана в область остаточного поля спектрометра ЯМР не привело к росту соотношения сигнал/шум (рис. 5), несмотря на увеличение термической разницы заселенностей спиновых уровней, расщепленных магнитным полем. Такое “резонанс-

ное” поведение подтверждает то, что для эффективного когерентного переноса поляризации необходимо наличие антипересечения уровней в очень слабом магнитном поле [31].

Стандартным подходом к оценке эффективности переноса поляризации и коэффициента усиления сигнала является сравнение интегральных интенсивностей идентичных сигналов для поляризованного вещества и для образца с термической поляризацией. Поскольку, ввиду очень больших времен релаксации ядер ^{13}C и ^{15}N цианогруппы и малого природного содержания этих изотопов, зарегистрировать их сигнал для термически-поляризованного образца не представлялось возможным, коэффициенты усиления были определены с использованием сигналов метанола и пиридина в качестве промежуточного стандарта. Полученные значения поляризации (4.4 и 15.5%) и коэффициенты усиления для ядер ^{13}C и ^{15}N цианогруппы (5665 и -49555, различие в знаках коэффициента усиления вызвано отрицательной величиной гиромангнитного отношения для ядра ^{15}N) очень высоки, что косвенно указывает на когерентный механизм переноса спинового порядка с молекулы параводорода в интегральную по-

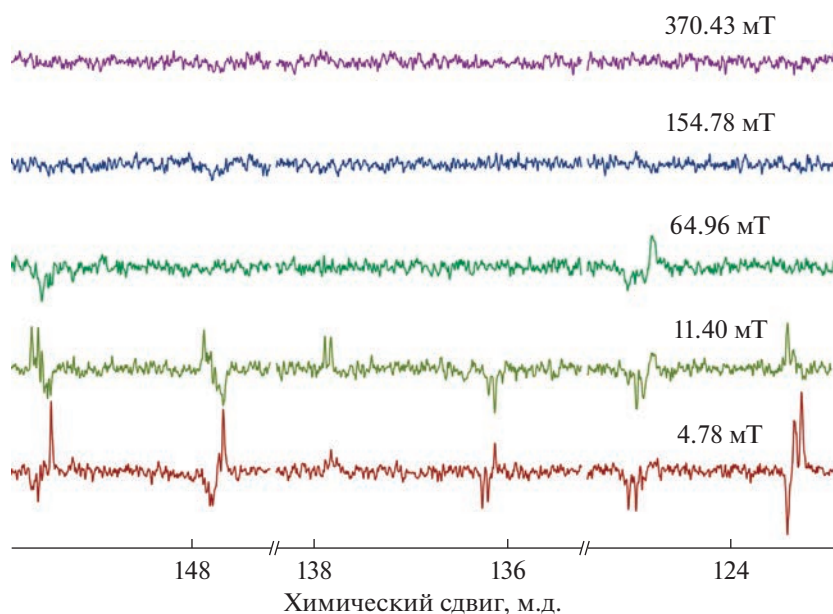


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C комплекса $\text{Ir}(\text{COD}(\text{SiMe}_3)(\text{CN}))$ (3.8 мМ) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (100 мМ) при проведении переноса поляризации с параводорода (~95% *para*- H_2) на субстраты в остаточном поле магнита спектрометра ЯМР с различной напряженностью.

поляризацию гетероядер в ультраслабом поле. В гидридном комплексе одно из экваториальных положений занято цианогруппой цианид-аниона, не содержащей магнитных ядер. По этой причине ядерный спин ^{15}N пиридина, занимающего другое экваториальное положение, образует сильносвязанную трехспиновую систему с гидридными протонами, где существует только одно антипересечение уровней, в области которого формируется максимальная эффективность переноса поляризации. Другое антипересечение находится в нулевом поле и не приводит к созданию поляризации гетероядра. Обнаруженные очень высокие коэффициенты усиления сигнала в полученном нами комплексе $\text{Ir}(\text{COD}(\text{SiMe}_3)(\text{CN}))$ открывает широкие возможности для управления спиновой динамикой системы направленным воздействием адиабатического переключения магнитного поля или радиочастотных импульсов для контролируемого переноса поляризации на гетероядра.

В заключение отметим, что перенос спиновой поляризации с молекулы параводорода на органические молекулы с использованием иридийсодержащих катализаторов в условиях SABRE позволяет надежно повысить чувствительность спектроскопии ЯМР. Хотя большинство работ в этой области посвящено изучению переноса поляризации на ядра обменивающегося лиганда (например, пиридина), присутствие координационно-связанного противоиона, такого как цианид-анион, в составе молекулярного комплекса также может привести к переносу поляризации на его ядра. В результате проведенного нами исследования комплекса

$[\text{Ir}(\text{SiMe}_3)(\text{COD})(\text{CN})]$ впервые удалось продемонстрировать переносы спинового порядка с молекул параводорода на ядра ^{13}C или ^{15}N цианид-аниона в условиях SABRE. Подбор другого аниона, способного к частичной диссоциации от металлоцентра, либо подбор условий, при которых цианид-анион способен к химическому обмену с избытком неорганического цианида в растворе, могут привести к получению гиперполяризованного цианида в условиях SABRE. Высокая реакционная способность цианидов, возможность получения на их основе органических соединений различной природы и медленная магнитная релаксация их ядер в сочетании с возможностью создания долгоживущих спиновых состояний для $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -меченных цианидов могут привести к появлению эффективных гиперполяризованных меток для магнитно-резонансной томографии.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (междисциплинарные проекты № 20-63-47107 и № 20-62-47038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atkinson K.D., Cowley M.J., Duckett S.B. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 663.
2. Terreno E., Castelli D.D., Viale A. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3019.
3. Bhattacharya P., Ross B., Bünger R. // Exp. Biol. Med. 2009. V. 234. P. 1395.
4. Carravetta M., Johannessen O.G., Levitt M.H. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 153003.
5. Ardenkjaer-Larsen J.H., Fridlund B., Gram A. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2003. V. 100. P. 10158.
6. Kaptein R., Oosterhoff L.J. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. P. 214.
7. Becker J., Bermuth J., Ebert M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 402. P. 327.
8. Frossati G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 402. P. 479.
9. Bouchiat M.A., Carver T.R., Varnum C.M. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 5. P. 373.
10. Bowers C.R., Weitekamp D.P. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2645.
11. Adams R.W., Aguilar J.A., Atkinson K.D. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 1708.
12. Eisenschmid T.C., Kirss R.U., Deutsch P.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8089.
13. Buntkowsky G., Theiss F., Lins J. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 12477.
14. Dücker E.B., Kuhn L.T., Münnemann K. et al. // J. Magn. Reson. 2012. V. 214. P. 159.
15. Wong C.M., Fekete M., Nelson-Forde R. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 4925.
16. Barskiy D.A., Knecht S., Yurkovskaya A.V. et al. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2019. V. 114. P. 33.
17. Rayner P.J., Duckett S.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 6742.
18. Garaeva V.V., Spiridonov K.A., Nikovskii I. A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 572. <https://doi.org/10.1134/S1070328422080036>
19. Kerr W.J., Reid M., Tuttle T. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 402.
20. Shen M.-H., Ren X.-T., Pan Y.-P. et al. // Org. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 46.
21. Kiryutin A.S., Sauer G., Hadjiali S. et al. // J. Magn. Reson. 2017. V. 285. P. 26.
22. Hadjiali S., Bergmann M., Kiryutin A. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 244201.
23. Knecht S., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. et al. // J. Magn. Reson. 2018. V. 287. P. 10.
24. Knecht S., Hadjiali S., Barskiy D.A. et al. // J. Phys. Chem. 2019. V. 123. P. 16288.
25. Limbach H.-H., Ulrich S., Gründemann S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 7929.
26. Pravdivtsev A.N., Ivanov K.L., Yurkovskaya A.V. et al. // J. Magn. Reson. 2015. V. 261. P. 73.
27. Haake M., Natterer J., Bargon J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 8688.
28. Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Zimmermann H. et al. // Magn. Reson. Chem. 2018. V. 56. P. 651.
29. Zhukov I.V., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 12396.
30. Carlton L., Belciug M.-P. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 378. P. 469.
31. Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Ivanov K.L. // Chem. Phys. Chem. 2021. V. 22. P. 1470.

УДК 546.302:546.722

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТЕТРАЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)-ЛИТИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2023 г. Д. С. Ямбулатов¹, Ю. К. Воронина¹, С. А. Николаевский¹, *,
А. И. Поддельский¹, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

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

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

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 02.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

В результате многокомпонентных химических реакций с участием $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}(\text{Piv})$, $\text{K}(\text{Piv})$ (Piv = пивалат-анион) и гетероциклических N-донорных лигандов (пиридин (Py), 1,10-фенантролин (Phen)), проведенных в сухом ацетонитриле в инертной атмосфере, синтезированы новые гетерометаллические тетраядерные комплексы $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (I) и $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Phen})_2]$ (II), в которых все карбоксилатные анионы выступают в роли мостиковых лигандов. Молекулярная и кристаллическая структура соединений установлена методом PCA (CCDC № 2220576 (I), 2220577 (II · 2CH₃CN)). В исследованных комплексах атомы железа(II) находятся в искаженном октаэдрическом лигандном окружении.

Ключевые слова: пивалат, тетраядерный комплекс, железо(II), литий, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600539, **EDN:** SADTEI

Гетерометаллические координационные и металлоорганические соединения, содержащие атомы железа и лития в одной молекуле, становятся популярными объектами исследования. Они характеризуются богатой структурной химией [1–4] и перспективными функциональными свойствами [5–8], которыми в некоторой степени можно управлять путем варьирования пространственных и электронных характеристик мостиковых лигандов, а также переключением степеней окисления иона железа. Из наиболее нестандартных областей потенциального применения Fe-Li-соединений следует выделить их использование в качестве металлирующих агентов, способных селективно отщеплять протоны в частично замещенных фтораренах [9]. Значительно чаще Fe-Li-соединения исследуются в качестве перспективных прекурсоров при создании катодов для Li-ионных батарей [10], структурных аналогов неорганических перовскитов [11] или фрустрированных магнитных фаз [12].

Карбоксилатные лиганды являются удобной полифункциональной платформой для создания и исследования новых полиядерных архитектур [13–25], в том числе построенных за счет связывания RCOO-групп с катионами железа и лития [26–29]. Несмотря на то что полиядерные гетеро-

металлические карбоксилаты, содержащие атомы s- и d-металлов, изучаются достаточно интенсивно [30–37], нам удалось найти в Кембриджском банке структурных данных (версия 5.43 с обновлением в марте 2022 г.) лишь 19 комплексов, структурно охарактеризованных Fe-Li-карбоксилатов. При этом основной проблемой для химиков-синтетиков, работающих в этой области, является склонность ионов железа(II) к окислительному гидролизу [38], приводящему к формированию сложных оксидов и гидроксидов [26, 39, 40].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию строения гетерометаллических Fe(II)-Li(I)-пивалатных комплексов с тетраядерным $\{\text{Fe}_2\text{Li}_2\}$ -металлоостовом, стабилизированным координацией нейтральных N-донорных лигандов (пиридина (Py) и 1,10-фенантролина (Phen)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и выделение целевых продуктов проводили в инертной среде с использованием стандартной техники Шленка. Ацетонитрил (х. ч., Химмед) сушили над оксидом фосфора(V), хранили над активированными молекулярными ситами (4 Å), отбирали конденсацией непосредственно перед

синтезом. Пивалаты лития и калия получали по известным методикам [41, 42]. Перед введением в реакцию с сульфатом железа(II) пивалат калия нагревали при 140°C на масляной бане в течение суток в динамическом вакууме. Пивалат железа(II) $[\text{Fe}(\text{Piv})_2]_n$ получали по обменной реакции из $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и KPiv в дегазированном этиловом спирте без доступа воздуха перемешиванием в течение 3 сут при комнатной температуре; образующийся осадок сульфата калия отфильтровывали после замены растворителя на ацетонитрил и добавления избытка пиридина или эквимольного количества 1,10-фенантролина для формирования растворимых комплексов железа предполагаемого состава $[\text{Fe}_2(\text{Piv})_4(\text{Py})_2]$ или $[\text{Fe}(\text{Piv})_2(\text{Phen})]$ [43]. Коммерчески доступные гидроксид лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ацетат калия (х. ч., Русхим), $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, пиридин (х. ч., Химмед), HPiv (х. ч., Alfa Aesar), Phen (х. ч., Aldrich) использовали без предварительной очистки.

ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне 400–4000 см^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на автоматическом C, H, N, S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor).

Синтез $[\text{Fe}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_4]$ (I). В стеклянную ампулу помещали навеску пивалата лития (0.108 г, 1.0 ммоль), дегазировали в динамическом вакууме в течение 10 мин. К приготовленному *in situ* из $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.254 г, 1.0 ммоль) и KPiv (0.280 г, 2.0 ммоль) пивалату железа(II) сконденсировали 10 мл ацетонитрила и добавили избыток пиридина (1 мл, 12.5 ммоль). Реакционную смесь отфильтровывали от сульфата калия, фильтрат желтого цвета приливали к пивалату лития. Ампулу запаивали и нагревали на масляной бане при температуре 110°C в течение 8 ч до полного растворения пивалата лития и образования прозрачного раствора желтого цвета. Дальнейшее охлаждение реакционной смеси и выдержка при –18°C в течение 24 ч привели к образованию желтых кристаллов. Выход 0.382 г (73%).

Найдено, %: C, 57.22; H, 7.01; N, 5.28.

Для $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Li}_2\text{Fe}_2$

вычислено, %: C, 57.26; H, 7.11; N, 5.34.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 2958 см^{-1} , 2915 см^{-1} , 2864 см^{-1} , 1579 см^{-1} , 1557 см^{-1} , 1481 см^{-1} , 1444 см^{-1} , 1409 см^{-1} , 1359 см^{-1} , 1224 см^{-1} , 1152 см^{-1} , 1071 см^{-1} , 1033 см^{-1} , 1005 см^{-1} , 939 см^{-1} , 898 см^{-1} , 791 см^{-1} , 754 см^{-1} , 701 см^{-1} , 603 см^{-1} , 559 см^{-1} , 409 см^{-1} .

Синтез $[\text{Fe}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Phen})_2] \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ (II) $\cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$. В стеклянную ампулу помещали навеску пивалата лития (0.108 г, 1.0 ммоль), дегазировали в динамическом вакууме в течение 10 мин.

К приготовленному *in situ* из $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.254 г, 1.0 ммоль) и KPiv (0.280 г, 2.0 ммоль) пивалату железа(II) сконденсировали 10 мл ацетонитрила и добавляли Phen. Реакционную смесь рыжего цвета отфильтровывали от сульфата калия, фильтрат приливали к пивалату лития. Ампулу запаивали, нагревали на масляной бане при температуре 110°C в течение 10 ч, дальнейшее охлаждение до комнатной температуры приводило к образованию кристаллов зеленого цвета. Выход 0.493 г (84%).

Найдено, %: C, 59.21; H, 6.34; N, 7.09.

Для $\text{C}_{58}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Li}_2\text{Fe}_2$

вычислено, %: C, 59.30; H, 6.52; N, 7.15.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3062 см^{-1} , 2958 см^{-1} , 2918 см^{-1} , 2867 см^{-1} , 2253 см^{-1} , 1576 см^{-1} о.с., 1481 см^{-1} , 1406 см^{-1} , 1359 см^{-1} , 1224 см^{-1} , 1146 см^{-1} , 1096 см^{-1} , 1030 см^{-1} , 933 см^{-1} , 892 см^{-1} , 845 см^{-1} , 795 см^{-1} , 723 см^{-1} , 600 см^{-1} , 556 см^{-1} , 434 см^{-1} о.с., 421 см^{-1} о.с., 403 см^{-1} .

РСА монокристаллов изученных соединений проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (графитовый монохроматор; MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; ω - и ϕ -сканирование) при температуре 100 К. Выполнен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [44]. Структуры расшифрованы и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2018/3 [45] с использованием OLEX2 [46]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров структур I, II $\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2220576, 2220577 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиядерные комплексы $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (I) и $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Phen})_2]$ (II) получены по реакции соответствующих пивалатных комплексов железа(II) с азотсодержащим основанием (Py или Phen) и пивалатом лития при температуре 110°C в течение 8–10 ч в растворе ацетонитрила (схема 1).

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$2(\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Li}_2\text{Fe}_2)$	$\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Li}_2\text{Fe}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$
M	2097.42	1174.82
Сингония, пр. группа	Triclinic, $P\bar{1}$	Triclinic, $P\bar{1}$
a , Å	12.639(2)	11.9192(5)
b , Å	14.055(2)	12.0100(6)
c , Å	17.879(3)	12.4795(5)
α , град	80.098(6)	61.385(1)
β , град	80.169(6)	79.953(2)
γ , град	67.402(6)	84.589(1)
V , Å ³	2869.4(8)	1544.07(12)
Z	1	1
μ , мм ⁻¹	0.56	0.53
Размеры кристалла, мм	$0.15 \times 0.11 \times 0.02$	$0.18 \times 0.15 \times 0.11$
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.271, 0.381	0.304, 0.381
Число измеренных отражений	17003	23836
Число независимых отражений	9830	7796
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6993	6863
R_{int}	0.052	0.036
$R_1/wR(F^2)$, ($I > 2\sigma(I)$)	0.0845/0.2385	0.0320/0.0801
$R_1/wR(F^2)$, (по всем отражениям)	0.1163/0.2598	0.0384/0.0833
Число уточняемых параметров	688	384
Остаточная электронная плотность max/min, e Å ⁻³	1.25, -1.06	0.54, -0.41

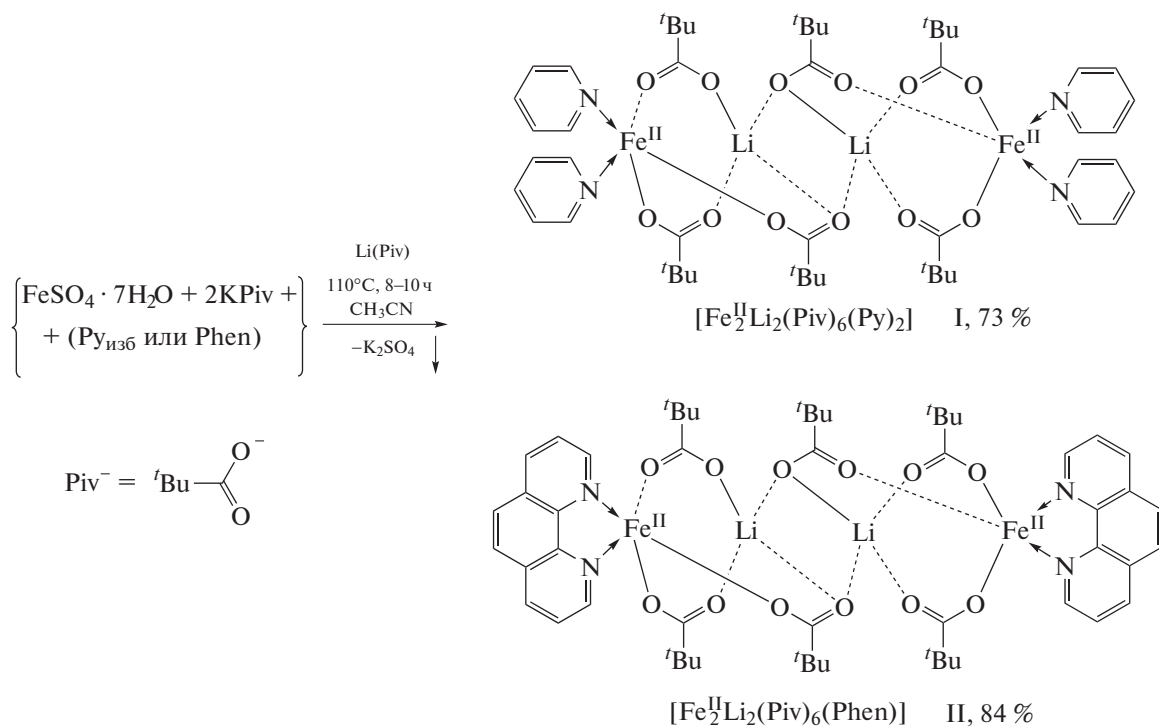


Схема 1.

Комплексы были выделены из реакционной смеси после ее охлаждения в виде желтых (I) и зеленых (II) монокристаллов. Строение соединений I и II установлено методом РСА (рис. 1). В кристалле молекулы комплексов centrosymmetric, при этом в кристаллической ячейке комплекса I содержится две кристаллографически независимые молекулы. Кристаллы соединения II содержат по две сольватные молекулы ацетонитрила на одну молекулу комплекса.

В обоих комплексах центральные атомы железа Fe(1) находятся в искаженном октаэдрическом лигандном окружении, образованном четырьмя атомами кислорода трех пивалатных лигандов и двумя атомами азота концевых донорных лигандов (два Ру или Рhen соответственно), а атомы лития Li(1) — в слабоискаженном тетраэдрическом окружении четырех атомов кислорода карбоксильных групп (рис. 2). Заметим, что в ранее описанных полиядерных Fe(III)-Li оксокарбоксилатах металлоостов формально описывается как $\{Fe_4Li_2O_2\}$. Такой металлоостов содержит три различных вида мостиковых карбоксилатов (шесть O,O' - μ^2 -, два O,O' - μ^2 - и два O,O' - μ^3 -карбоксилата) и близок к строению других известных гексаполи-

ядерных карбоксилатов типа $[M'_2M''_4(O)_2(O_2CR)_{10}L_4]$ ($M' = Fe(III), Mn(III)$; $M'' = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$) [47–49]. В отличие от упомянутых оксокарбоксилатов, металлоостов комплексов I и II описывается составом $\{Fe_2Li_2\}$ и содержит два вида пивалатных лигандов: два O,O' - μ^2 - и четыре O,O,O' - μ^3 -пивалата (в двух из них мостиковый атом кислорода связывает два атома лития и в двух других — атом железа и атом лития).

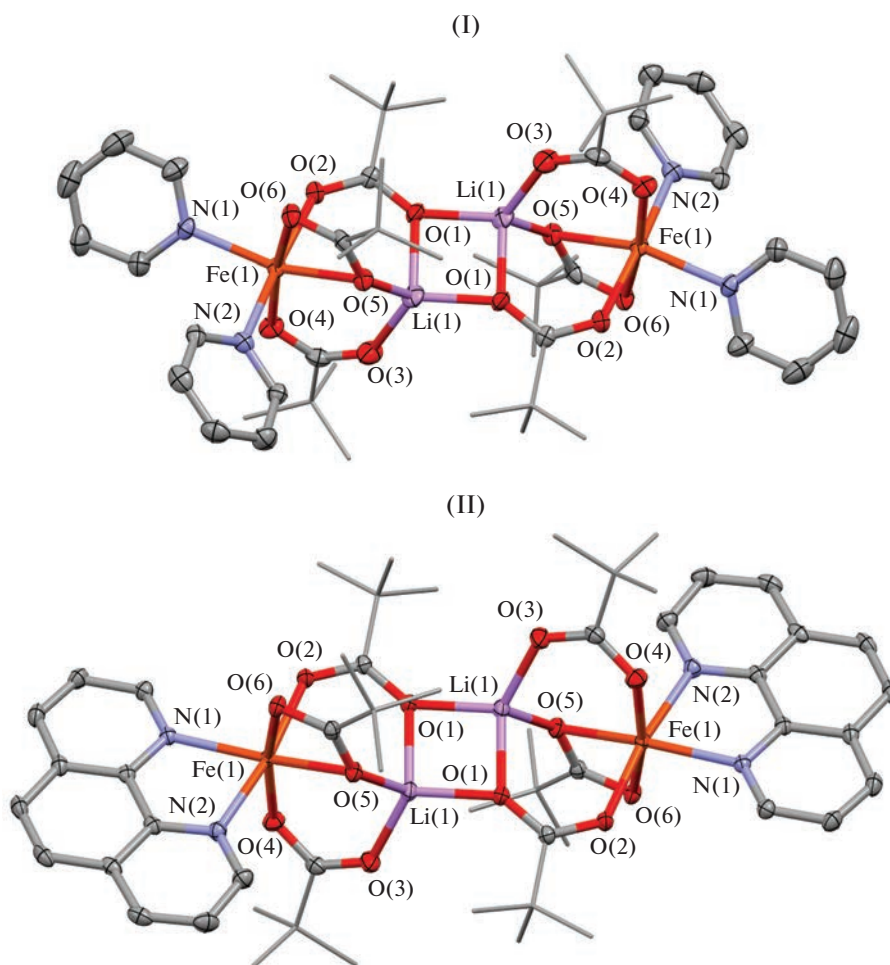


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов I и II в кристаллическом состоянии по данным РСА. Эллипсоиды 50%-ной вероятности (атомы углерода *трет*-бутильных групп показаны без эллипсоидов). Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связи (Å): Fe(1)–N(1) 2.158(5), Fe(1)–N(2) 2.161(5), Fe(1)–O(2) 2.129(4), Fe(1)–O(4) 2.027(4), Fe(1)–O(5) 2.252(4), Fe(1)–O(6) 2.178(4), Li(1)–O(1) 1.973(13), Li(1)–O(3) 1.881(11), Li(1)–O(5) 1.909(11), Li(1)–O(1') 1.914(11) (I); Fe(1)–N(1) 2.159(1), Fe(1)–N(2) 2.190(1), Fe(1)–O(2) 2.078(1), Fe(1)–O(4) 2.020(1), Fe(1)–O(5) 2.236(1), Fe(1)–O(6) 2.232(1), Li(1)–O(1) 2.024(2), Li(1)–O(3) 1.915(2), Li(1)–O(5) 1.922(2), Li(1)–O(1') 1.937(2) (II).

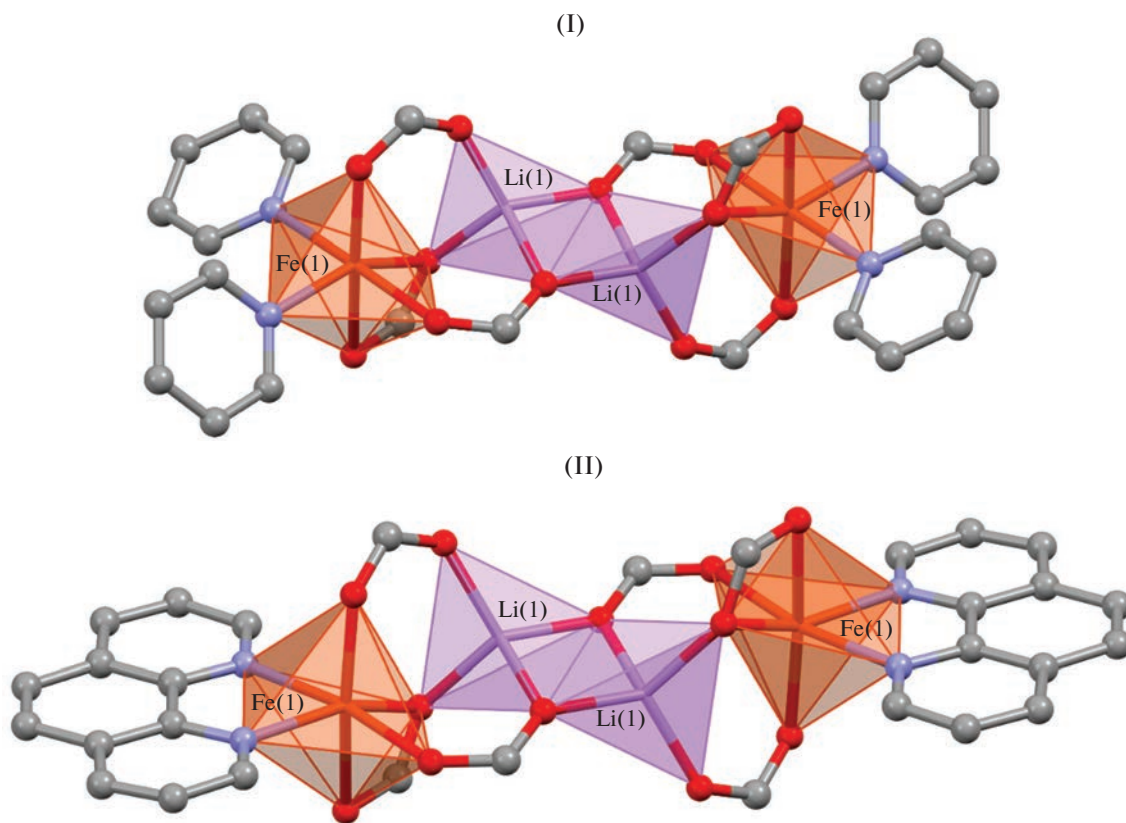


Рис. 2. Полиэдры FeO_4N_2 и LiO_4 в комплексах I и II.

Таким образом в обоих соединениях все карбоксилатные лиганды являются мостиковыми и связывают за счет атомов кислорода ионы железа Fe(1) и лития Li(1) . При этом связи $\text{Fe(1)}-\text{O(2)}$ и $\text{Fe(1)}-\text{O(4)}$ с немостиковыми атомами O (2.129(4) и 2.027(4) Å в I и 2.078(1) и 2.020(1) Å в II) несколько короче связи $\text{Fe(1)}-\text{O(5)}$ с мостиковым атомом O (2.252(4) Å в I и 2.236(1) Å в II). Эти связи $\text{Fe}-\text{O}$ в I и II длиннее, чем в родственных полиядерных железо(III)-литиевых пивалатных комплексах, например $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{Li}_2(\text{Piv})_{10}(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1.988–2.063 Å) [28], $[\text{Fe}_6^{\text{III}}\text{Li}_5(\text{tBuPO}_2)_6(\text{Piv})_8(\mu\text{-O})_2(\text{MeOH})_2]$ (1.96–2.05 Å) [1], что может быть результатом существенного уменьшения делокализации электронной плотности в карбоксилатном фрагменте $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ по сравнению с наличием обычно делокализованного карбоксилатного фрагмента OCO в соединениях с мостиковыми или полумостиковыми анионами карбоновых кислот [50–52]. С другой стороны, связи $\text{Fe}-\text{O}$ в среднем соответствуют аналогичным связям в полиядерных карбоксилатных комплексах железа(II), например в $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{L})_6]$ ($\text{L} = \mu\text{-трет-бутил-3-окси-бут-2-еноат}$) (2.04–2.22 Å) [53].

В кристалле I молекулы комплекса связаны друг с другом ван-дер-ваальсовыми и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -взаимодействиями (табл. 2). В кристалле II, помимо внутри и межмолекулярных контактов $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, между молекулами комплекса реализуются $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ - и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия (табл. 2). При этом в кристалле наблюдаются стеклинг-взаимодействия между пиридинным и фенильным циклами координированных молекул Phен соседних молекул, что приводит к формированию супрамолекулярной цепочки (рис. 3).

Таким образом, нами предложены новые эффективные методики синтеза неизвестных ранее молекулярных пивалатов с ионами железа(II) и лития в соотношении 2 : 2 (комплексы I и II) с выходом более 70%, а также установлено молекулярное и кристаллическое строение этих продуктов. Заметим, что новые комплексы железа(II) с металлоостовом $\{\text{Fe}_2\text{Li}_2\}$ дополняют серию известных архитектур с ионами кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) [54–56] и представляют интерес в качестве объектов исследования магнитных и каталитических свойств.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 2. Основные параметры внутри- и межмолекулярных взаимодействий в I и II (Cg – центроид ароматического кольца, H/C...Cg – расстояние от атома до центра цикла, C–H–π – угол между связью C–H и плоскостью цикла, Cg_I–Cg_J – расстояние между центроидами колец I и J, α – угол между плоскостями колец, Cg_I–perp – расстояние, определенное как перпендикуляр, опущенный от Cg_I на плоскость кольца J, Slippage – расстояние между Cg_I и перпендикулярной проекцией Cg_J на кольцо I)

Тип взаимодействия		Параметры			
I					
C–H...A	Элемент симметрии	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол DHA, град
C(24A)–H...O(6A)	$-x, 2 - y, 1 - z$	0.95	2.42	3.357(8)	169
C(24B)–H...O(2A)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	0.95	2.51	3.399(11)	155
II					
C–H...A	Элемент симметрии	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол DHA, град
C(5)–H...O(3)	x, y, z	0.98	2.58	3.4922(19)	155
C(1S)–H...O(6)	x, y, z	0.98	2.44	3.079(2)	123
C(17)–H...O(4)	$-x, 1 - y, 1 - z$	0.95	2.57	3.4107(18)	147
C(24)–H...N(1S)	$x, y, 1 + z$	0.95	2.59	3.241(2)	126
C–H...π	Элемент симметрии	H...Cg, Å	C...Cg, Å	C–H–Cg, град	γ, град
C(3)–H...Cg, где Cg – центроид кольца N(1)C(16)C(17)C(18)C(19)C(27)	$1 + x, y, z$	2.81	3.767(2)	166	9.36
π...π	Элемент симметрии	Cg _I –Cg _J , Å	α, град	Cg _I ⊥регр, Å	γ, град
Cg _I ...Cg _J , где кольцо <i>I</i> – N(2)C(25)C(24)C(23)C(23)C(26), кольцо <i>J</i> – C(19)C(20)C(21)C(22)C(23)C(26)C(27)	$-x, -y, 2 - z$	3.7005(10)	0.89(8)	3.3190(7)	26.2

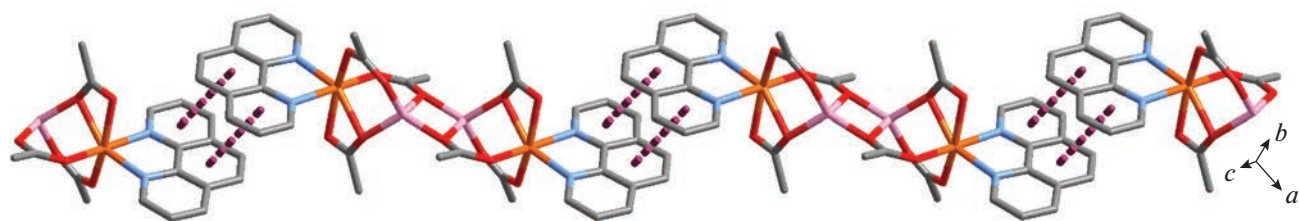


Рис. 3. Фрагмент упаковки молекул II в кристалле ($\pi\cdots\pi$ -взаимодействия показаны пунктиром; атомы H, Me-группы и сольватные молекулы не показаны).

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, элементный анализ и ИК спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00436-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khanra S., Helliwell M., Tuna F. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 6166.
2. Mund G., Vidovic D., Batchelor R.J. et al. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 4757.
3. Chen C., Fröhlich R., Kehr G., Erker G. // Organometallics. 2008. V. 27. P. 3248.
4. Cross R.J., Farrugia L.J., McArthur D.R., Peacock R.D., Taylor D.S.C. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 5698.
5. Subban C.V., Ati M., Rousse G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 3653.
6. Berben L.A., Long J.R. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 8459.
7. Scheibitz M., Li H., Schnorr J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 16319.
8. Martin L., Engelkamp H., Akutsu H. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 6219.
9. Maddock L.C.H., Kennedy A., Hevia E. // Chimia. 2020. V. 74. P. 866.
10. Yao W., Armstrong A.R., Zhou X. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 3483.
11. Clulow R., Bradford A.J., Lee S.L., Lightfoot P. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 14461.
12. Yao W., Clark L., Xia M. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 6616.
13. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron 2021. V. 206. P. 115354.
14. Адонин С.А., Новиков А.С., Федин В.П. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 2. С. 112 (Adonin S.A., Novikov A.S., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. V. 46. P. 119). <https://doi.org/10.1134/S1070328420020013>
15. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119643.
16. Сидоров А.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 581 (Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621). <https://doi.org/10.1134/S1070328416100031>
17. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1093.
18. Adonin S.A., Petrov M.D., Novikov A.S. et al. // J. Clust. Sci. 2019. V. 30. P. 857.
19. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
20. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 214. P. 115644.
21. Бондаренко М.А., Адонин С.А. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 8. С. 1339 (Bondarenko M.A., Adonin S.A. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1251). <https://doi.org/10.1134/S0022476621080114>
22. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115587.
23. Yoshinari N., Konno T. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 474. P. 214850.
24. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 624.
25. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 12829.
26. Li J.-H., Liu H., Wei L., Wang G.-M. // Solid State Sci. 2015. V. 48. P. 225.
27. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 273.
28. Луценко И.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. № 3. С. 0449 (Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Alexandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 449). <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2091-x>
29. Луценко И.А., Кискин М.А., Тугай Я.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 11. С. 704 (Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Tigai Y.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 760). <https://doi.org/10.1134/S1070328422110070>
30. Bazhina E.S., Kiskin M.A., Babeshkin K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 544. P. 121238.
31. Bazhina E.S., Kiskin M.A., Korlyukov A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 4116.
32. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 246.

33. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 893 (Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 855). <https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
34. Hursthouse M.B., Light M.E., Price D.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 472.
35. Yao R., Li Y., Chen Y et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 17360.
36. Redshaw C., Elsegood M.R.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7453.
37. Mon M., Lloret F., Ferrando-Soria J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 11167.
38. Yang F., Xing Y., Deng Z. et al. // Int. J. Chem. React. 2021. V. 19. P. 1103.
39. Li Y.-W., Zhao J.-P., Wang L.-F., Bu X.-H. // Cryst-EngComm. 2011. V. 13. P. 6002.
40. Zeng M.-H., Feng X.-L., Chen X.-M. // Dalton Trans. 2004. P. 2217.
41. Зорина-Тихонова Е.Н., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 2. С. 67 (Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75). <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
42. Kiskin M.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. P. 734.
43. Randall C.R., Shu L., Chiou Y.-M. et al. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1036.
44. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
45. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
46. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
47. Çelenligil-Çetin R., Staples R.J., Stavropoulos P. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 5838.
48. Cañada-Vilalta C., Huffman J.C., Streib W.E. et al. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 1375.
49. Li J., Zhang F., Shi Q. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2002. V. 5. P. 51.
50. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 325 (Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 626). <https://doi.org/10.1134/S1070328418100020>
51. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 357.
52. Grabowski S.J., Dubis A.T., Martynowski D. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 5815.
53. Han H., Wei Z., Barry M.C. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5644.
54. Dobrokhotova Z., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 132.
55. Sapijanik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3676.
56. Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N., Shmelev M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 294. P. 121842.

УДК 541.49:547.435.42

КОМПЛЕКСЫ ТЕРЕФТАЛАТОВ Cu(II), Co(II) И Zn(II) С ГИДРОКСИАЛКИЛАМИ

© 2023 г. Д. А. Завьялова^{1, 2}, Ю. А. Кондратенко^{1, *}, А. А. Золотарев³,
В. Л. Уголков¹, Т. А. Кочина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Впервые изучено взаимодействие терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с гидроксиалкиламины: *трис*(2-гидроксиэтил)амином, *бис*(2-гидроксиэтил)амином, *трис*(гидроксиметил)аминометаном и *бис*(2-гидроксиэтил)-амино-*трис*(гидроксиметил) метаном. Строение и свойства синтезированных комплексов были исследованы методами ИК-, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, элементным и термическим анализом. С помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа была исследована структура биядерного смешанно-лигандного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CCDC № 2224437).

Ключевые слова: металл-органические каркасные структуры, координационные полимеры, гидрометаллатраны, гидроксиалкиламины, терефталевая кислота, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X22600655, **EDN:** SALKEI

Исследования атранов — внутрикомплексных соединений гидроксиалкаламинов, широко изученных научной школой академика М.Г. Воронкова, до сих пор представляют значительный фундаментальный и практический интерес [1–3]. В ряду атранов комплексы *трис*(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) и его структурных аналогов с солями переходных металлов принято выделять в отдельный подкласс, названный М.Г. Воронковым гидрометаллатранами [2, 3]. Исследования биологической активности гидрометаллатранов позволили обнаружить в их ряду малотоксичные высокоэффективные вещества (LD_{50} 675–4000 мг/кг), обладающие как иммуностимулирующими, так и иммунодепрессивными свойствами [4, 5]. R. Kumar с соавторами показали, что комплексы пикрата серебра(I) с гидроксиалкаламины обладают высоким противомикробным действием против патогенных грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*S. marcescens*, *S. japonicum*, *S. maltophilia*) бактерий [6].

Строение гидрометаллатранов широко изучено методом рентгеноструктурного анализа. Согласно литературным данным взаимодействие гидроксиалкамина (НАА) с солью переходного металла (MX_n) может приводить к образованию катионных

моноядерных комплексов $[\text{M}(\text{НАА})_2]\text{X}_n$ [7–9], моноядерных смешанно-лигандных [10–12], или би- и полиядерных смешанно-лигандных комплексов [13–16]. ТЕА действует в большинстве случаев как три- (N,O,O') или тетраденатный (N,O,O',O") лиганд. В полиядерных комплексах гидроксиалкамин или анионы кислот являются мостиковыми лигандами. В би- и полиядерных комплексах ТЕА, действуя как линкер, теряет свои гидроксильные атомы водорода. Биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCOO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COO}^-$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{O})\text{N}^-$), в которых ТЕА депротонирован по одной ветви, получены в [14–16]. Анионы ароматических ди-, три- и тетракарбоновых кислот широко используются для синтеза металл-органических каркасных структур (МОКС), обладающих уникальными структурными и физико-химическими характеристиками [17–19]. В [20, 21] были получены Cu(II) МОКС на основе ТЕА и тетракарбоновой пиромеллитовой кислоты, которые проявили каталитическую активность в реакциях окисления циклоалканов. Дикарбоновая терефталевая кислота (H_2Tph), содержащая две карбоксильные группы в *пара*-положении, также широко используется в построении МОКС [22–24]. В [25, 26] показано,

что терефталат хрома(III) обладает уникальной мезопористой структурой с цеолитоподобной топологией.

В настоящей работе изучено взаимодействие гидроксикаламинов: ТЕА, бис(2-гидрокси-

этил)амин (DEA), *трис*(гидроксиметил)аминометана (TRIS) и бис(2-гидроксиэтил)-амино-*трис*(гидроксиметил)метана (BIS-TRIS) (схема 1, а, б, в, г соответственно) с терефталатами Cu(II), Co(II) и Zn(II) для получения МОКС (I–XII).

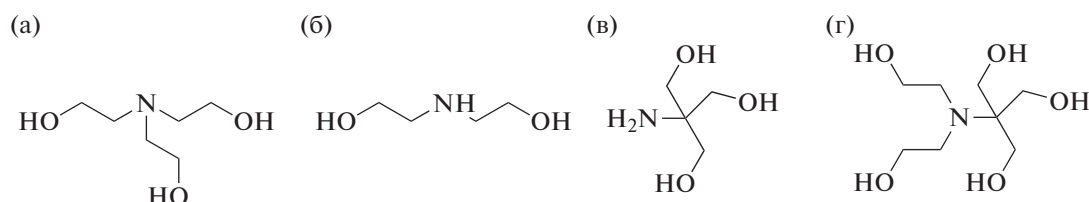


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реагенты и растворители без дополнительной очистки: неорганические соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 (АО Вектон), гидроксикаламины (Sigma-Aldrich): TEA ($\geq 98\%$), DEA ($\geq 98\%$), TRIS ($\geq 99\%$), BIS-TRIS ($\geq 98\%$) и терефталевая кислота (98%, Sigma-Aldrich).

Элементный анализ на содержание C, H, N выполняли методом сжигания образца в токе кислорода с помощью анализатора Euro EA3028-HT (EuroVector, Италия). Процентное содержание воды в образцах измеряли на кулонометрическом титраторе Фишера ПЭ-9210 (ячейка с диафрагмой) (Экросхим, РФ). Инфракрасные спектры соединений снимали в таблетках KBr на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (Инфраспек, РФ) в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Масс-спектры комплексов регистрировали на приборе micrOTOF (Bruker, США), оборудованном ионным источником типа электроспрей (ESI), в диапазоне от 100 до 1000 м/з . Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали в водных растворах комплексов в диапазоне $315\text{--}900\text{ нм}$ с использованием спектрофотометра ПЭ-5400ВИ (Экросхим, РФ) со спектральной шириной щели 4 нм при комнатной температуре, длина оптического пути: 10 мм. Термический анализ проводили на установке синхронного термического анализа STA 429 CD (Netzsch, Германия) при нагревании со скоростью 10 град/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха $50\text{ см}^3/\text{мин}$) в интервале от 40 до 600°C . Для анализа продуктов разложения использовали квадрупольный масс-спектрометр NetzschQMS 403 C, позволяющий анализировать продукты термиче-

ского разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

РСА выполнен на монокристалльном дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction XtaLabSuper Nova HyPix-3000 при 100 К. Съемка проведена с использованием микрофокусного CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54184\text{ Å}$). Структура комплекса I решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [27], интегрированной в комплексе OLEX2 [28]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [29] эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Конечные модели включают координаты и анизотропные тепловые параметры для всех неводородных атомов. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и температурными параметрами, где $U_{\text{изо}}(\text{H})$ установлено как $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ и C–H 0.99 Å для групп CH_2 , и $U_{\text{изо}}(\text{H})$ установлено как $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ и C–H 0.95 Å для групп CH ароматических колец. Позиции атомов водорода OH-групп определены из разностного синтеза и фиксировались в процессе уточнения с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ и O–H 0.85 Å . Основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента представлены в табл. 1. Кристаллическая структура комплекса I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2224437; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Синтез $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. К раствору 2.16 г (0.013 моль) терефталевой кислоты в 250 мл воды при нагревании ($T = 55\text{--}60^\circ\text{C}$) и активном перемешивании добавляли раствор 1.05 г (0.026 моль) NaOH в 40 мл воды. После полного растворения

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{10}H_{18}NO_6Cu$
<i>M</i>	311.79
Температура, <i>K</i>	100(4)
Длина волны, Å	1.54184
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7.50500(10)
<i>b</i> , Å	7.9688(2)
<i>c</i> , Å	10.88180(10)
α , град	83.9970(10)
β , град	89.4920(10)
γ , град	70.315(2)
<i>V</i> , Å ³	609.16(2)
<i>Z</i>	2
ρ , г/см ³	1.700
μ , мм ⁻¹	2.751
θ_{min} , θ_{max} , град	4.087, 68.143
Число независимых рефлексов	2198
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2080
R_{int}	0.0338
GOOF	1.042
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$	0.0301, 0.0772
Число уточняемых параметров	175
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.39, -0.55

кислоты к полученной соли прибавляли раствор 3.25 г (0.013 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды. Сразу после смешения растворов наблюдалось выпадение осадка светло-голубого цвета. Реакционную смесь нагревали в течение 1.5–2 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции осадок светло-голубого цвета отфильтровывали, многократно промывали водой и высушивали на воздухе. Выход продукта 2.66 г (89%). Содержание H_2O составило $10.9 \pm 1.5\%$.

Синтез $[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$ выполняли аналогично терефталату меди(II), используя растворы 2.17 г (0.013 моль) H_2Tph , 1.05 г (0.026 моль) NaOH и 1.78 г (0.013 моль) ZnCl_2 в воде. Продукт реакции выделяли в виде белого осадка. Выход 2.94 г (96%). Содержание H_2O составило $9.4 \pm 0.7\%$.

Синтез $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ выполняли аналогично терефталату цинка(II), используя растворы 2.23 г (0.013 моль) H_2Tph , 1.07 г (0.027 моль) NaOH и 3.91 г (0.013 моль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде. Однако только после частичного упаривания растворителя наблюдалось выпадение осадка. Продукт реакции выделяли в виде осадка розового цвета. Выход 1.94 г (65%). Содержание H_2O составило $10.0 \pm 1.2\%$.

Комплексы I–XII синтезировали взаимодействием полученных терефталатов Cu(II), Co(II), Zn(II) с TEA, DEA, TRIS и BIS-TRIS в воде при молярных соотношениях реагентов 1 : 2 (комплексы I–IIIa, IV–VIIa, VIII–XIa, XII) и 1 : 3 (комплексы IIIб, VIIб, XIб). Реакционную смесь нагревали при 65°C в течение 3 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции полученный окрашенный раствор медленно упаривали при комнатной температуре. Продукты реакции выделяли в виде порошков из маслянистых жидкостей добавлением диэтилового эфира. Кристаллы комплексов I и II получали медленным упариванием растворителя при комнатной температуре. Данные элементного анализа и выходов комплексов I–XII представлены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии были синтезированы терефталаты меди(II), кобальта(II) и цинка(II) взаимодействием терефталата натрия с неорганическими солями Cu(II), Co(II) и Zn(II). Согласно литературным данным [30–33], взаимодействие терефталевой кислоты с солями переходных металлов в воде приводит к образованию МОКС, в которых атомы металла координированы лигандами Tph и молекулами воды. Так, структура солей Cu(II), Co(II) и Zn(II) соответствует составам $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [30], $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [31, 32] и

$[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [33]. Кулонометрическое титрование показало, что содержание воды в синтезированных образцах наиболее близко к составам $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$. ИК-спектры синтезируемых солей характеризуются наличием уширенных полос валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ молекул воды с максимумами в области $3419\text{--}3172\text{ см}^{-1}$. Отсутствие полос в области $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний $\nu(\text{COOH})$, подтверждает полное депротонирование кислоты с образованием групп $\nu(\text{COO})$. Полосы в спектральной области $1574\text{--}1542$ и $1386\text{--}1373\text{ см}^{-1}$ относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп терефталат-аниона. Валентные колебания ароматического кольца (C_{Ar}) проявляются при значениях волнового числа $1672\text{--}1422\text{ см}^{-1}$.

На втором этапе было исследовано взаимодействие полученных $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$ с TEA, DEA, TRIS и BIS-TRIS в водной среде при молярном соотношении реагентов 1 : 2 или 1 : 3 (в случае комплексов с TRIS). Данные элементного анализа, выходов и предполагаемый состав полученных комплексов I–XII представлены в табл. 2. Схема синтеза комплексов I–XII показана на примере биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и моноядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{DEA})_2](\text{Tph})$ (II) (схема 2), структура которого была ранее установлена в [34]. Согласно полученным результатам, взаимодействие терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с TEA приводит к образованию биядерных комплексов общей формулы $[\text{M}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отличающихся лишь количеством молекул кристаллизационной воды. Следует ожидать, что взаимодействие с лигандом BIS-TRIS также приводит к образованию биядерных комплексов, которые по строению подобны комплексам пиромеллитатов кобальта(II) и никеля(II) с BIS-TRIS $[\text{Co}_2(\text{BIS-TRIS})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}_2(\text{BIS-TRIS})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19]. В данных комплексах каждый атом металла координирован пятью атомами азота и кислорода BIS-TRIS и одним атомом кислорода аниона карбоновой кислоты. При этом в случае лигандов DEA и TRIS образуются моноядерные комплексы, соответствующие формуле $[\text{M}(\text{HAA})_2](\text{Tph})$. Элементный анализ показал, что взаимодействие солей с лигандом TRIS при молярном соотношении 1 : 2 и 1 : 3 приводит к образованию комплексов одинакового состава.

Таблица 2. Состав и данные элементного анализа для комплексов I–XII

Соединение	М	НАА	M(Трп) : НАА	Брутто- и химическая формула	Выход, %	w(H ₂ O), %	Найдено Вычислено (%)		
							C	H	N
I	Cu	TEA	1 : 2	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O ₁₁ Cu ₂ [Cu ₂ (TEA) ₂ (Трп)] _n · H ₂ O	65	3.2 ± 0.4	<u>40.04</u> 39.54	<u>5.96</u> 5.97	<u>5.05</u> 4.61
II		DEA	1 : 2	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₈ Cu [Cu(DEA) ₂ (Трп)]	59	0.8 ± 0.2	<u>44.23</u> 43.88	<u>6.33</u> 5.98	<u>6.75</u> 6.40
IIIa		TRIS	1 : 2	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₁₁ Cu [Cu(TRIS) ₂ (Трп)] · H ₂ O	63	3.3 ± 0.5	<u>39.88</u> 39.38	<u>6.20</u> 5.78	<u>6.32</u> 5.74
IIIб		TRIS	1 : 3		55	3.8 ± 0.7	<u>39.67</u> 39.38	<u>6.16</u> 5.78	<u>6.20</u> 5.74
IV	Co	BIS-TRIS	1 : 2	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₁₅ Co ₂ [Cu ₂ (BIS-TRIS) ₂ (Трп)] · H ₂ O	71	2.6 ± 0.4	<u>39.84</u> 39.61	<u>6.31</u> 6.09	<u>4.18</u> 3.85
V		TEA	1 : 2	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O ₁₁ Co ₂ [Co ₂ (TEA) ₂ (Трп)] · H ₂ O	59	2.9 ± 0.5	<u>40.58</u> 40.15	<u>6.33</u> 6.06	<u>4.59</u> 4.68
VI		DEA	1 : 2	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₉ Co [Co(DEA) ₂ (Трп)] · H ₂ O	61	3.8 ± 0.2	<u>42.82</u> 42.58	<u>6.75</u> 6.25	<u>6.55</u> 6.21
VIIa		TRIS	1 : 2	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₁₂ Co [Co(TRIS) ₂ (Трп)] · 2H ₂ O	64	3.4 ± 0.4	<u>37.92</u> 38.33	<u>6.33</u> 6.03	<u>5.30</u> 5.59
VIIб	Zn	TRIS	1 : 3		57	3.7 ± 0.3	<u>38.46</u> 38.33	<u>6.47</u> 6.03	<u>5.63</u> 5.59
VIII		BIS-TRIS	1 : 2	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₁₅ Co ₂ [Co ₂ (BIS-TRIS) ₂ (Трп)] · H ₂ O	70	2.4 ± 0.6	<u>40.43</u> 40.12	<u>6.45</u> 6.17	<u>4.13</u> 3.90
IX		TEA	1 : 2	C ₂₀ H ₄₂ N ₂ O ₁₄ Zn ₂ [Zn ₂ (TEA) ₂ (Трп)] · 4H ₂ O	53	10.8 ± 0.3	<u>36.59</u> 36.11	<u>6.29</u> 6.36	<u>4.26</u> 4.21
X	Zn	DEA	1 : 2	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₈ Zn [Zn(DEA) ₂ (Трп)]	63	0.6 ± 0.4	<u>43.92</u> 43.70	<u>5.97</u> 5.96	<u>6.49</u> 6.37
XIa		TRIS	1 : 2	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₁₂ Zn [Zn(TRIS) ₂ (Трп)] · 2H ₂ O	59	3.6 ± 0.5	<u>37.72</u> 37.84	<u>6.37</u> 5.96	<u>5.81</u> 5.52
XIб		TRIS	1 : 3		62	3.9 ± 0.4	<u>37.63</u> 37.84	<u>6.25</u> 5.96	<u>5.64</u> 5.52
XII		BIS-TRIS	1 : 2	C ₂₄ H ₄₆ N ₂ O ₁₆ Zn ₂ [Zn ₂ (BIS-TRIS) ₂ (Трп)] · 2H ₂ O	57	5.0 ± 0.7	<u>38.64</u> 38.47	<u>6.41</u> 6.19	<u>4.06</u> 3.74

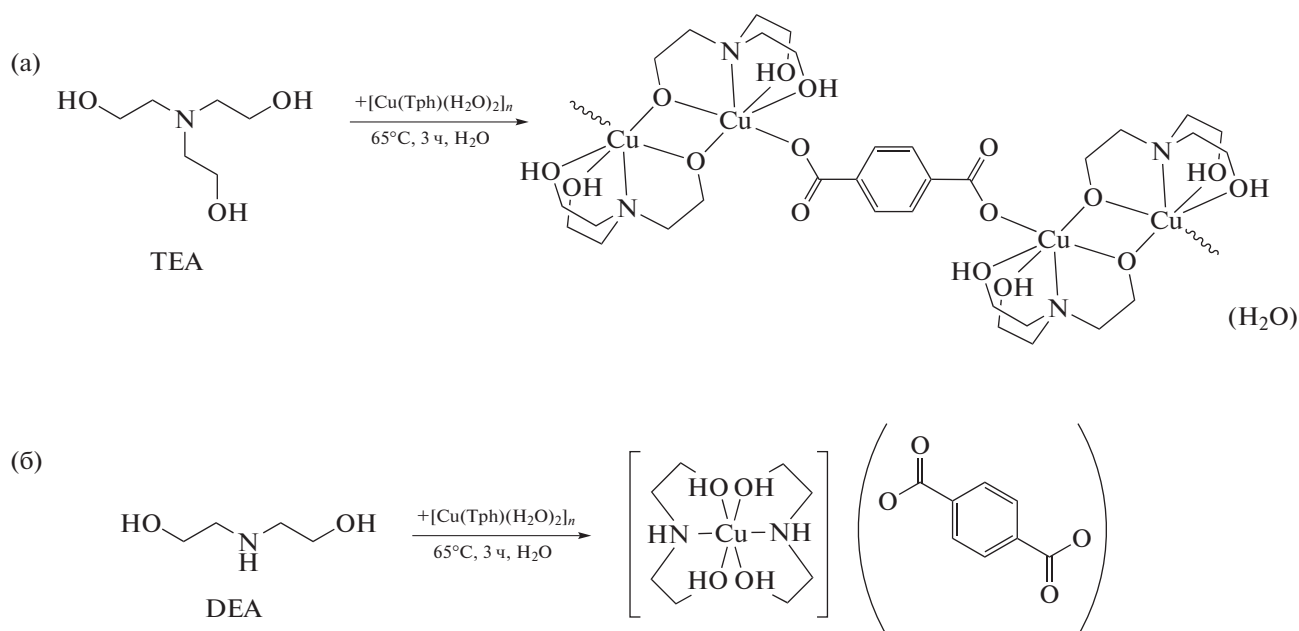


Схема 2.

ИК-спектры комплексов I–XII характеризуются наличием уширенных полос в области 3435–3321 см^{–1}, которые относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ групп DEA и TRIS лигандов, а также к колебаниям $\nu(\text{OH})$ групп гидроксиалкиламинов и молекул воды. Полосы при значениях волнового числа 2977–2828 см^{–1} связаны с валентными колебаниями $\nu(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{CH})$ групп гидроксиалкиламинов и терефталат лигандов. Асимметричные и симметричные валентные колебания $\nu(\text{COO}^-)$ групп терефталат аниона проявляются в диапазонах 1581–1557 и 1402–1375 см^{–1} соответственно. Валентные колебания ароматического кольца проявляются в области 1641–1422 см^{–1}. Данные ИК-спектроскопии комплексов I–XII представлены в табл. 3.

Переход от терефталатов меди(II), кобальта(II) и цинка к комплексам I–XII приводит к тому, что во всех масс-спектрах (электроспрей) конечных продуктов I–XII появляются новые пики, характерные для гидроксиалкиламинов: $[\text{TEA} + \text{H}]^+$ (m/z 150.11), $[\text{DEA} + \text{H}]^+$ (m/z 106.09), $[\text{TRIS} + \text{H}]^+$ (m/z 122.08) и $[\text{BIS-TRIS} + \text{H}]^+$ (m/z 210.13). Кроме того, присутствует ряд индивидуальных пиков, соответствующих фрагментам следующих ионов: $[\text{M}(\text{HAA})]^+$, $[\text{M}(\text{HAA}) + \text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{M}(\text{HAA})_2]^+$, $[\text{M}(\text{HAA})_2 + \text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{M}(\text{Trp})(\text{HAA}) + \text{H}]^+$ и др., где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{HAA} = \text{TEA}, \text{DEA}, \text{TRIS}$ и BIS-TRIS . Это подтверждает, что взаимодействие приводит к образованию новых координационных соединений, содержащих в качестве лигандов TEA, DEA, TRIS или BIS-TRIS.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов I–XII в сравнении с исходными терефталатами биогенных металлов представлены на рис. 1. ЭСП всех комплексов I–XII существенно отличаются от исходных, что свидетельствует об изменении координации атома металла после взаимодействия с гидроксиалкиламинами. В исследуемом интервале длин волн все комплексы характеризуются интенсивными полосами поглощения с максимумом в области 320–340 нм, связанные с внутрилигандным переносом заряда лиганда Trp. Уширенные малоинтенсивные полосы после 600 нм в ЭСП комплексов меди(II) I–IV связаны с $d-d$ -переходами Cu(II), которые характерны для октаэдрической геометрии. Проявление данных максимумов является результатом перехода ${}^2E \rightarrow {}^2B_1$. Тогда как комплексы с тригонально-бипирамидной координацией показывают максимумы в области от 800 нм [35]. В ЭСП комплексов Co(II) V–VIII также наблюдаются уширенные полосы в видимой области (520–580 нм), связанные с $d-d$ -переходом металла (${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{P})$). Характер спектров поглощения комплексов V–VIII типичен для высокоспиновых соединений кобальта(II) в октаэдрической координации [36]. Поскольку атом цинка(II) имеет электронную конфигурацию d^{10} , в ЭСП комплексов IX–XII в видимой области не наблюдается полос, соответствующих $d-d$ -переходам [37, 38].

На основании полученного массива экспериментальных данных (элементный состав, ИК, ЭСП) в совокупности с литературными данными

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии комплексов I–XII

Комплекс	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
I	3435	2977, 2953, 2902, 2869	1472, 1452	1571	1381
II	3399	2963, 2886, 2832	1487, 1422	1569	1376
IIIa	3321	2947, 2919, 2875	1610, 1462	1560	1380
IIIб	3350	2947, 2919, 2847	1610, 1462	1560	1380
IV	3370	2928, 2883, 2836	1475, 1446	1581	1383
V	3368	2932, 2897, 2832	1485, 1457	1574	1402
VI	3341	2940, 2828	1641, 1472, 1449	1565	1379
VIIa	3340	2944, 2921, 2882	1610, 1456, 1437	1557	1379
VIIб	3370	2937, 2881, 2831	1610, 1462	1561	1382
VIII	3370	2928, 2883, 2836	1475, 1446	1581	1383
IX	3364	2969, 2932, 2897, 2830	1485, 1451	1563	1384
X	3341	2932, 2844	1641, 1468, 1448	1561	1376
XIa	3348	2945, 2919, 2844	1610, 1461	1562	1380
XIб	3349	2943, 2920, 2851	1610, 1482	1560	1381
XII	3350	2964, 2925, 2886	1461, 1442	1562	1375

о строении комплексов гидроксиалкиламинов [7–16, 19, 34] был предложен предполагаемый состав комплексов I–XII (табл. 2).

Структура комплекса I, синтезированного взаимодействием ТЕА с $[\text{Cu}(\text{Trh})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, была исследована методом рентгеноструктурного анализа. Строение комплекса соответствует структуре координационного полимера (рис. 2). Каждый атом меди(II) гексакоординирован атомом азота и тремя атомами кислорода от одного лиганда ТЕА, атомом кислорода депротонированной ветви второго лиганда ТЕА и атомом кислорода группы COO^- лиганда Trh. Два депротонированных атома кислорода от двух лигандов ТЕА выступают мостиковыми лигандами, связывая два атома меди с

образованием цикла —Cu—O—Cu—O— . Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляет 2.9043(3) Å. Лиганды Trh выступают линкерами, которые связывают фрагменты $\{\text{Cu}_2(\text{TEA})_2\}$ в бесконечные цепи, выстроенные вдоль оси *c* (рис. 3). Молекулы воды дополнительно стабилизируют кристаллическую структуру комплекса, образуя водородные связи с гидроксильными группами ТЕА из соседних полимерных цепей (табл. 4).

Следует отметить, что комплекс с аналогичной структурой был получен в [39] в результате взаимодействия водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, ТЕА, NaOH с терефталевой кислотой в водном растворе NaOH. Таким образом, вне зависимости от способа синтеза образование биядерного по-

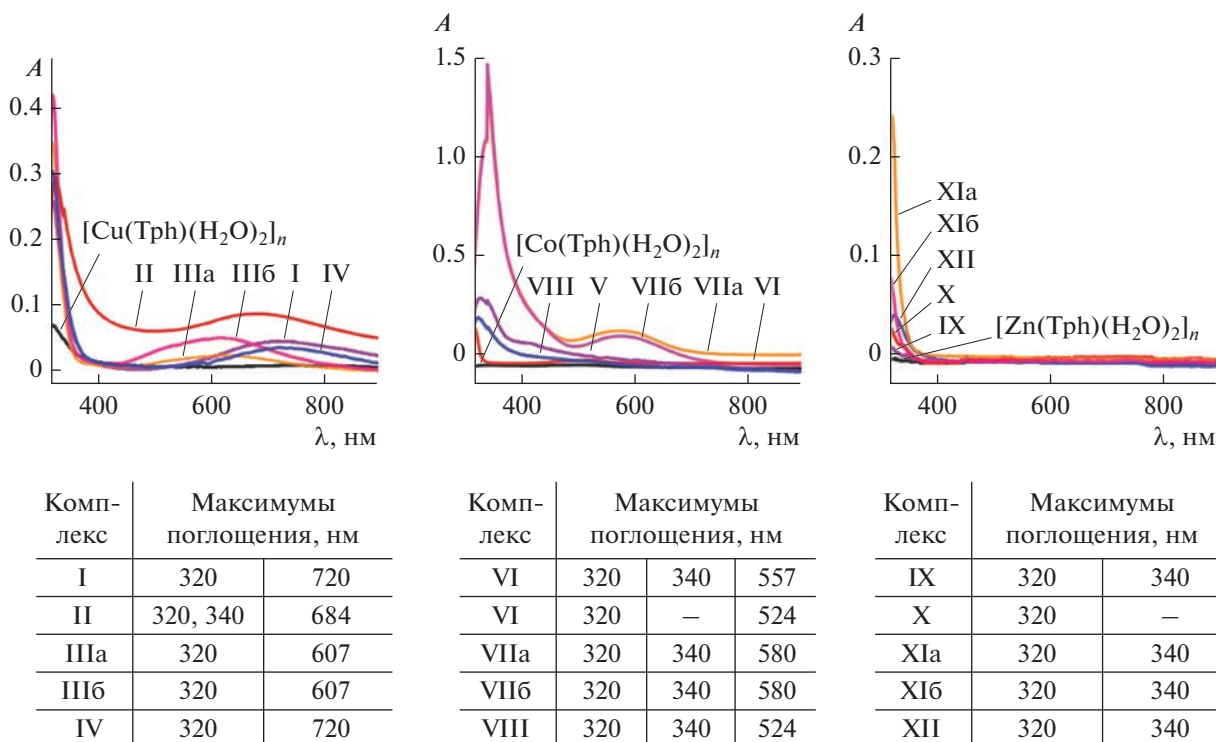


Рис. 1. ЭСП исходных $[M(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_m]_n$ ($M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, m = 1, 2$) и комплексов I–XII.

лимерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ наиболее вероятно.

Термические свойства некоторых синтезированных комплексов были исследованы в интервале температур 40–700°C. Начало термической деструкции всех исследуемых соединений наступает до 210°C. Среди них наиболее термически устойчивыми оказались комплексы с лигандом BIS-TRIS (IV, VIII, XII). Аналогичная тенденция наблюдалась и для комплексов пиромеллитатов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с гидроксикалами [19]. Характер термической деструкции исследуе-

мых соединений типичен для комплексов гидроксикаламинов [9, 14, 40]. Перед началом термической деструкции комплексы с TEA, DEA и BIS-TRIS претерпевают процесс плавления, на кривой ДСК проявляется небольшой эндотермический эффект в интервале температур 125–165°C. Исключением являются комплексы с TRIS, которые начинают активно терять массу без плавления. На кривых термогравиметрического анализа можно выделить несколько стадий потери массы, сопровождающихся небольшими экзо- или эндотермическими эффектами в обла-

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в комплексе I

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град
	D–H	H...A	D...A	
O(5)–H...O(3)	0.80	2.04	2.819(2)	166(3)
O(5)–H...O(4)	0.82	2.11	2.886(2)	159(3)
O(6)–H...O(5)	0.83	1.86	2.680(2)	172(3)
O(3)–H...O(7)	0.83	1.78	2.601(2)	170(3)

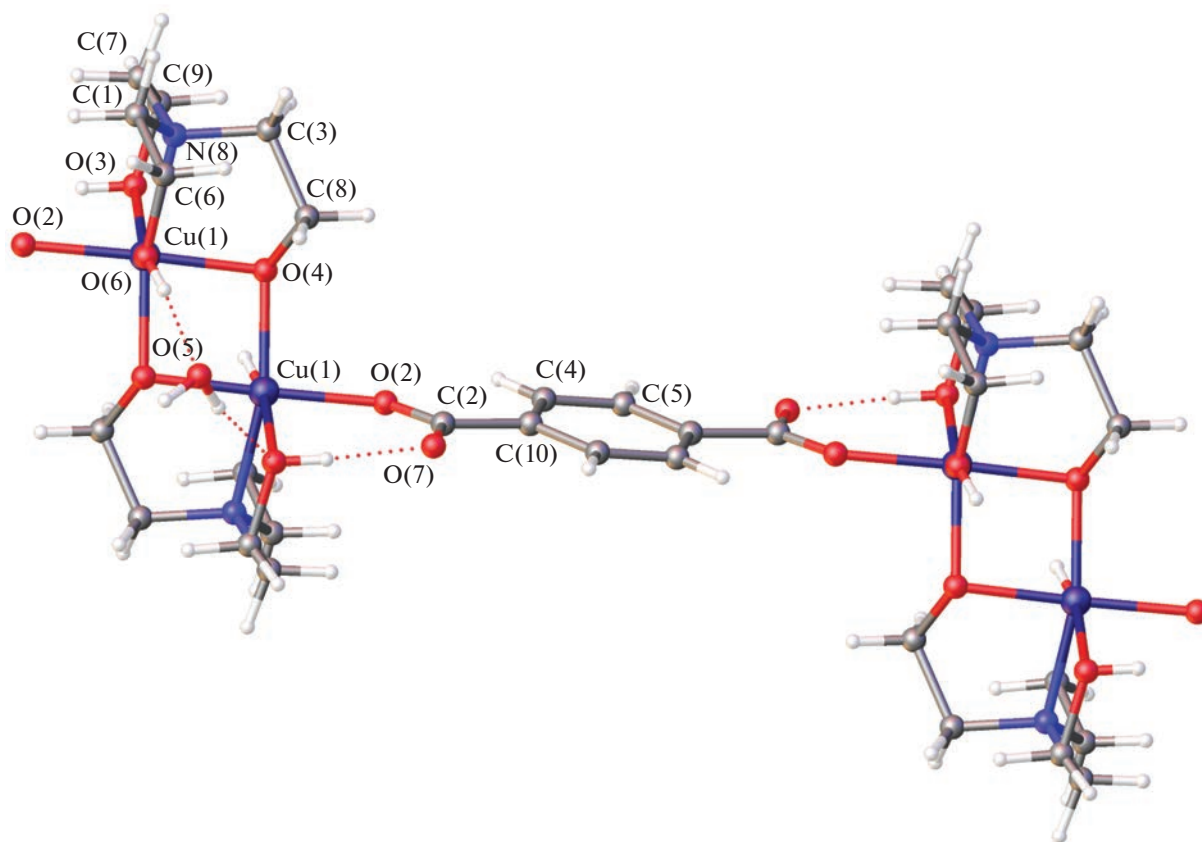


Рис. 2. Молекулярная структура биядерного комплекса I.

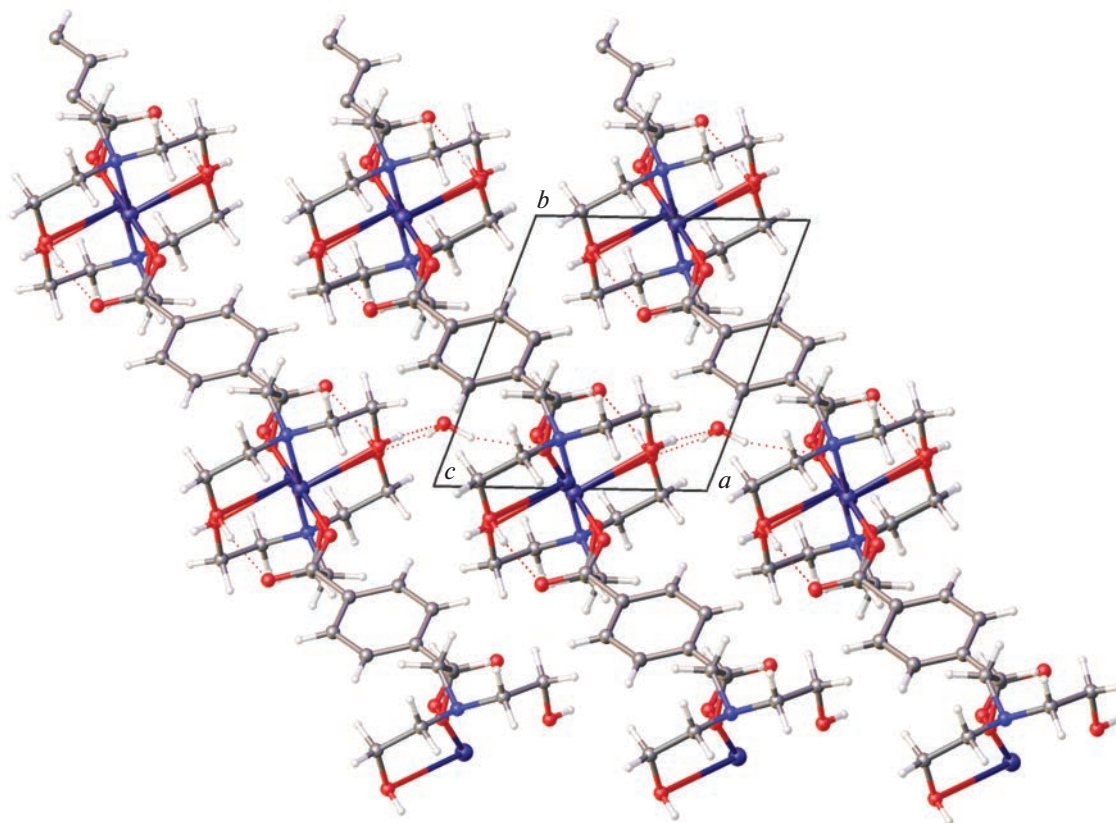


Рис. 3. Фрагмент упаковки в кристалле I.

сти 190–303°C на первой стадии и сильными экзотермическими эффектами на заключительной стадии в интервале температур 336–565°C, соответствующие процессу горения органических фрагментов.

Таким образом, впервые было исследовано взаимодействие терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с полидентатными N,O-донорными лигандами: TEA, DEA, TRIS и BIS-TRIS. Показано, что взаимодействие с гидроксикалами может приводить к образованию биядерных комплексов полимерного строения или катионных моноядерных комплексов в зависимости от исходного гидроксикаламина. Вне зависимости от строения начало термической деструкции комплексов с гидроксикалами наступает до 210°C. Синтезированный полимерный комплекс $[Cu_2(TEA)_2(Ph)]_n \cdot H_2O$ относится к металл-органическим каркасным структурам и образуется в результате диссоциации двух TEA лигандов по одной гидроксипропиловой ветви, которая выступает мостиковым лигандом.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ресурсные центры СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”, “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Методы анализа состава вещества” за использование оборудования для исследования состава и строения синтезированных соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков, М.Г., Барышник В.П. // Вест. РАН. 2010. Т. 80. № 11. С. 985 (Voronkov M.G., Baryshnik V.P. // Her. Russ. Acad. Sci. 2010. V. 80. № 6. P. 514).
2. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. // Журн. общ. хим. 2021. Т. 91. № 12. С. 1807 (Kondratenko Yu.A., Kochina T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2331). <https://doi.org/10.1134/S107036322112001X>
3. Adamovich S.N. // Appl. Organometal Chem. 2019. V. 33. e4940
4. Адамович С.Н., Оборина Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 9. С. 1723 (Adamovich S.N., Oborina E.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 9. P. 1723). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2616-y>
5. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н. и др. // Бюлл. СО РАМН. 2009. Т. 29. № 6. С. 73.
6. Kumar R., Obrat S., Kaur A. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 1186.
7. Adamovich S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 358. P. 119213.
8. Ibragimov A.B. // Acta Crystallogr. E. 2016. V. 72. P. 643.
9. Kondratenko Y.A., Ugolkov V.L., Vlasov D.Yu. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 639.
10. Kumar R., Obrat S., Kaur A. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 59248.
11. Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Ibragimov B.T. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 441.
12. Yesilela O.Z., Olmez H., Ucar I. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. № 15. P. 3100.
13. Ибрагимов А.Б., Ашууров Ж.М., Ибрагимов А.Б. и др. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 436 (Ibragimov A.B., Zakirov B.S., Ashurov Z.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 439). <https://doi.org/10.7868/S0044457X17040067>
14. Kondratenko Y., Zolotarev A.A., Ignatyev I. et al. // Transition. Met. Chem. 2020. V. 45. P. 71.
15. Sharma R.P., Saini A., Venugopalan P. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. № 2. P. 574.
16. Topcu Y., Andac O., Yilmaz V. et al. // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. № 7. P. 805.
17. Ming C.L., Zhao Y., Yu B. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. P. 3349.
18. Majumder A., Gramlich V., Rosair G.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 2355.
19. Kondratenko Y.A., Zavyalova D.A., Arsentev M.Y. et al. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 6886.
20. Karabach Y.Y., Kirillov A.M., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 2200.
21. Karabach Y.Y., Kirillov A.M., Haukka M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 1190.
22. Liu Y., Gao P., Huang C. et al. // Sci. China Chem. 2015. V. 58. P. 1553.
23. Cai F., Wang Q., Chen X. et al. // Biosens. Bioelectron. 2017. V. 98. P. 310.
24. Tao J., Tong M.L., Chen X.M. // Dalton Trans. 2000. V. 20. P. 3669.
25. Чеплакова А.М., Коваленко К.А., Шестопалов М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 7. С. 1487 (Chaplakova A.M., Kovalenko K.A., Shestopalov M.A. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 7. P. 1487).
26. Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Лебедев С.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 727 (Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 4. P. 741).
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
29. CrysAlis Pro A. T. Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).

30. *Zhu L., Yao K.L., Liu Z.L.* // *Physica. B.* 2005. V. 370. P. 104.
31. *Kaduk J.A.* // *Acta Crystallogr. B.* 2002. V. 58. P. 815.
32. *Kurmoo M., Kumagai H., Green M.A. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 159. № 2. P. 343.
33. *Yang S.Y., Long L.S., Huang R.B. et al.* // *Main Group Met. Chem.* 2001. V. 25. № 5. P. 329.
34. *Li Y.P., Sun D., Ming J. et al.* // *Acta Crystallogr. E.* 2014. V. 70. P. 372.
35. *Massoud S.S., Mautner F.A., Vicente R. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. № 5. P. 1489.
36. *Jyothi N., Ganji N., Daravath S. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1207. № 127799.
37. *Rahmouni N.T., Bensiradj N.H., Megatli S.A. et al.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2019. V. 213. P. 235.
38. *Tavassoli M., Montazerzohori M., Naghiha R. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 110.
39. *Kirillov A.M., Kopylovich M.N., Kirillova M.V. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 4345.
40. *Yilmaz V.T., Topcu Y., Karadag A.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 383. P. 129.

УДК 541.54

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ LD-CISSS-ТИПА НА ОСНОВЕ *бис*-ХЕЛАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II). КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Н. Н. Харабаев¹, А. Г. Стариков¹, В. И. Минкин¹

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: nkharabaev@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 17.03.2023 г.

При помощи (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p))-расчетов изучены *бис*-хелатные азометиновые комплексы Ni(II) с фотоактивными (имидазольными и бензимидазольными производными азосоединений, азометинов и стильбенов) фрагментами, проявляющие свойства молекулярных магнитных переключателей по механизму светууправляемого координационно-индуцируемого переключения спиновых состояний (LD-CISSS). Определены структурные и энергетические характеристики комплексов, способствующие или ограничивающие возможности рассмотренных комплексов при использовании в качестве молекулярных переключателей.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, молекулярные магнитные переключатели, координационные соединения, стереоизомеризация

DOI: 10.31857/S0132344X23700275, **EDN:** SARRHQ

Комплексы переходных металлов с органическими лигандами, проявляющие фотоуправляемые магнитные свойства [1–3] и способные функционировать как молекулярные переключатели в устройствах спинтроники [4, 5], находят также применение в качестве сенсоров [6] и контрастных меток в МРТ [7]. Одним из эффектов, приводящих к переключению магнитных свойств комплексов под воздействием облучения, является светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния (LIESST) [8], наиболее часто наблюдаемый в соединениях железа. Этот механизм реализуется при низких (гелиевых) температурах, что осложняет его применение в электронных устройствах. Другой подход к переключению магнитных состояний комплексов переходных металлов заключается в регулируемом светоиндуцируемых лигандными изомеризациями изменении спина (LD-LISC) [9], наблюдаемыми при комнатных температурах. Однако удаленность фотоактивного фрагмента от координационного центра приводит к сравнительно малым изменениям магнитных характеристик. Как LIESST-, так и

LD-LISC-механизмы основываются на эффекте спин-кроссовера. Новым перспективным подходом к управлению магнитными характеристиками комплексов переходных металлов является предложенный недавно механизм, заключающийся в светууправляемом координационно-индуцируемом переключении спинового состояния (LD-CISSS) [10–14]. На примере порфиринового комплекса никеля было показано, что облучение видимым светом вызывает изомеризацию фотохромного арилазофрагмента лиганда, обеспечивающую стерические условия для координации пиридинового донорного центра к атому металла, что ведет к переходу молекул комплекса из основного диамагнитного в парамагнитное состояние, а переоблучение возвращает систему в исходное низкоспиновое состояние (схема 1). Обратимые превращения осуществляются в растворе при комнатной температуре, и их реализация не зависит от кооперативных эффектов, таких как магнитное упорядочивание и упаковка молекул в кристаллах.

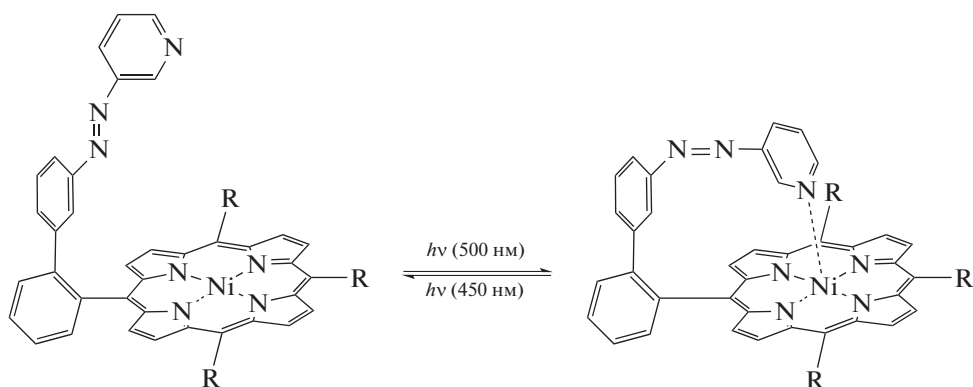


Схема 1.

С целью поиска новых фотопереключаемых координационных систем, проявляющих LD-CISSS-эффект, нами проведено квантово-химическое моделирование серии комплексов никеля **I–XXV** на основе тетрадентатного N,N'-бис(салицилиден)этилендиамина (**Salen**), функционализированного фотоактивными группами, которые представлены N-гетероциклическими (пиридин (**Py**), имидазол (**Im**), бензимидазол (**BIm**)) производными азосоединений, азометинов и стильбе-

нов (схема 2). О синтетической доступности комплексов такого типа свидетельствуют данные о получении структурно аналогичных комплексов переходных металлов с **Salen**-лигандами, содержащими координированную этилпиридиновую группу [15]. Рассмотренный структурный мотив фотоизомеризуемого фрагмента лиганда аналогичен использованному ранее при создании молекулярных переключателей LD-CISSS-типа [16, 17].

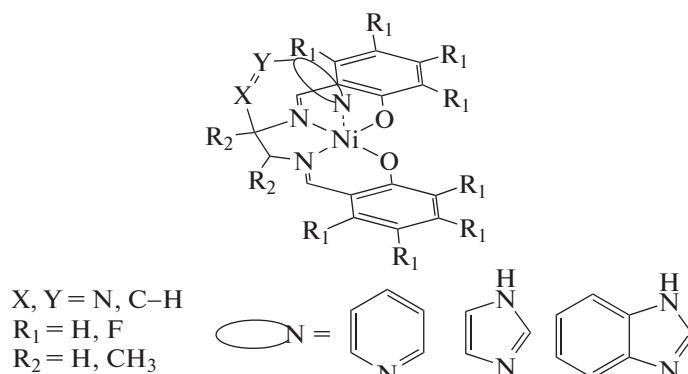


Схема 2.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены по программе Gaussian09 [18] методом теории функционала плотности (DFT) [19] с использованием гибридного функционала B3LYP [20, 21] в сочетании с базисом 6-311++G(d,p). Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществлены путем полной оптимизации геометрии с последующим расчетом колебательных спектров. Изучение спин-запрещенных перегруппировок в рассмотренных комплексах выполнено посредством нахождения минимальных по энергии точек пересечения (minimum energy crossing point (**MECP**)) синглет-

ной и триплетной ППЭ с использованием алгоритма, предложенного Харви [22]. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На схеме 3 показан механизм возможных внутримолекулярных перегруппировок рассмотренных координационных соединений никеля **I–XXV**. Молекулярные структуры конфигурационных и конформационных изомеров комплекса **I**, которым соответствуют минимумы на триплетной (**T**) 1 и синглетных (**S**) 2–5 ППЭ, показывают последовательность переходов между пограничными

для переключателя высокоспиновым парамагнитным изомером 1 с пентакоординированным ионом Ni(II) и низкоспиновым диамагнитным изомером 3 с *транс*-конфигурацией азогруппы. Промежуточный низкоспиновый изомер 2 содер-

жит арилазогруппу в *цис*-конфигурации и характеризуется низкоспиновым состоянием. Изомеры 4 и 5 могут возникать как побочные продукты термически индуцированных превращений синглетной *транс*-формы 3.

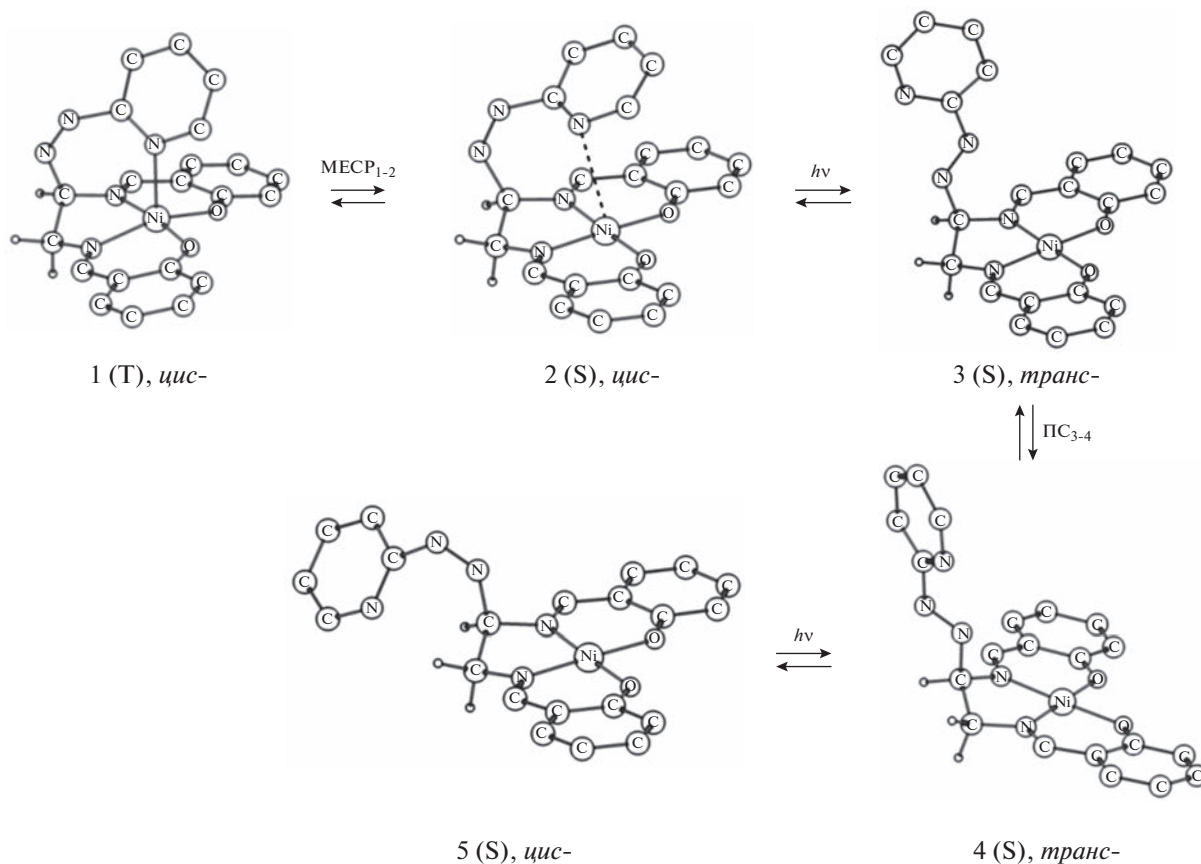


Схема 3.

Согласно схеме 3, для проявления исследуемыми соединениями свойств молекулярного магнитного переключателя необходимо протекание обратимой светоиндуцируемой *цис-транс*-изомеризации азофрагмента, сопровождающейся переходом между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями комплекса $1 \rightleftharpoons 3$. Расчеты показывают, что при этом в качестве побочных продуктов термически индуцированных превращений синглетной *транс*-формы 3 возникают изомеры 4 и 5. Последний характеризуется локализацией координационно-активного пиридинового донорного центра вне области иона металла, что исключает возможность образования дополнительной координационной связи $N \rightarrow Ni$ и ведет к необратимости светоиндуцируемой *транс-цис*-фотоизомеризации и маршрута $5 \rightarrow 1$. Так, в комплексе I барьер изомеризации $3 \rightarrow 4$, сопровождающейся поворотом азофрагмента вокруг связи C–N, составляет всего 1 ккал/моль (схема 3, табл. 1), причем эти изомеры энергетически равноценны. Следова-

но, чтобы обладать свойствами молекулярного магнитного переключателя, моделируемые комплексы должны иметь изомеры 3, энергетически предпочтительные по сравнению с 4.

Другим условием функционирования рассматриваемых соединений в качестве фотомангнитных переключателей является энергетическая предпочтительность триплетного изомера 1 по отношению к синглетному изомеру 2. Только в этом случае возможно осуществление спин-запрещенной реакции изомеризации $2 \rightarrow 1$, возвращающей систему после обратимой фотоинициируемой перегруппировки $3 \rightleftharpoons 2$ в начальное высокоспиновое состояние. В комплексе I (Py) это условие не выполняется (табл. 1), в то же время в соединениях с имидазольным II (Im) и бензимидазольным VI (BIm) N-координационно-активными фрагментами изомеры 1 энергетически выгоднее, чем изомеры 2 (схема 4, табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии (ΔE , ккал/моль) синглетных (S) и триплетных (T) состояний изомеров 1–5, переходных состояний (ПС (3–4)), величины барьеров реакции изомеризации $3 \rightleftharpoons 4$ (δ), энергии точки МЕСР (1–2) и длины координационной связи $r(\text{N} \rightarrow \text{Ni})$ для комплексов никеля (модели I–IX)

Модели I–IX	R_1	R_2	ΔE (ккал/моль) для изомеров 1–5 комплексов никеля (модели I–IX)						
			1 (T) ΔE $r(\text{\AA})$	МЕСР $\Delta E(1-2)$ $r(\text{\AA})$	2 (S) ΔE $r(\text{\AA})$	3 (S) ΔE	ПС (3–4) ΔE $\delta(3 \rightarrow 4;$ $3 \leftarrow 4)$	4 (S) ΔE	5 (S) ΔE
I (Py)	H	H	0.0 2.093		–1.1 2.962	–15.6	–14.7 (0.9; 1.2)	–15.9	–6.6
II (Im)	H	H	0.0 2.047	7.7 2.350	4.2 2.734	–12.8	–11.3 (1.5; 0.4)	–11.7	–5.6
III (Im)	F	H	0.0 2.038	8.9 2.358	6.3 2.681	–9.3	–8.4 (0.9; 0.3)	–8.7	–3.0
IV (Im)	H	CH_3	0.0 2.045	7.2 2.341	3.3 2.859	–14.7		$\leftarrow^*$	4.0
V (Im)	F	CH_3	0.0 2.036	8.5 2.352	5.6 2.737	–11.4		$\leftarrow^*$	6.8
VI (BIm)	H	H	0.0 2.056	7.6 2.352	3.7 2.764	–12.5	–11.0 (1.5; 0.5)	–11.5	–5.2
VII (BIm)	F	H	0.0 2.045	8.9 2.366	6.3 2.678	–8.5	–7.5 (1.0; 0.4)	–7.9	–2.0
VIII (BIm)	H	CH_3	0.0 2.050	7.3 2.340	3.2 2.866	–14.4		$\leftarrow^*$	3.7
IX (BIm)	F	CH_3	0.0 2.042	8.8 2.357	5.7 2.709	–10.6		$\leftarrow^*$	7.3

* Оптимизация геометрии молекулы переводит исходный изомер 4 в изомер 3.

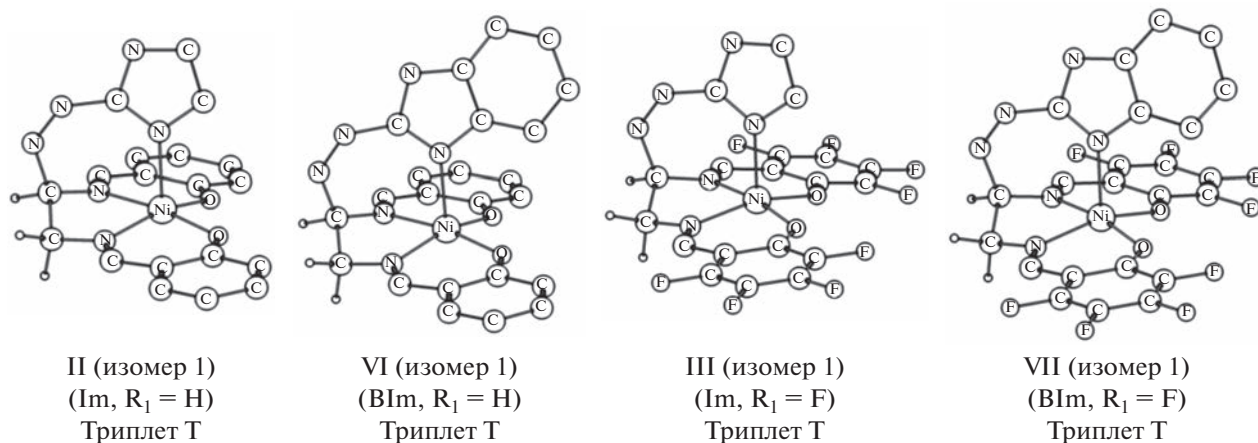


Схема 4.

С целью поиска моделируемых комплексов с повышенной устойчивостью триплетных состояний 1 рассмотрены координационные системы с перфторированными атомами углерода шестичленных циклов Salen-лиганда. Согласно результатам DFT-расчетов (табл. 1), такая структурная модификация способствует дополнительной стабилизации высокоспиновых состояний в соединениях III, V, VII, IX ($R_1 = F$) более чем на 2 ккал/моль. Молекулярные структуры изомеров 1 комплексов никеля в соединениях II (Im, $R_1 = H$), VI (BIm, $R_1 = H$) и III (Im, $R_1 = F$), VII (BIm, $R_1 = F$) приведены на схеме 4.

Вероятность спин-запрещенной реакции изомеризации $2 \rightarrow 1$ определяется не только энергетической предпочтительностью триплетного изомера 1 по отношению к синглетному изомеру 2, но и величиной барьера изомеризации, т.е. разностью энергий между изомером 2 и точкой

МЕСР (1–2). Согласно DFT-расчетам (табл. 1), величина последней в комплексах с фторированными Salen-лигандами никеля заметно уменьшается, что также способствует протеканию спин-запрещенной реакции $2 \rightarrow 1$.

С целью создания стерических ограничений, препятствующих протеканию нежелательного маршрута $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, выводящему молекулярную систему за пределы реакционного канала $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, рассмотрены координационные соединения, содержащие в этиленовом мостике метильные группы. В соответствии с полученными результатами (табл. 1, схема 5), в комплексах никеля IV, V (Im, $R_2 = CH_3$) и VIII, IX (BIm, $R_2 = CH_3$) структуры изомеров 4 не соответствуют стационарным точкам ППЭ, т.е. не реализуются, что способствует желаемой локализации реакционного канала молекулярного магнитного переключателя: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$.

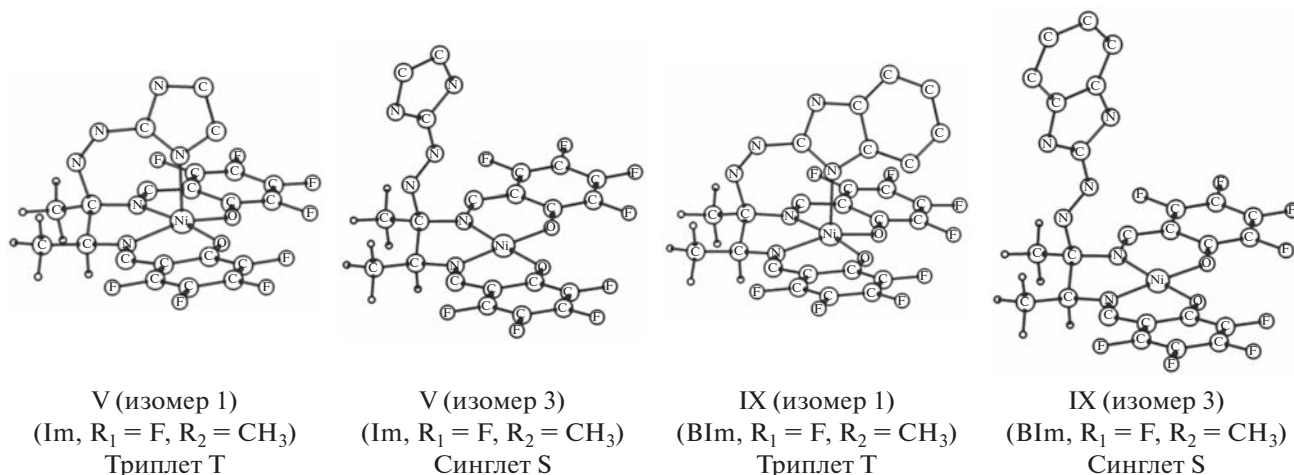


Схема 5.

Таким образом, DFT-моделирование молекулярной структуры стереоизомеров комплексов никеля с Salen-лигандами, модифицированными азоимидазольными и бензимидазольными производными, позволило выявить системы, способные выполнять функции молекулярных переключателей между их диа- и парамагнитными тетра- и пентакоординированными структурами в результате обратимого фотоиницируемого образования и

разрыва координационной связи $N \rightarrow Ni$ по механизму LD-CISSS.

Для комплексов никеля с фотоактивными фрагментами на основе азометинов (модели X–XVII (AM)) и стильбенов (модели XVIII–XXV (SB)) проведено аналогичное DFT-исследование, результаты которого представлены на схеме 6 и в табл. 2.

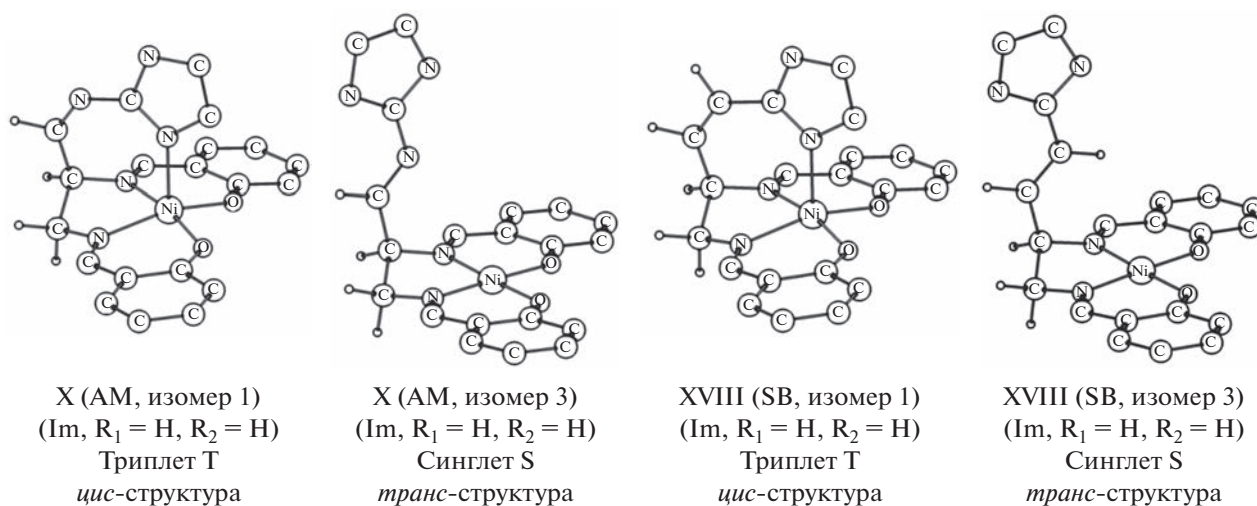


Схема 6.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, необходимая для реализации функций молекулярного магнитного переключателя энергетическая предпочтительность высокоспиновых изомеров 1 относительно низкоспиновых 2 достигается в комплексах с фотоактивными фрагментами на основе азометинов X–XVII и стильбенов XVIII–XXV. В этих координационных соединениях, как и в рассмотренных выше производных с азогруппами, перфторирование атомов углерода Salen-лиганда способствует увеличению (более чем на 2 ккал/моль) энергетической предпочтительности высокоспиновых изомеров 1 по отношению к низкоспиновым 2 (см. табл. 2). Эффект фторирования Salen-лигандов способствует протеканию спин-запрещенной реакции изомеризации $2 \rightarrow 1$ как составляющей в обратимом цикле реакций $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$.

Как указано выше, необходимым условием для молекулярных магнитных переключателей рассматриваемых комплексов никеля является энергетическая предпочтительность изомера 3 относительно изомера 4 и наличие между ними существенного барьера, блокирующего нежелательный разворот фотоактивной группы в результате изомеризации $3 \rightarrow 4$. В соответствии с приведенными в табл. 1 и 2

результатами расчетов, такие свойства проявляют комплексы с имидазольными и бензимидазольными производными азосоединений и стильбенов, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных моделей молекулярных переключателей LD-CISSS-типа.

Таким образом, проведенное DFT-моделирование Salen-комплексов никеля I–XXV с фотоактивными (азо-, азометиновыми и стильбеновыми) фрагментами указывает на возможность получения на их основе фотоуправляемых магнитных молекулярных переключателей, функционирующих по LD-CISSS-механизму за счет обратимого образования–разрыва дополнительной координационной связи $N \rightarrow Ni$.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № FENW-2023-0017).

Таблица 2. Рассчитанные относительные энергии (ΔE , ккал/моль) синглетных (S) и триплетных (T) состояний изомеров 1–5, переходных состояний (ПС (3–4)), величины барьеров реакции изомеризации $3 \rightleftharpoons 4$ (δ) и длины координационной связи $r(N \rightarrow Ni)$ для комплексов никеля (модели X–XXV)

Модели X–XXV	R_1	R_2	ΔE (ккал/моль) изомеров 1–5 комплексов никеля (модели X–XXV)					
			1 (T) ΔE r (Å)	2 (S) ΔE r (Å)	3 (S) ΔE	ПС (3–4) ΔE $\delta(3 \rightarrow 4;$ $3 \leftarrow 4)$	4 (S) ΔE	5 (S) ΔE
X (AM, Im)	H	H	0.0 2.051	5.4 2.785	–5.3	–4.6 (0.7; 1.5)	–6.1	–5.2
XI (AM, Im)	F	H	0.0 2.040	7.7 2.695	–1.2	–0.6 (0.6; 1.1)	–1.7	–1.0
XII (AM, Im)	H	CH ₃	0.0 2.047	4.5 2.902	–6.6	–6.0 (0.6; 1.9)	–7.9	0.3
XIII (AM, Im)	F	CH ₃	0.0 2.037	7.0 2.742	–2.8	–2.1 (0.7; 1.4)	–3.5	3.4
XIV (AM, BIm)	H	H	0.0 2.063	4.6 2.817	–5.6	–4.8 (0.8; 1.7)	–6.5	–5.3
XV (AM, BIm)	F	H	0.0 2.048	7.3 2.722	–1.0	–0.3 (0.7; 1.2)	–1.5	–0.7
XVI (AM, BIm)	H	CH ₃	0.0 2.059	4.1 2.995	–6.8	–6.3 (0.5; 1.9)	–8.2	–0.4
XVII (M, BIm)	F	CH ₃	0.0 2.046	6.8 2.744	–2.4	–1.8 (0.6; 1.5)	–3.3	4.6
XVIII (SB, Im)	H	H	0.0 2.052	5.5 2.761	–3.8	–0.3 (3.5; 2.4)	–2.7	–4.2
XIX (SB, Im)	F	H	0.0 2.041	7.7 2.677	1.4	4.3 (2.9; 2.4)	1.9	0.1
XX (SB, Im)	H	CH ₃	0.0 2.052	4.6 2.804	–5.4	–1.4 (4.0; 2.0)	–3.4	0.1
XXI (SB, Im)	F	CH ₃	0.0 2.041	6.8 2.718	–0.3	3.0 (3.3; 1.9)	1.1	4.5
XXII (SB, BIm)	H	H	0.0 2.065	4.9 2.765	–4.4	–0.7 (3.7; 2.5)	–3.2	–4.6
XXIII (SB, BIm)	F	H	0.0 2.051	7.5 2.683	1.3	4.4 (3.1; 2.6)	1.8	0.1
XXIV (SB, BIm)	H	CH ₃	0.0 2.067	4.2 (2.807)	–5.9	–2.0 (3.9; 2.0)	–4.0	–0.1
XXV (SB, BIm)	F	CH ₃	0.0 2.051	6.6 2.702	–0.4	3.0 (3.4; 2.0)	1.0	4.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aldoshin S.M. // Russ. Chem. Bull. 2008. № 57. P. 718.
2. Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 13. P. 2152.
3. Minkin V.I., Starikov A.G. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 3. P. 475.
4. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
5. Milek M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1585.
6. Kaszub W., Marino A., Lorenc M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 40. P. 10636.
7. Dommaschk M., Peters M., Gutzeit F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 7552.
8. Decurtins S., Gülich P., Hasselbach K.M. et al. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 14. P. 2174.
9. Roux C., Zarembowitch J., Gallois B. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2273.
10. Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M. et al. // Science. 2011. V. 331. P. 445.
11. Thies S., Sell H., Schütt C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 16243.
12. Thies S., Sell H., Bornholdt C. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 16358.
13. Dommaschk M., Schütt C., Venkataramani S. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 17395.
14. Heitmann G., Schütt C., Herges R. // Eur. J. Org. Chem. 2016. P. 3817.
15. Jameson G.B., March F.C., Robinson W.T., Koon S.S. // Dalton Trans. 1978. P. 185.
16. Klač M., Krahmer J., Näther C., Tuczek F. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 1261.
17. Brandenburg H., Krahmer J., Fischer K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 576.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
19. Parr R., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press., 1989. 333 p.
20. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
22. Harvey J.N., Aschi M., Schwarz H., Koch W. // Theor. Chem. Acc. 1998. V. 99. № 2. P. 95.
23. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft. Version 1.6. URL: <http://www.chemcraftprog.com>

УДК 546.645+546.06;548.3;543.086

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТРИМЕТИЛПЛАТИНЫ(IV) ДЛЯ МОСVD-ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2023 г. С. И. Доровских¹, *, Н. В. Куратьева¹, И. В. Корольков¹, Т. В. Басова¹, И. Ю. Ильин¹

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

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

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Уточнена структура триметилплатины(IV) иодида $[(CH_3)_3PtI]_4$ (I) (CCDC № 22330007) и определена структура впервые полученного комплекса триметилплатины(IV) с тридентатным N,N,O-иминокетонатом $[(CH_3)_3Pt(C_9H_{17}N_2O)]$ (II) (CCDC № 22330008). Методами элементного анализа и спектроскопии ИК, ЯМР подтверждена чистота выделенных фаз. Термическое поведение комплекса II исследовано методом термогравиметрии. С помощью квантово-химических расчетов оценены энергии ионизации и фрагментации молекул II, приводящие к образованию наиболее устойчивого фрагмента $[(CH_3)_3Pt]^+$. Комплекс II протестирован в процессах МОСVD. Пленки Pt с выраженной (111)-текстурой с размерами частиц около 100 нм были получены на Si-пластинах в присутствии кислорода.

Ключевые слова: комплексы триметилплатины(IV), PCA, термогравиметрия, DFT, МОСVD

DOI: 10.31857/S0132344X22600679, **EDN:** SAOFHU

Комплексы триметилплатины(IV) с галогеновыми лигандами — важнейшие исходные вещества для получения широкого ряда соединений триметилплатины(IV), востребованных в областях координационной и структурной химии [1, 2], газофазных процессах синтеза платиновых наноматериалов [3, 4], а также для получения биметаллических катализаторов (2,2-бипиридил) $PtMe_3X$, где $X = Mn(CO)_5$, ReO_3 со связями Pt—металл [5, 6]. Комплексы триметилплатины(IV) с азотсодержащими ароматическими лигандами находятся в фокусе исследований. Так, в [7–9] сообщается об их динамическом поведении в растворах и влиянии типа растворителя на активацию связей C—H, а в [10, 11] исследована реакционная способность комплексов триметилплатины(IV) с диаминовыми, N,N- и O,N-карбеновыми лигандами в ацетоновых растворах в реакциях внутримолекулярного восстановления платины с выделением этана.

Работы по исследованию превращений комплексов триметилплатины(IV) в газовой фазе немногочисленны и в основном посвящены особенностям разложения адсорбированных молекул $[(CH_3)_3PtCr^R]$ ($Cr^R =$ циклопентадиельные лиганды) [12, 13] и $[(CH_3)_3PtLPy]$ ($L =$ бета-дикетонатный лиганд, $Pu =$ пиридин) [14, 15] для газофазных (МОСVD — химическое осаждение из газовой фазы) процессов осаждения платиновых наноматериалов. В [16, 17] обоснована важность применения пиридина при синтезе прекурсоров

серии $[(CH_3)_3PtLPy]$, поскольку в его отсутствие имеет место образование нелетучих комплексов $[(CH_3)_3PtL]_n$ с мостиковой связью Pt—C. Согласно [18], разложение паров $[(CH_3)_3Pt^{IV}Cr^{Me}]$ на поверхности подложек, содержащих OH-группы, сопровождается реакциями внутримолекулярной перегруппировки по связи Pt—CH₃ с формированием адсорбированных фрагментов $\{(CH_3)_nPt(Cr^{Me})\}$ и метана. Напротив, при переходе от $[(CH_3)_3PtCr^R]$ к комплексам $[(CH_3)_3PtLPy]$ связи Pt—CH₃ упрочняются [14], а разложение паров, предположительно, сопровождается отщеплением бета-дикетонатного лиганда и пиридина [15]. Поскольку прочность связи Pt—Pu в комплексах $[(CH_3)_3PtLPy]$ с нефторированными бета-дикетонами наиболее низкая [19, 20], их применение в МОСVD-процессах может сопровождаться деградацией паров прекурсора в объеме реактора. Альтернативой нефторированным прекурсорам $[(CH_3)_3PtLPy]$ являются комплексы триметилплатины(IV) с тридентатными лигандами, в которых атом платины координирует донорные атомы за счет образования хелатных металлоциклов.

Цель настоящей работы — уточнение структуры триметилплатины(IV) иодида $[(CH_3)_3PtI]_4$ (I), а также получение и исследование структуры и термических свойств комплекса (N,N-диметиламиноэтил)имино-2-пентен-3-ол-4-триметилплатины(IV) $[(CH_3)_3Pt(C_9H_{17}N_2O)]$ (II) — одного из

первых представителей прекурсоров триметилплатины(IV) с тридентатным бета-иминокетонатным лингадом. Комплекс II протестирован в МОСVD-процессе для получения пленок Pt.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты для получения комплексов триметилплатины(IV): K_2PtCl_6 (Pt 39.82%, Аурат), CH_3I ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), N,N-диметилэтилендиамин (**Dmeda**, $\geq 99\%$, $\rho = 0.807$ г/мл, Acros Organics), ацетилацетон (**HAcac**, $\geq 99\%$, $\rho = 1$ г/мл, Acros Organics), I_2 , KOH и HCl (все ч. д. а.), $CaSO_4$ (х. ч.), этанол (96%), ацетон (х. ч.) и гептан (ч. д. а.) использовали без предварительной очистки. Mg-ленту (ч.) механически очищали от окислов магния. Диэтиловый эфир (ч. д. а.) и бензол (х. ч.) непосредственно перед синтезом перегоняли в инертной атмосфере.

Анализ на C, H, N выполняли на приборе CARLO-ERBA-11008. ИК-спектры записывали на Scimitar FTS 2000 в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ (таблетки с KBr). Отнесение полос проводили путем сравнения с данными [16]. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C растворов комплекса II в $CDCl_3$ при $25^\circ C$ регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus. Химические сдвиги определяли с использованием растворителя в качестве внутреннего стандарта ($^1H = 7.26$ м.д.; $^{13}C = 77.7$ м.д.) [21]. Масс-спектр регистрировали на масс-спектрометре высокого разрешения с прямым вводом (Thermo Scientific Double Focusing Sector) при ускоряющем напряжении 70 эВ при $T = 100^\circ C$, $P = 10^{-7}$ Торр.

Синтез $[(CH_3)_3PtI]_4$ (I) выполняли в инертной атмосфере в технике Шленка согласно методике [22]. В колбе Шленка готовили раствор Гриньяра, используя Mg (1.32 г, 0.055 моль), CH_3I (8 мл, 0.056 моль) и кристаллы иода. К охлажденному до $-20^\circ C$ раствору K_2PtCl_6 (4.86 г, 0.01 моль) в смеси бензол (40 мл) и эфир (10 мл) по каплям через воронку добавляли суспензию Гриньяра. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 4 ч под аргоном до ее обесцвечивания. Осадок отфильтровывали, маточный раствор охлаждали до $0^\circ C$ и по каплям добавляли 5 мл ледяного ацетона. Реакционная смесь становилась желто-оранжевой с двумя слоями. Открыв колбу для доступа воздуха, к реакционной смеси при перемешивании добавляли 25 мл ледяной воды и подкисляли ее 30 мл 10%-ной HCl. Органическую фракцию отделяли на воронке, водную фракцию экстрагировали аликвотами бензола по 30 мл до прозрачных вытяжек. Экстракты объединяли с органической фракцией и сушили над безводным $CaSO_4$. Растворитель вы-

паривали досуха на ротационном испарителе. Выход белых кристаллов I 2.38 г (65%).

Найдено, %:	C 9.69;	H 2.52.
Для $C_{12}H_{36}I_4Pt_4$		
вычислено, %:	C 9.80;	H 2.45.

Синтез N,N,O-бета-иминокетона ($C_9H_{18}N_2O$) выполняли путем взаимодействия стехиометрического количества Dmeda (8 мл, 0.056 моль) и H(Acac) (5.6 мл, 0.056 моль) в 20 мл гептана на холоду. После 24 ч собирали органическую фракцию (водная фракция появлялась в результате реакции конденсации реагентов) и проводили фракционную перегонку при $130^\circ C$, очищая таким образом $C_9H_{18}N_2O$ от остатков исходных реагентов. В колбе при охлаждении до $0^\circ C$ образовывались кристаллы $C_9H_{18}N_2O$. Выход 4.75 г (50%).

Найдено, %:	C 63.63;	H 10.60;	N 16.12.
Для $C_9H_{18}N_2O$			
вычислено, %:	C 63.49;	H 10.67;	N 16.45.

ЯМР 1H (500 МГц; δ , м.д.): 16.47 (с., O—H), 5.49 (с., C—H), 2.38 (м., 4H, $-CH_2-N(CH_3)_2$), 2.27 (с., 6H, $N(CH_3)_2$), 2.07 (с., 3H, $(N=CCH_3)$), 2.04 (с., 3H, $(CO)CH_3$), 1.97 (м., 4H, $CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$).

Синтез $[(CH_3)_3Pt(C_9H_{17}N_2O)]$ (II). К раствору 1 г (0.003 моль) $[(CH_3)_3PtI]_4$ (I) в 25 мл бензола добавляли 25 мл спиртового раствора KOH (0.17 г, 0.003 моль) и $C_9H_{18}N_2O$ (0.51 г, 0.003 моль). Реакционную смесь перемешивали на водяной бане в течение 12 ч. После упаривания растворителя сухой осадок сублимировали при $110^\circ C$ и 10^{-2} Торр и собирали бесцветные кристаллы II (выход 0.92 г (75%)), пригодные для исследования методом РСА.

Найдено, %:	C 35.01;	H 6.60;	N 6.53.
Для $C_{12}H_{26}N_2OPt$			
вычислено, %:	C 35.20;	H 6.42;	N 6.84.

ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3121, 3070, 2954 $\nu(C-H)$, 2872 $\nu(N-CH_3)$, 1580, 1549, 1525, 1500 $\nu(C=O + C=C)$, 1445, 1429, 1391 $\delta(H-C-H)$, 635–425 $\nu(Pt-C, Pt-N, Pt-O)$. ЯМР 1H (500 МГц; δ , м.д.): 0.88 (3H, $J_{Pt-H} = 70$ Гц, $Pt-CH_3$), 0.96 (6H, $J_{Pt-H} = 74$ Гц, $Pt-CH_3$), 2.07 (с., 3H, $(CN(CH_3)_2)CH_3$), 2.16 (с., 3H, $(CO)CH_3$), 2.27 (с., 6H, $N(CH_3)_2$), 2.51 (т.т., 4H, $-CH_2-N(CH_3)_2$), 3.39 (т.т., 4H, $CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$), 5.09 (с., C—H). ЯМР ^{13}C (125.76 МГц; δ , м.д.): -13.43 (CH_3-Pt , $^1J_{C-Pt} = 785$ Гц), 20.41 ($CH_3-C(NCH_3)_2$), 28.41 ($CH_3-C(O)$), 43.07 ($-CH_2-N(CH_3)_2$), 44.82 ($N(CH_3)_2$), 56.87 ($-CH_2-$

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{12}H_{36}I_4Pt_4$	$C_{12}H_{26}N_2OPt$
M	1468.37	409.44
Пр. группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a, Å	17.2522(8)	8.0822(2)
b, Å	19.3124(10)	8.4343(3)
c, Å	17.6678(10)	22.8958(6)
α, град		90.255(1)
β, град	116.143(2)	90.263(1)
γ, град		113.619(1)
Объем, Å ³	5284.4(5)	1429.96(7)
Z	8	4
ρ(выч.), г/см ³	3.691	1.902
Диапазон сбора данных по θ	От 1.315° до 33.526°	От 0.889° до 33.457°
Диапазон h, k, l	–26 ≤ h ≤ 19, –24 ≤ k ≤ 29, –26 ≤ l ≤ 25	–11 ≤ h ≤ 12, –12 ≤ k ≤ 12, –35 ≤ l ≤ 28
Число измеренных рефлексов	67820	18560
Число независимых рефлексов (R_{int})	18 287 (0.0563)	9172 (0.0282)
Полнота сбора данных по θ = 25.242°, %	99.9	100.0
Число рефлексов/огр./параметров	18287/0/385	9176/0/318
S-фактор по F^2	0.964	1.109
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0426$ $wR_2 = 0.0722$	$R_1 = 0.0380$ $wR_2 = 0.0680$
R-фактор (все данные)	$R_1 = 0.1097$ $wR_2 = 0.0822$	$R_1 = 0.0476$ $wR_2 = 0.0712$

$CH_2-N(CH_3)_2$, 93.12 (CH), 164.67 ($CH_3-C(N(CH_3)_2)$), 191.03 (CH_3-CO).

Масс-спектр (70 эВ, m/z (I%)): (^{195}Pt) 409(54) $[M]^+$, 365(24) $[M-N(CH_3)_2]^+$, 296(13) $[(CH_3)_3Pt(CH_3COCH)]^+$, 240(100) $[(CH_3)_3Pt]^+$.

РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å) при $T = 150$ К для II и при 296 К для I. Интенсив-

ности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [23]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [24]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Детали экспериментов и уточнения структур I и II приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град) для координационного узла [(CH₃)₃Pt(C₉H₁₇N₂O)] (II)

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Pt(1)–C(11)	2.035(6)	Pt(2)–C(21)	2.048(6)
Pt(1)–C(12)	2.025(5)	Pt(2)–C(22)	2.025(5)
Pt(1)–C(13)	2.048(6)	Pt(2)–C(23)	2.024(6)
Pt(1)–O(1)	2.128(4)	Pt(2)–O(2)	2.124(4)
Pt(1)–N(11)	2.105(4)	Pt(2)–N(21)	2.104(5)
Pt(1)–N(12)	2.230(5)	Pt(2)–N(22)	2.256(4)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(12)Pt(1)C(13)	86.6(3)	C(23)Pt(2)C(22)	87.1(3)
C(12)Pt(1)N(11)	98.1(2)	C(22)Pt(2)C(21)	87.3(3)
C(13)Pt(1)N(11)	174.1(2)	C(22)Pt(2)N(21)	96.6(2)
N(11)Pt(1)O(1)	87.94(16)	C(21)Pt(2)O(2)	89.3(2)
C(11)Pt(1)N(12)	92.2(2)	C(23)Pt(2)N(22)	92.4(2)
N(11)Pt(1)N(12)	75.18(17)	C(21)Pt(2)N(22)	100.2(2)
C(12)Pt(1)C(11)	86.7(3)	O(2)Pt(2)N(22)	93.43(16)
C(11)Pt(1)C(13)	88.6(3)	C(23)Pt(2)C(21)	88.4(3)
C(11)Pt(1)N(11)	95.1(2)	C(23)Pt(2)N(21)	94.9(2)
C(12)Pt(1)O(1)	87.5(2)	C(22)Pt(2)O(2)	87.3(2)
C(13)Pt(1)O(1)	88.9(2)	N(21)Pt(2)O(2)	87.72(16)
O(1)Pt(1)N(12)	93.72(16)	N(21)Pt(2)N(22)	76.01(18)

Кристаллографические данные для I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 22330007 и 22330008 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантово-химические расчеты выполняли в программном комплексе ADF2022 [25], с использованием подхода DFT, сочетающего функционал Пердью–Берка–Эрнзергофа (PBE) [26] и полноэлектронный трижды расщепленный набор базисных функций слэйтеровского типа с дополнительным набором поляризационных функций (TZP/ADF). Скалярные релятивистские эффекты учтены на уровне нулевого порядка регулярного приближения (ZORA) [27]. Для каждого соединения рассчитывали энергию связи Pt–лиганд как разность энергий образования (с поправкой на энергии нулевых колебаний) оптимизированной структуры соединения и суммы энергий образования лигандов и соединений без лигандов (с учетом заряда). Во всех оптимизированных структурах отсутствуют мнимые частоты.

Термогравиметрический (ТГ) анализ II проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Масса навески составляла 10 ± 2 мг. Эксперименты проводили в атмосфере He (30.0 мл/мин, тигель Al_2O_3 , $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Эксперименты по осаждению Pt-пленок из комплекса II на Si(100) пластины 1×1 см² проводили в МОСVD-реакторе проточного типа с холодными стенками. Процесс проводили при фиксированных параметрах: в окислительной атмосфере ($\nu(\text{O}_2) = 1$ л ч⁻¹), при потоке газа-носителя аргона $\nu(\text{Ar}) = 2$ л ч⁻¹, давлении в реакторе 1 Торр и температуре источника 90°C , в течение 60 мин. Температуру осаждения пленок варьировали 280, 310 и 330°C , получая образцы Pt-1, Pt-2 и Pt-3 соответственно.

Фазовый состав образцов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон 5° – $65^\circ 2\theta$, шаг $0.03^\circ 2\theta$, накопление 5 с в точке). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уравнению Шеррера [28]. Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL-ISM 6700 F, снабженном ЭДС-анализатором EX-2300BU для оценки элементного состава пленок. Состав образцов исследовали с области поверхности 500×400 мкм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе исходного реагента были выделены кристаллы, относящиеся к фазе $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$

(I). В [29] для $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ (I) были представлены только параметры решетки $a = 17.77(5)$, $b = 18.99$, $c = 19.39(5)$ Å, $\beta = 115.4(5)^\circ$, $P2_1/a$, $Z = 32$, определены координаты атомов Pt и I (иода), тогда как координаты легких атомов C и H не были определены. Поэтому в нашей работе, для $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ проведено полное определение всех структурных параметров.

В структуре $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$ (II) присутствуют две кристаллографически независимые молекулы с похожим строением. В одной из молекул наблюдается ориентационное разупорядочение группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Координационная сфера вокруг атомов платины представляет собой искаженные октаэдры, в вершинах которых расположены три атома углерода от CH_3 -лигандов, атом кислорода и два атома азота от иминокетоната (рис. 1а). Внутри шестичленных металлоциклов молекул I расстояния Pt–N короче расстояний Pt–O. Наиболее длинными являются расстояния Pt– $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (табл. 2). Значения углов CPtC близки и не превышают 90° . В пятичленных металлоциклах II углы NPtN (значения $75.18(17)^\circ$ – $76.01(18)^\circ$) имеют наибольшее отклонение от 90° .

При сравнении с близкими по строению комплексами типа $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{L})\text{Py}]$ (табл. 3) выявлено, что изменение координационного узла PtC(3)O(2)N на PtC(3)ON(2) в большей степени влияет на длины связей Pt–O и Pt–N, но не на длины Pt–C. Усредненное расстояние Pt–O в структуре II более короткое по сравнению с усредненным расстоянием Pt–O для $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Acac})\text{Py}]$ (III), что может указывать на повышение прочности связывания платины с лигандом (табл. 3). В упаковке можно выделить изогнутые псевдослои с гексагональным расположением молекул (рис. 1б) с кратчайшими расстояниями между атомами платины соседних молекул 6.802 Å. Между молекулами наблюдаются только ван-дер-ваальсовы контакты. Отметим, что в структурах $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{R}'\text{COCHCOR}^2)\text{Py}]$ молекулы упаковываются в слои или цепочки [17, 19, 20], а в случае III ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) [30] в димеры, построенные на водородных связях.

По результатам расчетов электронная плотность высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) в обоих комплексах локализована в основном на шестичленном металлоцикле (рис. 2а, 2в). Для низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) плотность локализована по-разному: в случае II она практически полностью находится на иминокетонатном лиганде, а в случае III – на пиридине (рис. 2б, 2г).

Для оценки пригодности комплекса II для МОСVD его поведение в конденсированной и газовой фазах изучено методами термогравиметрии и масс-спектрометрии. ТГ-кривая для II (рис. 3а, линия 2) записана в аналогичных условиях, что и

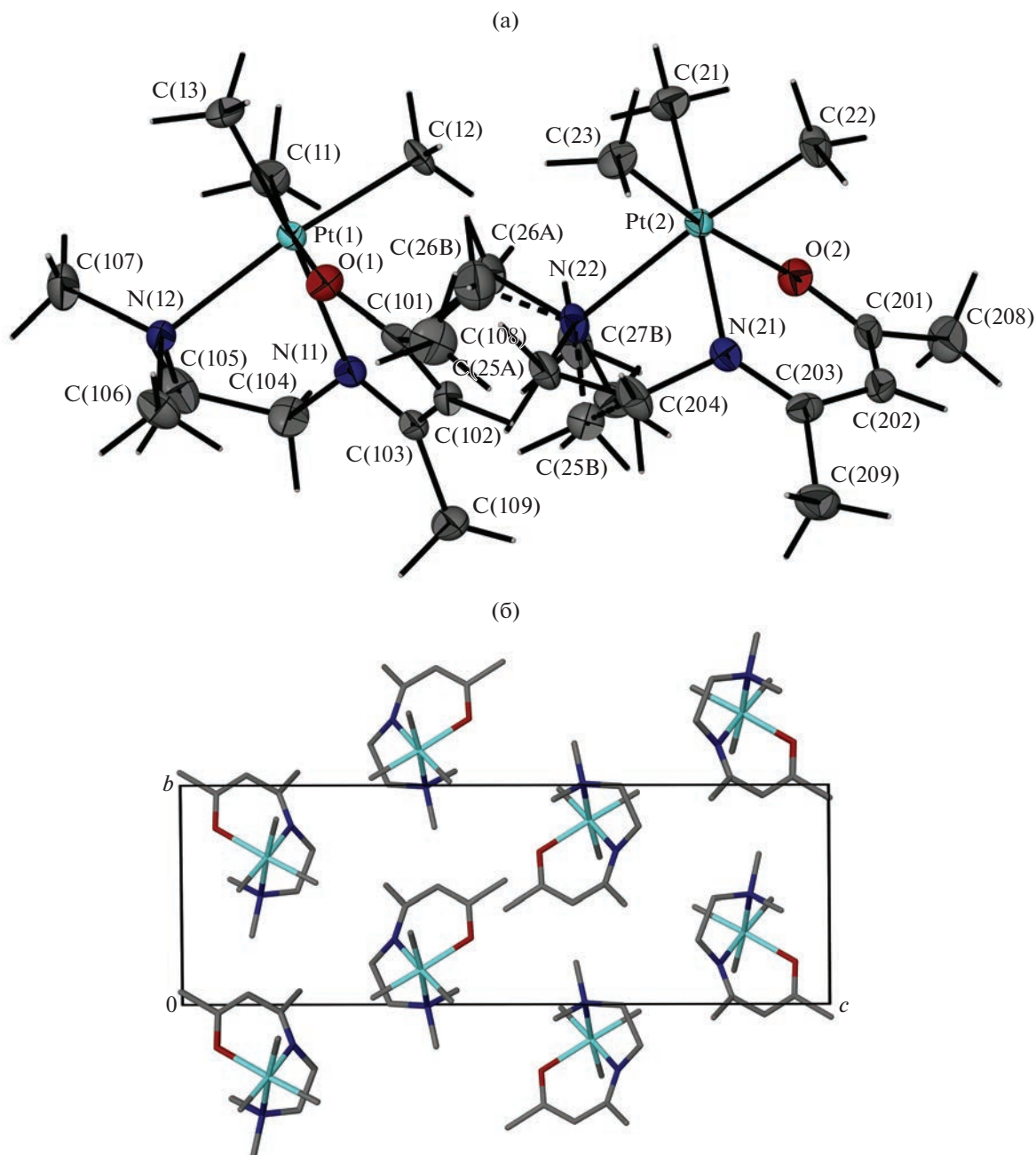


Рис. 1. Независимая часть кристаллической ячейки II с нумерацией атомов в эллипсоидном представлении (вероятность 50%) (а) и упаковка вдоль *a* (б).

ТГ-кривые его ближайших аналогов — комплексов III (рис. 3а, линия 1) и $[\text{Pt}(\text{Acac})_2]$ (рис. 3а, линия 3). Сравнительный анализ кривых потери массы указывает, что все комплексы при нагревании имеют одну ступень потери массы, но переходят в газовую фазу с остатком 20% для III, 10 и 11% для II и $[\text{Pt}(\text{Acac})_2]$ соответственно. Процесс сублимации для всех комплексов реализуется без значительной потери массы, таким образом, разложение комплексов в условиях ТГ-эксперимен-

тов происходит, предположительно, после их плавления. На кривой ДТА исследуемого комплекса II (рис. 3б) наблюдается один эндоэффект при 106°C , соответствующий его плавлению. Отсутствие направленных межмолекулярных контактов в структуре II обуславливает его более низкую температуру плавления ($T_{\text{пл}} = 106^\circ\text{C}$, ДТА) относительно его ближайшего аналога III ($T_{\text{пл}} = 114^\circ\text{C}$, ДСК [14]), но не сопровождается повышением его летучести. Качественная оценка летучести (по

Таблица 3. Сравнение основных хелатных расстояний (Å) в ряду комплексов триметилплатины

Комплекс	L = R ¹ COCHCOR ²		Pt–C, Å	Pt–O, Å	Pt–N(Py), Å	Литература
	R ¹	R ²				
[(CH ₃) ₃ Pt(L)Py]	CF ₃	CF ₃	2.030(5)	2.160(8)	2.181(1)	[17]
	CF ₃	CH ₃	2.030(9)	2.155(2)	2.184(1)	
	CF ₃	^t Bu	2.029(9)	2.149(1)	2.179(1)	[19]
	CF ₃	C ₄ H ₃ S	2.028(8)	2.147(3)	2.170(3)	
	^t Bu	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	2.021(8)	2.123(1)	2.159(4)	
	^t Bu	^t Bu	2.031	2.134	2.166	[30]
	CH ₃	CH ₃	2.036(5)	2.136(9)	2.172(1)	
	C ₂ F ₅	CH ₃	2.031(8)	2.152(8)	2.173(1)	[20]
	C ₃ F ₇	CH ₃	2.030(8)	2.143(3)	2.162(3)	
[(CH ₃) ₃ Pt(C ₉ H ₁₇ N ₂ O)] (I)	CH ₃	CH ₃	2.033(10)	2.104(2)	Pt–N(CH ₃) ₂ , Å 2.242(5)	Настоящая работа

данным ТГ в точках T 50% потери массы) указывает на то, что III является наиболее летучим по сравнению с II, и оба комплекса более летучи, чем [Pt(Асас)₂].

Анализ масс-спектра комплекса II показал, что в газовой фазе он является мономером. В спектре комплекса ионом с наибольшей массой является [(CH₃)₃Pt(C₉H₁₇N₂O)]⁺. Фрагментация II протекает через разрыв связи Pt–N(Me)₂ (Pt–N(Py) для III по данным [15]) с последующим разложением иминокетонатного лиганда и выделением наиболее устойчивого металлосодержащего иона [(CH₃)₃Pt]⁺. По данным DFT-расчетов (табл. 4) энергия ионизации (отрыв электрона от II) оценена как 451 кДж/моль. Отметим, что ионизация комплекса III более затратна (~510 кДж/моль), тогда как разрыва связи Pt–Py существенно ниже 73.9 кДж/моль (табл. 4). Таким образом, проводимые расчеты находятся в согласии с наблюдаемыми

данными в [17], объясняя отсутствие пика молекулярного иона в масс-спектре комплекса III.

С привлечением DFT-метода был проведен расчет энергии отрыва N,N,O-иминокетоната от I (табл. 4), так как предполагалось, что данный путь является одним из наиболее вероятных, учитывая присутствие в спектре иона [(CH₃)₃Pt]⁺. Для сравнения также были рассчитаны энергии отрыва лигандов Асас и Py от III (табл. 4). Сопоставление данных DFT-расчетов показало, что для молекул комплексов III и II в газовой фазе отрыв лигандов Py и Асас[–] или C₉H₁₇N₂O[–] сопряжен со значительными энергетическими затратами. Величина энергии, необходимой для отрыва лиганда C₉H₁₇N₂O[–] от I незначительно выше в сравнении с величиной энергии одновременного отрыва двух лигандов (Py и Асас) от III (табл. 4). Поскольку в масс-спектре комплекса III наиболее интенсивным является ион [(CH₃)₃Pt(Асас)]⁺

Таблица 4. Рассчитанные величины энергии ионизации и отрыва фрагментов от комплексов [(CH₃)₃Pt(C₉H₁₇N₂O)] (II) и [(CH₃)₃Pt(Асас)Py] (III)

Комплекс	Энергия ионизации, кДж/моль	Фрагмент после отрыва лиганда	Энергия отрыва фрагмента, кДж/моль
II	451	[(CH ₃) ₃ Pt] ⁺	754.3
III	510		
		[(CH ₃) ₃ Pt(Acac)]	73.9

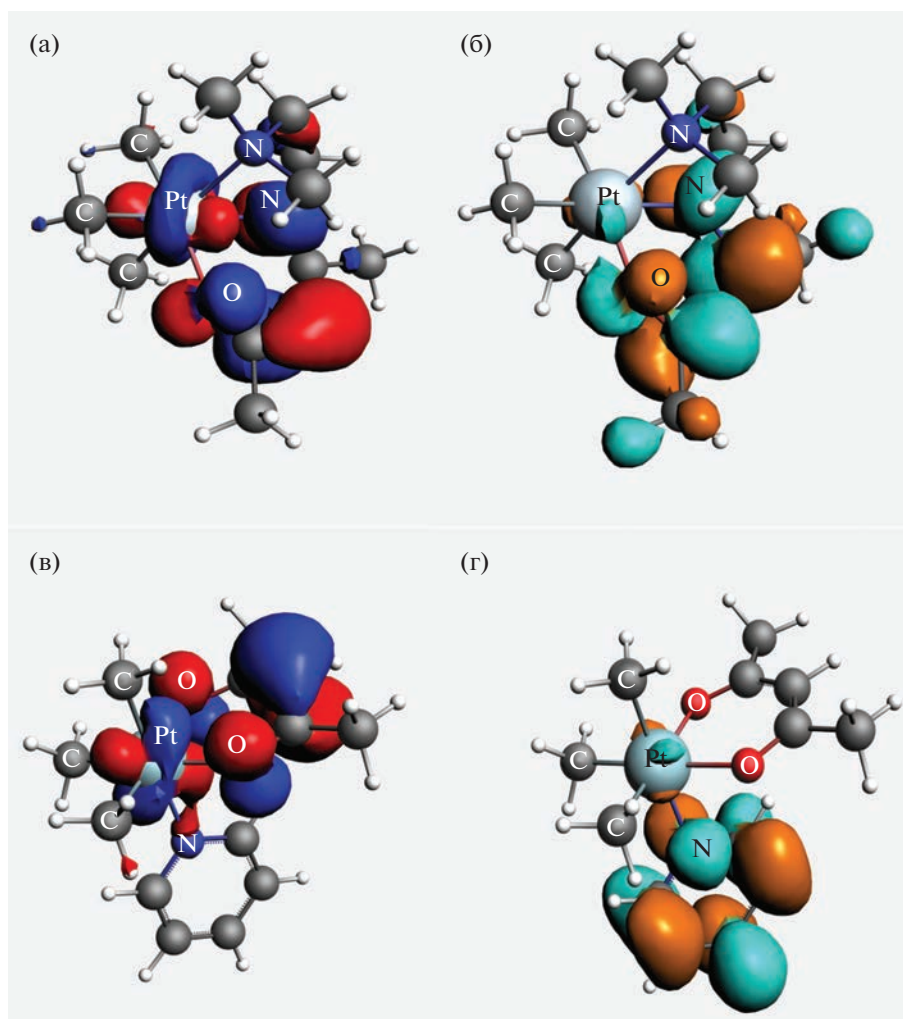


Рис. 2. Визуализация ВЗМО и НСМО для комплексов $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$ II (а, б) и III (в, г).

[17], можно ожидать, что отрыв лигандов Ру и Асас от молекулы III происходит последовательно, и в этом случае он является менее энергетически затратным. Для комплекса II отрыв иминокетонного лиганда целиком в газовой фазе, предположительно, не происходит, наиболее вероятна реакция внутримолекулярного разложения лиганда с образованием фрагмента $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]^+$. Таким образом, учитывая более прочное связывание Pt с иминокетонатным лигандом нежели с бета-дикетонатным аналогом (данные РСА) и тот факт, что отщепление иминокетонатного лиганда более затратно, чем одновременное отщепление бета-дикетонатного лиганда и пиридина, можно предположить, что пары комплекса II в вакууме более стабильны в сравнении с парами III.

Комплекс II впервые был протестирован МОСVD-методом для получения пленок в атмосфере кислорода в интервале температур 280–330°C, выбранном на основании работ по осаждению Pt-

содержащих пленок из III, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Hfac})\text{Py}]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$) [15, 20]. Данные РФА подтверждают образование Pt-пленок во всем интервале температур (рис. 4). Примечательно, что все формируемые пленки (образцы Pt-1, Pt-2, Pt-3) имеют выраженную (111)-текстуру. Хотя рост ГЦК-металлов в направлении (111) является предпочтительным [31], ранее Pt-пленки с выраженной текстурой были получены из III лишь в атмосфере водорода [15]. В окислительной атмосфере из обоих комплексов $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Acac})\text{Py}]$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Hfac})\text{Py}]$ получены Pt-пленки без выраженной ориентации [15, 20]. В [32] сообщается о получении (111)t-пленок на Si-пластине, но при использовании прекурсора $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Cp}^{\text{Me}})]$ и при более высоких температурах осаждения 350°C. Практически все образцы имеют узкие (111)-рефлексы, что позволяет лишь грубо оценить их ОКР как >100 нм. По данным ЭДС, в образцах присутствует Pt с содержанием 85–88 ат. %, а также С (содержание 9–

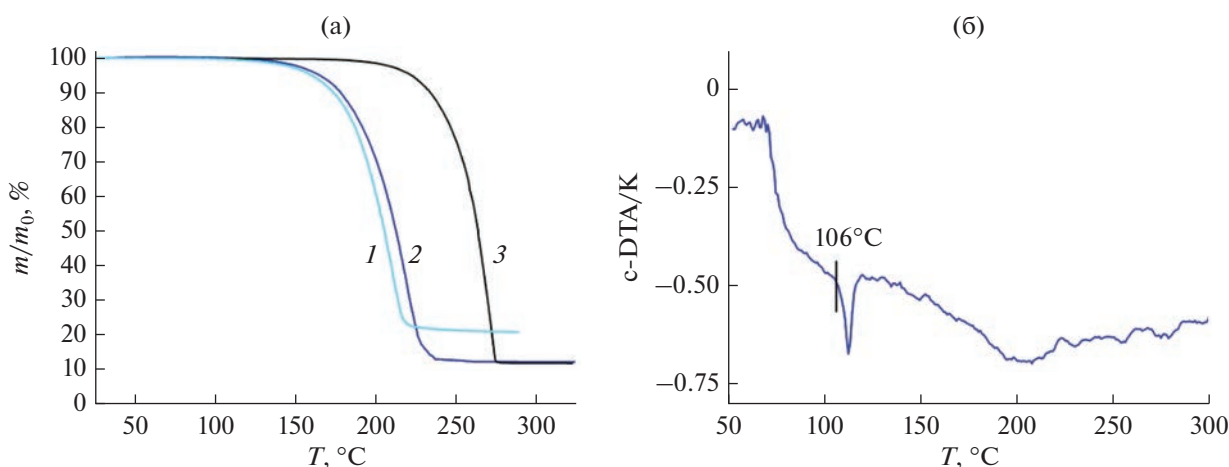


Рис. 3. ТГ-кривые комплекса II (линия 2) в сравнении с его аналогами III (линия 1) и $[\text{Pt}(\text{Acac})_2]$ (линия 3) (а), ДТА-кривая комплекса II (б).

11 ат. %) и О (содержание 3–4 ат. %). По данным СЭМ, поверхность образца Pt-1 гладкая и образована частицами с размерами ~ 100 нм (рис. 5а). Повышение температуры осаждения приводит к слиянию частиц (рис. 5б, образец Pt-2) или появлению кластеров из частиц (рис. 5в, образец Pt-3). Исследование поперечного сечения образцов указывает на рост их толщин от 80 до 170 нм с повышением температуры осаждения от 280 до 330°C соответственно. Образцы имеют столбчатую структуру (рис. 5г–5е), типичную для Pt-пленок, полученных методом MOCVD.

В заключение отметим, что молекулы комплексов в кристаллах $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$ (II) имеют псевдослоистую упаковку, между молекулами наблюдаются только ван-дер-ваальсовы контакты. Уточнена кристаллическая структура $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$. Сравнительный анализ термических свойств II и его аналогов показал, что изменение ко-

ординационного узла с $\text{PtC}_3\text{O}_2\text{N}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Acac})]\text{Py}$ на PtC_3ON_2 $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})]$ повышает термостабильность II в конденсированном состоянии, но не летучесть. С привлечением квантово-химических расчетов и масс-спектрометрических данных предложен вероятный путь фрагментации II с образованием наиболее устойчивого фрагмента $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]^+$. Методом MOCVD с использованием II в качестве прекурсора в окислительной атмосфере в интервале температур 280–330°C получены Pt-пленки с выраженной (111)-текстурой на Si(100)-подложках.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е.С. Викулову, И.В. Мирзаеву и Д.А. Пирязева.

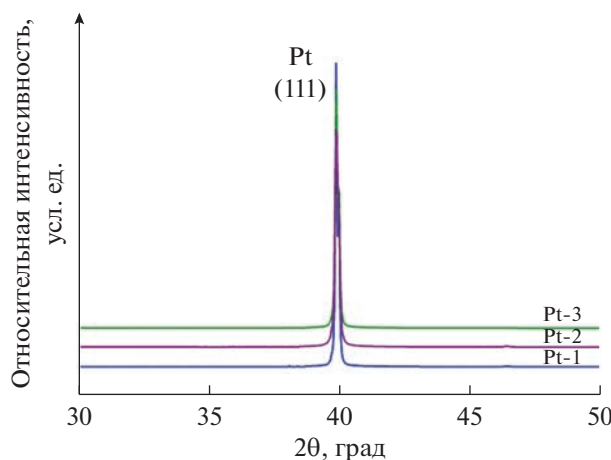


Рис. 4. Дифрактограммы пленочных образцов, полученных из II.

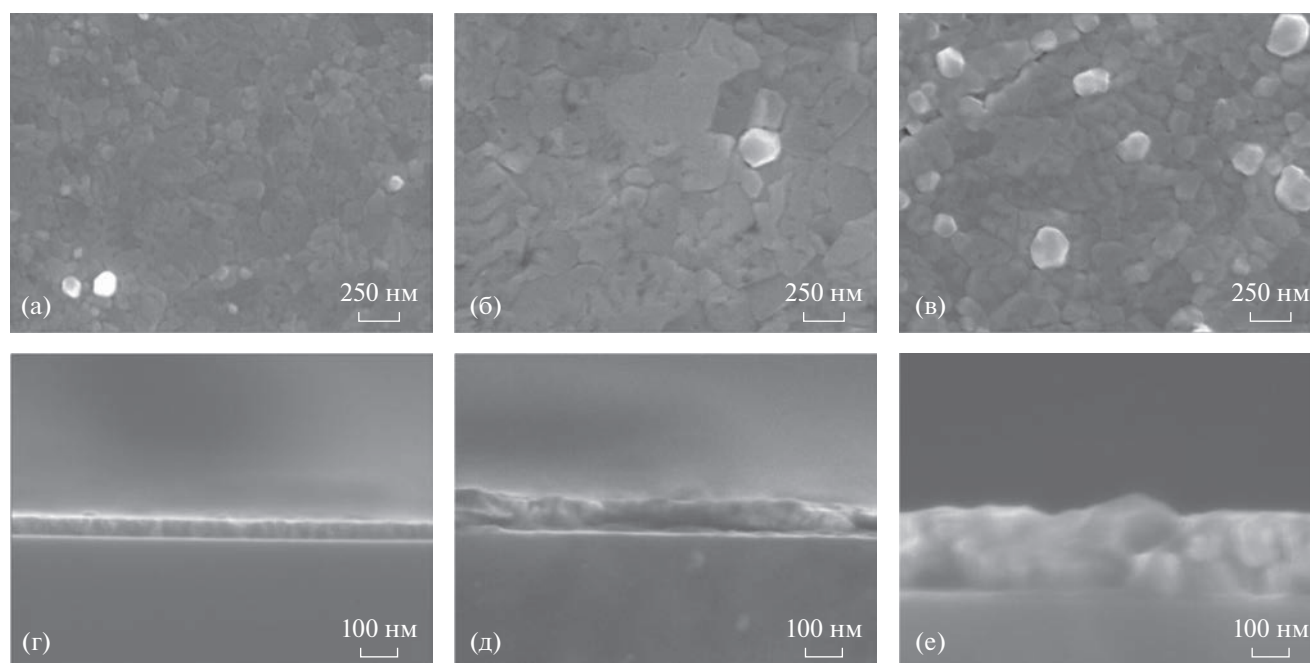


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности пленок Pt-1 (а), Pt-2 (б), Pt-3 (в) и поперечного сечения Pt-1 (г), Pt-2 (д), Pt-3 (е).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8 и 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liang L.C., Liao S.M., Zou X.R.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 20. P. 15118.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02494>
2. *Skabitsky I.V., Romadina E.I., Sakharov S.G. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 896. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.05.008>
3. *Lien C., Sun H., Qin X. et al.* // *Surf. Sci.* 2018. V. 677. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.07.002>
4. *Thurier C., Doppelt P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 1–2. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.04.005>
5. *Komiya S., Ezumi S., Komine N. et al.* // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 13. P. 3608.
<https://doi.org/10.1021/om900319a>
6. *Pichaandi K.R., Kabalan L., Amini H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 4. P. 2145.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02801>
7. *Ghosh B.N., Lentz D., Schlecht S. et al.* // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 3536.
<https://doi.org/10.1039/C4NJ02426E>
8. *Ghosh B.N., Hausmann H., Schlecht S. et al.* // *ZAAC*. 2013. V. 639. № 12–13. P. 2202.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201300277>
9. *Ghosh B.N., Schlecht S., Bauzá A.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 3498.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ00337D>
10. *Lindner R., Wagner C., Steinborn D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 25. P. 8861.
<https://doi.org/10.1021/ja901264t>
11. *Lanci M.P., Remy M.S., Lao D.B. et al.* // *Organometallics*. 2011. V. 30. № 14. P. 370.
<https://doi.org/10.1021/om200508k>
12. *Baker L., Cavanagh A.S., Seghete D. et al.* // *ACS Nano*. 2013. V. 7. № 7. P. 6337.
<https://doi.org/10.1021/nn402385f>
13. *Aaltonen T., Rahtu A., Ritala M.* // *Electrochem. Solid-state Lett.* 2003. V. 6. № 9. P. 130.
<https://doi.org/10.1149/1.1595312>
14. *Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al.* // *Coatings*. 2021. V. 11. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.3390/coatings11010078>
15. *Dorovskikh S.I., Zharkova G.I., Turgambaeva A.E. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 31. № 7. e3654.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3654>
16. *Zharkova G.I., Baidina I., Turgambaeva A. et al.* // *Polyhedron* 2012. V. 40. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.03.045>
17. *Zharkova G.I., Baidina I.A., Igumenov I.K. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. V. 37. P. 680.
<https://doi.org/10.1134/S1070328411080136>
18. *Mohlala L.M., Jen T.-C., Olubambi P.A.* // *Procedia Manuf.* 2019. V. 35. P. 1250.
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.083>
19. *Dorovskikh S.I., Krisyuk V.V., Mirzaeva I.V. et al.* // *Polyhedron*. 2020. V. 182. P. 114475.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114475>

20. *Dorovskikh S.I., Klyamer D.D., Mirzaeva I.V. et al.* // J. Fluor. Chem. 2021. V. 249. P. 109843.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109843>
21. *Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al.* // J. Organomet. 2010. V. 29. P. 2176.
<https://doi.org/10.1021/om100106e>
22. *Baldwin J.C., Kaska W.C.* // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 8. P. 2020.
<https://doi.org/10.1021/ic50150a063>
23. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
24. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
25. ADF 2022. SCM. Theoretical Chemistry. Amsterdam (The Netherlands): Vrije Universiteit, 2022.
<http://www.scm.com>
26. *Lenthe E. van, Ehlers A., Baerends E.J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 18. P. 8943.
<https://doi.org/10.1063/1.478813>
27. *Pye C.C., Ziegler T.* // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 101. № 6. P. 396.
<https://doi.org/10.1007/s002140050457>
28. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 9. P. 301.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
29. *Donnay G., Coleman L.B., Krueghoff N.G. et al.* // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 157.
30. *Zharkova G.I., Baidina I.A., Naumov D.Y. et al.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 4. P. 550.
<https://doi.org/10.1134/S0022476611030152>
31. *Paul H.* // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 1029.
<https://doi.org/10.1002/adem.201000078>
32. *Goswami J., Wang C.-G., Cao W., Dey S.K.* // Chem. Vap. Depos. 2003. V. 9. № 4. P. 213.
<https://doi.org/10.1002/cvde.20030624033>

УДК 47–386+541.49

1,2,4-ТРИФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРАЗЕОДИМА И ЭРБИЯ

© 2023 г. С. С. Дегтярева^{1, 2}, Д. А. Бардонов^{1, 2}, К. А. Лысенко^{2, 3}, М. Е. Миняев^{1, 4},
И. Э. Нифантьев^{1, 2, 3}, Д. М. Ройтерштейн^{1, 2, 4, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Взаимодействие трифенилциклопентадиенилкаталя с тетрагидрофуранатами хлоридов празеодима и эрбия, в зависимости от соотношения реагентов, приводит к образованию тетраядерных ат-комплексов $\{[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Pr}(\text{THF})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}\}_2(\text{C}_7\text{H}_8)_4$ (I) и $\{[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Er}(\text{THF})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})\}_2$ (III); и биядерных ат-комплексов $\{[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{LnCl}(\text{KCl})]_2 \text{Ln} = \text{Pr}$ (II), Er (IV) (CCDC № 2224244 (I), 2224243 (II), 2224245 (III), 2224242 (IV)). В основе сходных по строению комплексов I и III лежит остов $\{[\text{Ln}_2(\mu\text{-Cl})_3]_2(\mu\text{-Cl})_2\text{K}_2\}$, в III катион калия дополнительно координирован молекулой THF. В основе строения изоструктурных II и IV биядерный остов $[\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}]_2$.

Ключевые слова: лантаниды, трифенилциклопентадиенильный лиганд, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600540, **EDN:** SAGZHE

Замещенные циклопентадиенильные лиганды играют важную роль в дизайне и синтезе металлоорганических соединений 4f-элементов [1–4]. Большое разнообразие таких лигандов и одновременно интерес к ним обусловлены легкостью модификации циклопентадиенильного лиганда. Арилзамещенные циклопентадиенильные лиганды в этом плане особенно перспективны, благодаря возможности их модификации как за счет использования различного числа заместителей в циклопентадиенильном кольце, так и путем введения заместителей в арильный фрагмент [5–8]. Ранее мы сообщали о получении серии полифенилзамещенных циклопентадиенильных ат-комплексов гадолиния, неодима и тербия. В ряду этих соединений на примере моно- и бистрифенилциклопентадиенильных комплексов были обнаружены два устойчивых структурных мотива: биядерный остов $[\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}]_2$ для бисциклопентадиенильных комплексов $[\text{Cr}_2^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})\text{K}(\text{THF})_n]_2$, $n = 0$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb), $n = 2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$), и тетраядерный остов $\{[\text{Ln}_2(\mu\text{-Cl})_4]_2(\mu\text{-Cl})_2\text{K}_2\}$ для моноциклопентадиенильных комплексов $\{[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{THF})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})_n\}_2$, $n = 0$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 1 ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb) [9–11].

Представлялось интересным изучить структурные особенности аналогичных трифенилциклопентадиенильных комплексов лантанидов с большим и меньшим ионным радиусом, чем тербий и гадолиний, находящихся в середине 4f-ряда. Предполагалось, что движение к началу и/или к концу 4f-ряда, сопровождающееся соответствующим изменением ионных радиусов, приведет к перестройке координационной сферы ионов РЗЭ в этих комплексах.

Цель настоящей работы – синтез и изучение структуры моно- и бистрифенилциклопентадиенильных комплексов эрбия и празеодима и сопоставление особенностей их строения с родственными соединениями тербия, гадолиния и неодима.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–IV проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворов с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном.

$\text{PrCl}_3(\text{THF})_2$ и $\text{ErCl}_3(\text{THF})_3$ получали в соответствии с известной методикой [12]. Бензилкалий получали по модифицированной литературной методике [13]. 1,2,4-Трифенилциклопентадиен получали по известной методике [14], перекристаллизовывали из абсолютного спирта и высушивали в динамическом вакууме. Элементный анализ комплексов I–III выполняли на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer. Элементный анализ комплекса IV проводили на приборе Perkin-Elmer 24000 Series II elemental CHNS/O. Содержание металла определяли комплексонометрическим титрованием ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым.

Синтез $[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Pr}(\text{THF})_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}]_2(\text{C}_7\text{H}_8)_4$ (I). Раствор 0.265 г (2.04 ммоль) бензилкалия в 5 мл ТГФ медленно, при перемешивании, добавляли к 10 мл раствора 0.588 г (2 ммоль) 1,2,4-трифенилциклопентадиена в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1,2,4-трифенилциклопентадиенил-калия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии $\text{PrCl}_3(\text{THF})_2$ (0.783 г, 2 ммоль) в 6 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем центрифугировали для отделения осадка хлорида калия. Осадок промывали 5 мл ТГФ и снова центрифугировали. Супернатант объединяли и упаривали досуха. Полученное вязкое масло растворяли в 15 мл толуола, к раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 10 дней образовались ярко-зеленые кристаллы комплекса I. Кристаллы высушивали в динамическом вакууме. Выход комплекса I 0.764 г (0.289 ммоль, 58%).

Найдено, %: C 55.70; H 4.65; Pr, 20.87.
Для $\text{C}_{122}\text{H}_{116}\text{O}_4\text{Cl}_{10}\text{K}_2\text{Pr}_4$
вычислено, %: C 55.45; H 4.43; Pr, 21.35.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в толуоле. Судя по данным РСА, элементарная ячейка комплекса I содержит четыре молекулы толуола. Две из этих молекул теряются при высушивании в вакууме.

Синтез $[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{PrCl}(\text{KCl})]_2$ (II) выполняли по методике, аналогичной для комплекса I, исходя из 0.530 г (4.08 ммоль) бензилкалия, 1.176 г (4 ммоль) 1,2,4-трифенилциклопентадиена и 0.783 г, (2 ммоль) $\text{PrCl}_3(\text{THF})_2$. Выход II 0.787 г (0.470 ммоль, 47%).

Найдено, %: C 66.05; H 4.19; Pr, 16.99.
Для $\text{C}_{92}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{K}_2\text{Pr}_2$
вычислено, %: C 65.96; H 4.10; Pr, 16.84.

Синтез $[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Er}(\text{THF})_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})]_2$ (III) выполняли по методике, аналогичной для комплекса I, исходя из 0.265 г (2.04 ммоль) бензилкалия, 0.588 г (2 ммоль) 1,2,4-трифенилциклопентадиена и (0.979 г, 2 ммоль) $\text{ErCl}_3(\text{THF})_3$. Выход комплекса III 0.641 г (0.237 ммоль, 47%).

Найдено, %: C 51.75; H 4.34.
Для $\text{C}_{116}\text{H}_{116}\text{O}_6\text{Cl}_{10}\text{K}_2\text{Er}_4$
вычислено, %: C 51.45; H 4.32.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор III в ТГФ.

Синтез $[(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{ErCl}(\text{KCl})]_2$ (IV) выполняли по методике, аналогичной для комплекса I, исходя из 0.265 г (2.04 ммоль) бензилкалия, 0.588 г (2 ммоль) 1,2,4-трифенилциклопентадиена и 0.490 г (1 ммоль) $\text{ErCl}_3(\text{THF})_3$. При выделении IV вязкое масло, образовавшееся при упаривании реакционной смеси после центрифугирования промывали 10 мл толуола, отделяли розовый осадок центрифугированием и растворяли его в 15 мл ТГФ. К раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 10 дней образовались розовые кристаллы. После высушивания в вакууме выход кристаллов составил 0.062 г. К маточному раствору добавляли еще 20 мл гексана, при этом дополнительно образовалось еще 0.139 г IV. Суммарный выход IV 0.201 г (0.201 ммоль, 23%).

Найдено, %: C 62.94; H 4.09.
Для $\text{C}_{92}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{K}_2\text{Er}_2$
вычислено, %: C 63.95; H 3.97.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор IV в ТГФ. Заниженные данные элементного анализа в случае комплекса IV, так же как и низкий выход, заставляют предполагать, что выделенный монокристаллический образец не является основным продуктом данной реакции, а представляет собой лишь одно из нескольких соединений. Действительно, при воспроизведении синтеза IV в ряде случаев из реакционной смеси был выделен в кристаллическом виде сольват 1,2,4-трифенилциклопентадиенил-калия.

РСА комплексов I–IV проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (детектор Photon-III, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены по программе SAINT [15]. Учет поглощения кристаллом проведен полумэмпирически по эквивалентным отражениям в программе SADABS [16]. Структуры расшифрованы прямым методом в программе SHELXT [17] и уточнены

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{108}H_{100}O_4Cl_{10}K_2Pr_4 \cdot 4(C_7H_8)$	$C_{92}H_{68}Cl_4K_2Pr_2$	$C_{116}H_{116}O_6Cl_{10}K_2Er_4$	$C_{92}H_{68}Cl_4K_2Er_2$
<i>M</i>	2826.74	1675.28	2707.82	1727.98
<i>T</i> , К	112	105	100	123
Кристаллическая система	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>Iba2</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Iba2</i>
<i>Z</i> (<i>Z'</i>)	8 (1)	8 (1)	2 (0.5)	8 (1)
<i>a</i> , Å	24.9719(14)	17.5395(8)	13.3267(2)	17.420(3)
<i>b</i> , Å	17.1060(10)	25.2497(15)	33.6011(6)	25.059(3)
<i>c</i> , Å	29.7298(16)	16.9294(10)	13.5223(2)	16.884(3)
β, град	102.940(2)	90	116.6339(7)	90
<i>V</i> , Å ³	12377.2(12)	7497.5(7)	5412.65(15)	7370.6(18)
ρ(выч.), г см ^{−3}	1.517	1.484	1.661	1.557
μ, мм ^{−1}	1.883	1.585	3.447	4.744
<i>F</i> (000)	5696	3376	2680	3448
2θ _{max} , град (полнота)	58 (0.998)	58 (0.999)	60 (0.999)	52 (0.999)
Число измеренных отражений	51262	34379	195071	15698
Число независимых отражений	16384	9932	15766	7163
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12284	7169	14559	5174
Количество уточняемых параметров	709	452	668	452
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0530	0.0561	0.0287	0.0626
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.1161	0.1166	0.0625	0.1460
GOOF	1.030	0.990	1.116	0.945
Остаточная электронная плотность (min/max), е Å ^{−3}	−1.120/1.098	−0.815/0.906	−1.501/1.604	−0.828/1.627

МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 в программе SHELXL-2018 [18]. При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.950 Å для ароматических, 0.990 Å для метиленовых и 1.000 Å для циклопентадиенильных атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–IV приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–IV депонированы в Кембриджском

банке структурных данных (CCDC № 2224242–2224245, deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Действием раствора 1,2,4-трифенилциклопентадиенилкалия в ТГФ на суспензию тетрагидрофураната хлорида празеодима $\text{PrCl}_3(\text{THF})_2$ в ТГФ, в зависимости от соотношения реагентов, были получены ат-комплексы $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Pr}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}]_2$ (I) и $[\text{Cp}_2^{\text{Ph}_3}\text{PrCl}(\text{KCl})]_2$ (II) (THF = тетрагидрофуран, Cp^{Ph_3} = 1,2,4-трифенилциклопентадиенил) (схема 1).

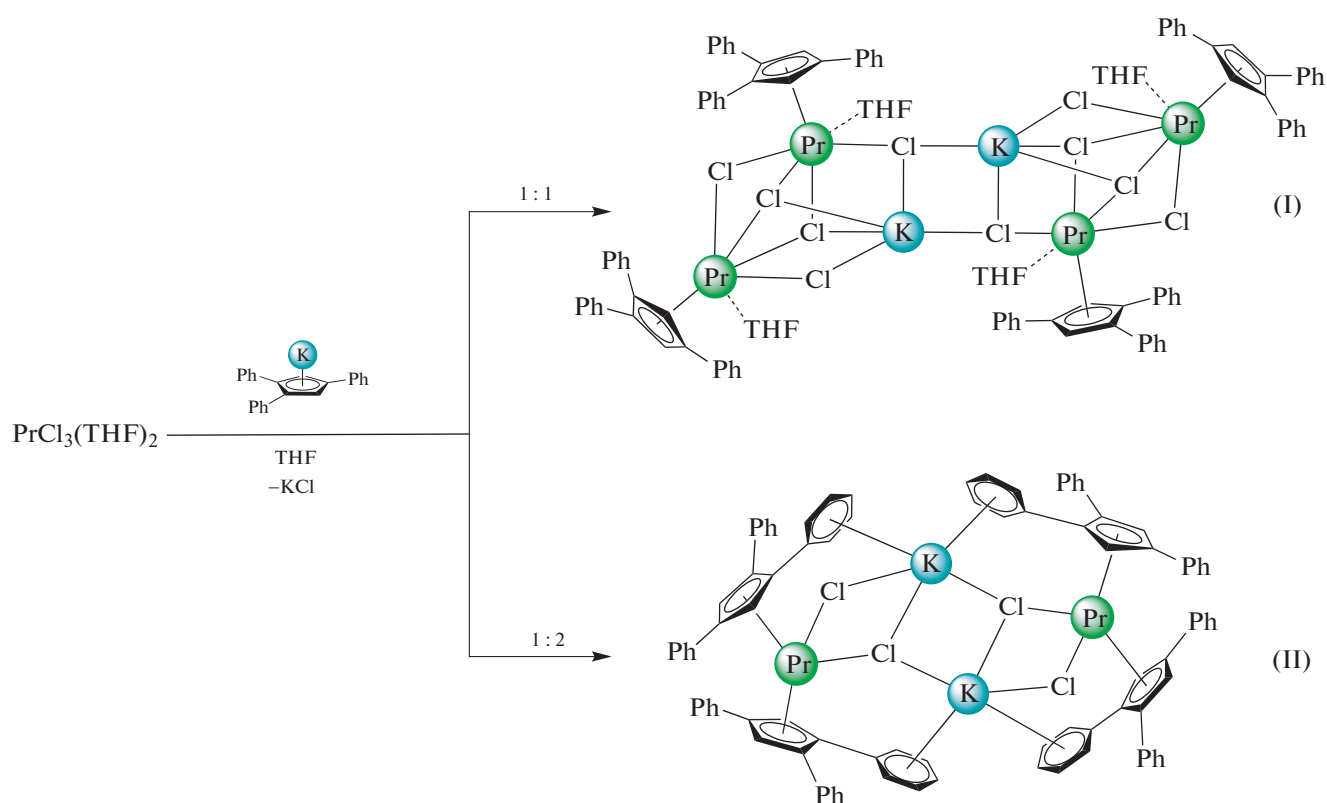


Схема 1.

Строение полученных соединений установлено методом РСА. Комплекс I состоит из двух эквивалентных фрагментов $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Pr}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}]$, объединенных двумя связями K–Cl (рис. 1). Комплекс I изоструктурен аналогичному комплексу неодима $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Nd}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}]_2$ [11], однако отличается от аналогичных трифенилциклопентадиенильных комплексов гадолиния и тербия $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})]_2$ [9] (Ln = Gd, Tb) координационным окружением ионов калия: в комплексе I ион калия координи-

ван четырьмя μ_3 -мостиковыми и одним μ_2 -мостиковым атомом хлора, а также η^6 -координирован фенильным заместителем одного из циклопентадиенильных лигандов, тогда как в комплексах $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})]_2$ ион калия, помимо пяти хлоридных лигандов, координирован атомом кислорода молекулы ТГФ и η^2 -координирован фенильной группой.

Каждый из двух неэквивалентных катионов празеодима в I координирован четырьмя мостиковыми хлоридными лигандами, атомом кислорода

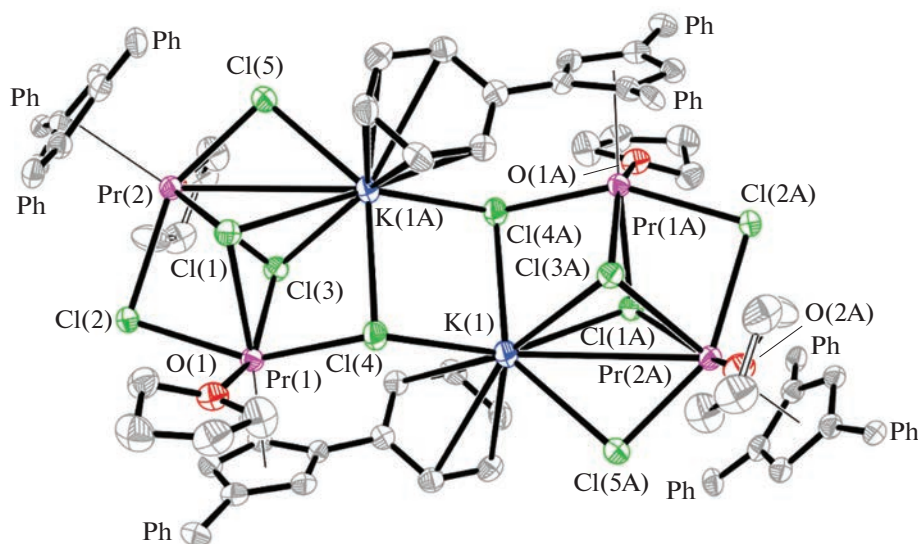


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода, часть фенильных групп и разупорядоченность координированных молекул ТГФ не показаны.

молекулы ТГФ и η^5 -циклопентадиенильным анионом (КЧ 8). Значения углов разворота фенильных колец относительно циклопентадиенильного кольца находятся в диапазоне от 8.7° до 44.9° , при этом значения углов разворота фенильных колец в положении 4 циклопентадиенильного аниона заметно меньше соответствующих значений для фенильных колец в положениях 1 и 2 (см. табл. 2).

Интересно, что практически все моноарил-циклопентадиенильные комплексы лантанидов, не содержащие иных лигандов, кроме циклопен-

тадиенильного и галогенидного, содержат структурный мотив $[M_4K_2Cl_{10}]$ [9, 11, 19–21]. Единственным исключением является комплекс $[Cr^{Ph_3}YCl_2(THF)_3]$, имеющий моноядерное строение [22]. Известен пример подобного структурного мотива и в химии *d*-металлов [23].

Бисциклопентадиенильный комплекс II, так же как и I, расположен на центре инверсии (рис. 2). Он относится к достаточно редкому в лантанидоорганической химии структурному типу ат-комплекса, в котором катион щелочного металла не координиро-

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов I–IV

Параметр	I	II	III	IV
Длины связей Ln–C _{Cr} , Å	2.733(5)–2.833(5)	2.735(8)–2.829(8)	2.626(2)–3.751(3)	2.61(1)–2.71(2)
Расстояния Ln–C _{центр} , Å	2.505, 2.516	2.497, 2.500	2.393, 2.405	2.358, 2.364
Длины связей Ln–Cl, Å	2.692(1)–2.920(1)	2.680(2), 2.721(2)	2.5658(9)–2.8750(7)	2.560(4), 2.598(4)
Длины связей Ln–O _{THF} , Å	2.449(3), 2.461(3)		2.338(3)–2.345(2)	
Углы разворота фенильных колец в положениях 1 и 2 циклопентадиенильного кольца, град	28.9, 44.9; 38.4, 40.9	35.1, 38.6; 19.3, 59.4	35.6, 38.3; 30.1, 37.4	36.2, 39.8; 18.0, 58.7
Углы разворота фенильных колец в положении 4 циклопентадиенильного кольца, град	8.7; 14.8	15.4; 22.5	18.1; 19.5	16.9; 22.8
Расстояния K...C _{Ph} , Å	3.050(5)–2.562(4)	3.05(1)–3.513(9)	3.234(4), 3.332(4), 3.580(4)	3.06(2)–3.41(2)

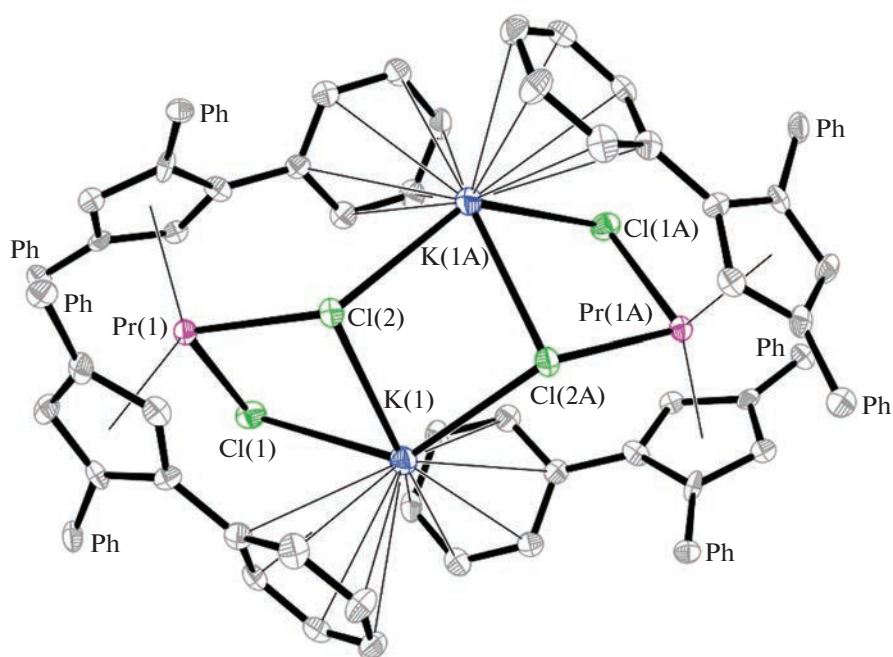


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса II в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода и часть фенильных групп не показаны

ван O- или N-донорным лигандом: $[\text{Cr}_2\text{LnX}_2\text{M}]$, где Cr — замещенный или незамещенный циклопентадиенильный лиганд, X — анионный лиганд, M —

катион щелочного металла. Для празеодима комплексы такого типа ранее не были известны.

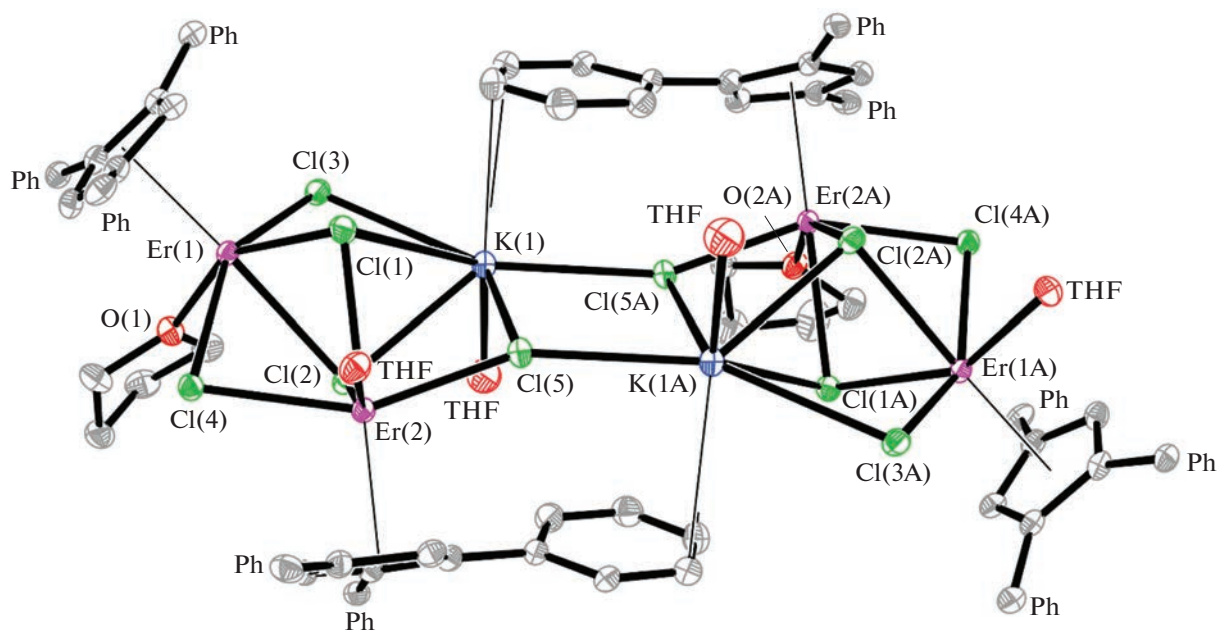


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса III в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода, часть фенильных групп и атомы углерода молекул ТГФ не показаны для упрощения рисунка.

Ион празеодима в комплексе II координирован двумя η^5 -циклопентадиенильными лигандами и двумя хлоридными лигандами (КЧ 8), как и в случае комплекса I. При этом расстояние $\text{Pr}-\text{Cp}^{\text{Ph}_3}_{\text{центр}}_{\text{оид}}$ для бисциклопентадиенильного комплекса несколько меньше (среднее расстояние 2.498 Å), чем для моноциклопентадиенильного комплекса (среднее расстояние 2.510 Å). В то же время средние значения углов разворота фенильных колец относительно циклопентадиенильного кольца для II значительно выше, чем для I. Средние значения углов разворота составляют 38.1° (II) и 29.3° (I) для фенильных колец в положениях 1 и 2 циклопентадиенильного лиганда, и

18.9° (II) и 11.7° (I) для фенильных колец 4-ом положении соответственно. Такое значительное различие может говорить о большей стерической нагруженности иона празеодима в комплексе II, по сравнению с комплексом I.

Комплекс II изоструктурен описанным ранее аналогичным соединениям гадолиния и тербия [9].

Комплексы эрбия $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Er}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})]_2$ (III) и $[\text{Cp}_2^{\text{Ph}_3}\text{ErCl}(\text{KCl})]_2$ (IV) получены по аналогии с комплексами празеодима (схема 2). Комплексы III и IV были выделены из реакций перекристаллизацией из смесей ТГФ–гексан.

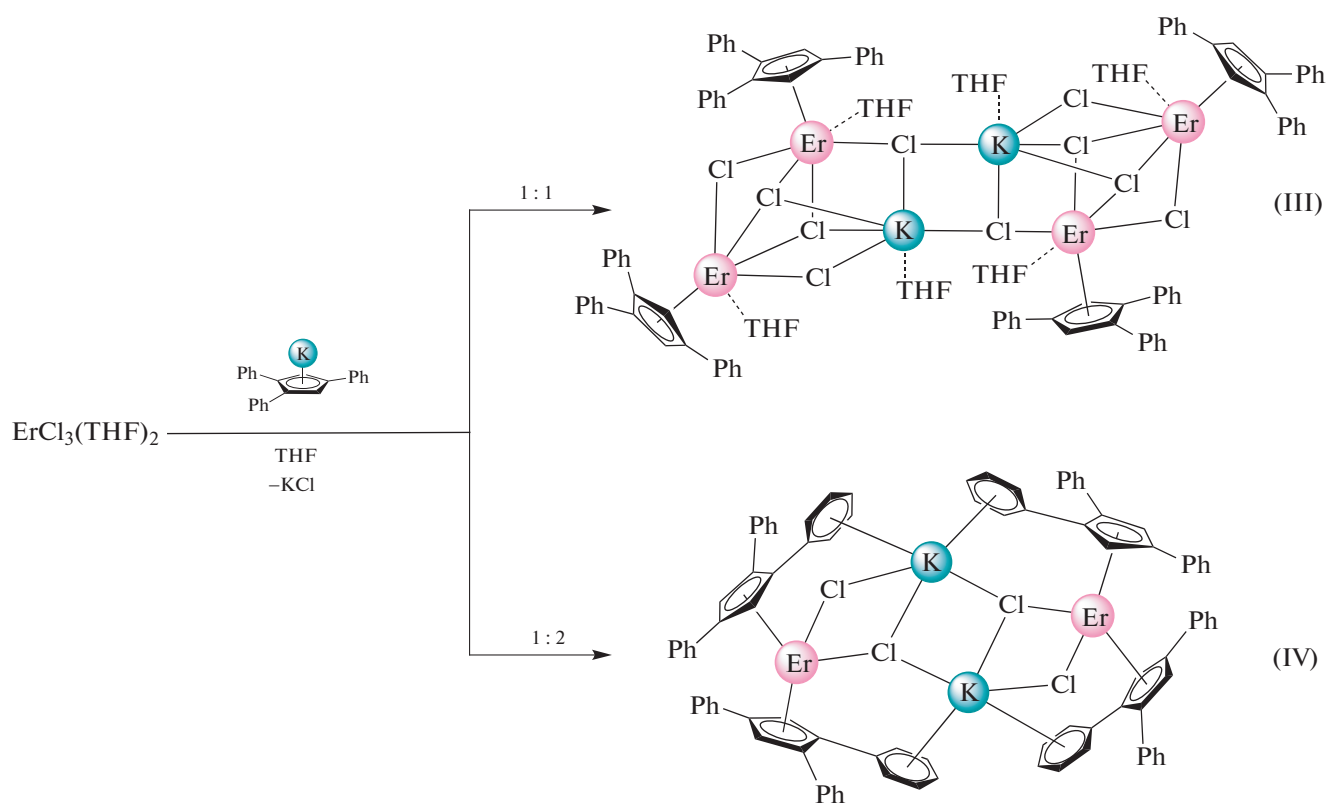


Схема 2.

Строение комплекса III также было установлено методом РСА. Комплекс III (рис. 3) сходен по строению с I. Основное отличие в строении I и III состоит в координационном окружении иона калия. В комплексе празеодима I ион калия координирован пятью хлоридными лигандами и π -системой одного из фенильных колец трифенилциклопентадиенильного лиганда, в комплексе эрбия III ион калия координирован пятью хлоридными лигандами и молекулой тетрагидрофурана. Комплекс III изоструктурен комплексам гадолиния и

тербия $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{THF})]_2$ [9] ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$), что в целом достаточно ожидаемо с учетом близости величин ионных радиусов Gd^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} .

Строение IV (рис. 4) также установлено методом РСА рентгеноструктурного анализа, комплекс IV изоструктурен комплексу II, а также аналогичным комплексам тербия и гадолиния [20].

В результате данной работы были получены и структурно охарактеризованы моно- и бистрифе-

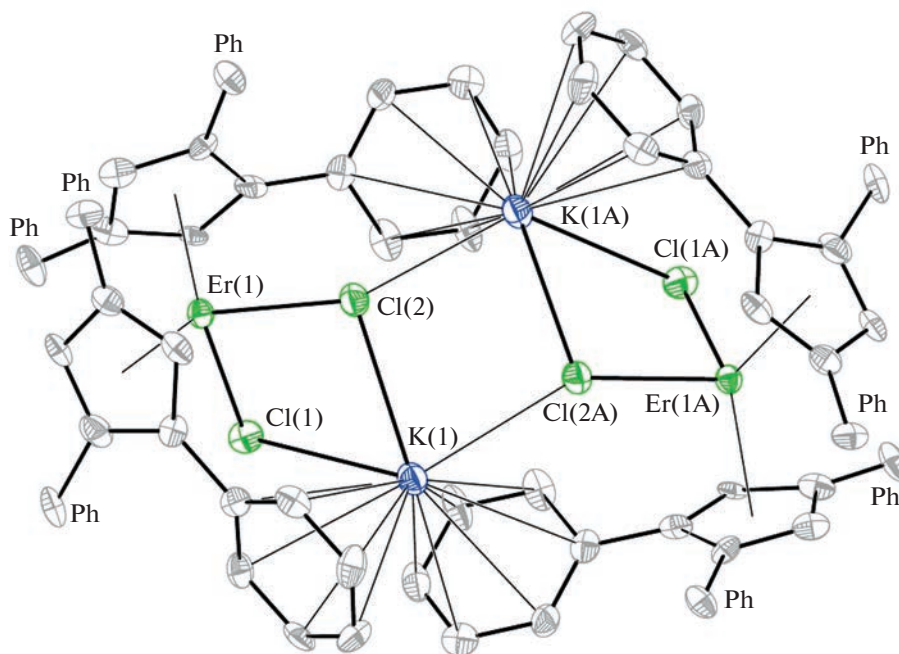


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса IV в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода и часть фенильных групп не показаны для упрощения рисунка.

нилциклопентадиенилхлоридные комплексы эрбия и празеодима. Все полученные соединения представляют собой ат-комплексы. При этом моноциклопентадиенильный комплекс празеодима I изоструктурен родственному комплексу неодима, а комплекс эрбия III — комплексам тербия и гадолиния, в то время как бисциклопентадиенильные комплексы празеодима II и эрбия IV изоструктурны аналогичным бисциклопентадиенильным комплексам тербия и гадолиния.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arndt S., Okuda J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 1953.
2. Edelmann F.T. // Comprehensive Organometallic Chemistry III. Elsevier, 2007. P. 1.
3. Day B.M., Guo F.S., Layfield R.A. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 8. P. 1880.
4. Evans W.J., Davis B.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2119.
5. Xu J., Gao W., Zhang Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. № 1. P. 1505.
6. Ye J., Deng D., Gao Y. et al. // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. V. 134. P. 22.
7. Zhang X., Ye J., Xu L. et al. // J. Lumin. 2013. V. 139. P. 28.
8. Yang L., Ye J., Xu L. et al. // RSC Adv. 2012. V. 2. № 30. P. 11529.
9. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
10. Minyaev M.E., Komarov P.D., Roitershtein D.M. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. № 15. P. 2892.
11. Minyaev M.E., Vinogradov A.A., Roitershtein D.M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 818. P. 128.
12. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer) / Eds. Edelmann, F.T., Herrmann, W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
13. Lochmann L., Trekoval J. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. № 1. P. 1.
14. Hirsch S.S., Bailey W.J.J. // Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
15. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
16. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 71. P. 3.
19. Бардонов Д.А., Лысенко К.А., Нифантьев И.Э., Ройтерштейн Д.М. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 5. С. 296 (Bardonov D.A., Lysenko K.A., Nifant'ev I.E., Roitershtein D.M. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48.

- № 5. P. 295.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422050013>
20. *Vinogradov A.A., Komarov P.D., Puntus L.N. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 533. № 120777.
21. *Komarov P.D., Nifant'ev I.E., Roitershtein D.M., Minyaev M.E.* // J. Chem. Crystallogr. 2021. V. 51. P. 352.
22. *Ройтерштейн Д.М., Миняев М.Е., Михайлюк А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. С. 1726 (*Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhaylyuk A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1726).
23. *Fohlmeister L., Jones C.* // J. Chem. Crystallogr. 2014. V. 44. P. 301.