-

# Том 48, номер 7, 2022

Номер посвящен 70-летию академика В.И. Овчаренко	
Академику Виктору Ивановичу Овчаренко 70 лет!	387
Вердазилы в координационной химии Г. Н. Липунова, Т. Г. Федорченко, О. Н. Чупахин	389
Амиды олова на основе лигандов аценафтениминового ряда В. А. Додонов, О. А. Кушнерова, Р. В. Румянцев, Е. А. Уливанова, А. Н. Лукоянов, Д. А. Разборов, И. Л. Федюшкин	404
Генерирование долгоживущего феноксильного радикала в биядерном пивалатном комплексе меди(II) с 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-(3,5-бис(4-пиридил)пиридил)фенолом В. Н. Дорофеева, А. В. Павлищук, М. А. Кискин, Н. Н. Ефимов, В. В. Минин, К. С. Гавриленко, С. В. Колотилов, В. В. Павлищук, И. Л. Еременко	414
Ацетилацетонатный комплекс Pt(II) на основе 5-(3-аминофенил)-2-(2-тиенил)пиридина, синтез, кристаллическая структура, фотофизические свойства Д. С. Копчук, П. А. Слепухин, О. С. Тания, А. П. Криночкин, Г. В. Зырянов, О. Н. Чупахин	422
Синтез, строение и свойства комплексов редкоземельных металлов (Pr(III), Tb(III), Ho(III) и Er(III)) с 2-меркаптопиридин-N-оксидом В. П. Штефанец, Г. В. Шилов, Е. И. Куницына, Р. Б. Моргунов, Н. А. Санина, С. М. Алдошин	428
Напряжение пробоя в аргоне, азоте и гексафториде серы как функция температуры <i>А. В. Бородулина, О. В. Минакова, С. Л. Вебер</i>	445

## АКАДЕМИКУ ВИКТОРУ ИВАНОВИЧУ ОВЧАРЕНКО 70 ЛЕТ!

**DOI:** 10.31857/S0132344X2207009X



11 июля 2022 г. исполняется 70 лет ученому с мировым именем и выдающемуся организатору научных исследований академику Виктору Ивановичу Овчаренко!

Виктор Иванович родился 11 июля 1952 г. в селе Верх-Ирмень Новосибирской области. В 1974 г. окончил факультет естественных наук Новосибирского государственного университета. В период с 1974 по 1992 гг. он работал в Институте неорганической химии СО АН СССР (в дальнейшем СО РАН), с 1992 г. – в Институте "Международный томографический центр" СО РАН в должности заведующего лабораторией и заместителя директора по научной работе, директора института (2016–2018) и руководителя научного направления (с 2018 г.).

В.И. Овчаренко принадлежит к числу основателей одной из областей современной химии — дизайна молекулярных магнетиков. Под его руковод-

ством разработаны оригинальные методы синтеза функционализированных нитронил-нитроксильных и иминонитроксильных стабильных радикалов. Внесен фундаментальный вклад в развитие области синтеза, исследования динамических структурных и магнитных эффектов в гетероспиновых координационных соединениях переходных металлов со стабильными органическими радикалами. В результате пренизионных исслелований этих классов соединений В.И. Овчаренко с сотрудниками открыты неклассические спиновые переходы в дышащих кристаллах – комплексах меди с нитроксилами, движущей силой которых является переориентация ян-теллеровских осей, вызываемая обратимой динамикой структурных параметров стереохимически нежестких молекул. Указанная структурная динамика и неклассические спиновые переходы индуцируются изменением температуры, давления или фотооблучением.

Виктор Иванович и его коллеги внесли значимый вклад в развитие координационной химии производных бензохинонов и радикалов семихинонового ряда. В частности, под его руководством впервые проведены исследования кристаллической структуры и особенностей магнитного поведения семихинолятов щелочных металлов, являющихся ценнейшими исходными соединениями в химии редокс-активных комплексных соединений. Впервые получен и охарактеризован широкий ряд соединений гексафторацетилацетонатов переходных металлов с бензохинонами и катехолатов лантаноидов.

Под руководством В.И. Овчаренко синтезированы и исследованы спин-меченые ферроцены и циретрены. Открыто редокс-индуцируемое изменение координации парамагнитного лиганда, обнаружена новая химическая реакция, давшая доступ к особому классу гетероспиновых соединений. Получены уникальные органические парамагнетики, перспективные в качестве контрастных средств для магнитно-резонансной томографии, обладающие низкой токсичностью. Развиты методы управления структурой и магнитным поведением гетероспиновых координационных соединений при действии температуры, давления или фотооблучения.

В созданной В.И. Овчаренко Лаборатории многоспиновых координационных соединений Международного томографического центра СО РАН под его руководством сформировался коллектив высококлассных исследователей — профессионалов в области синтетической органической, металлоорганической и координационной химии, кристаллохимии и магнетохимии. В лаборатории прошли научную стажировку исследователи из Франции и Японии. В области синтеза многоспиновых координационных соединений и дизайна молекулярных магнетиков научная школа академика В.И. Овчаренко является ведущей в России и одной из наиболее узнаваемых во всем мире.

Более 30 лет Виктор Иванович преподавал, вел семинары и читал лекции на факультете естественных наук Новосибирского государственного университета, занимая должность профессора кафедры общей химии. Он подготовил более 15 кандидатов и докторов наук, опубликовал 6 монографий и более 360 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Он принимает активное участие в работе российских и международных конференций, являясь не только их активным организатором, но и пленарным или ключевым докладчиком.

В.И. Овчаренко стоял у истоков организации постоянно действующей международной конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики" (проводится на территории Российской Федерации), ежегодного (с 2007 г.) Российско-японского семинара "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices", посвященного соединениям с открытой электронной оболочкой и молекулярным спиновым устройствам, организовал первую всероссийскую конференцию "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты". В 2014 г. им была организована и впервые проведена на территории России (он являлся председателем организационного комитета) самая крупная международная конференция в области молекулярного магнетизма — 14-ая Международная конференция по молекулярным магнетикам (14th International Conference on Molecule Based Magnets, ICMM-2014), координирующая все мировые исследования в этой области.

Академик В.И. Овчаренко является членом Бюро отделения химии и наук о материалах (ОХНМ) РАН, научных советов ОХНМ РАН по органической и неорганической химии, объединенного ученого совета СО РАН по химическим наукам. С 2010 г. он представляет Российскую Федерацию в Международном консультативном комитете по молекулярным магнитам. Входит в состав редколлегий журналов "Известия академии наук. Серия химическая", "Координационная химия" и редакционного совета "Журнала структурной химии".

Вклад Виктора Ивановича Овчаренко в развитие химической науки высоко оценен отечественной и мировой научной общественностью. Он — лауреат Государственной премии Российской Федерации в области науки и техники (1994) за цикл работ "Нитроксильные радикалы имидазолина" и Международных премий для высоко цитируемых ученых: Scopus Awards, Elsevier (2018) и Reaxys Award, Elsevier (2019).

Редакционная коллегия и редакция журнала "Координационная химия" поздравляют Виктора Ивановича с юбилеем, желают крепкого здоровья, долгих лет активной творческой деятельности, генерации мощных импульсов как для дальнейшего развития существующих, так и создания принципиально новых научных направлений, всего самого доброго!

Редколлегия

УЛК 547.88

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

# ВЕРДАЗИЛЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

© 2022 г. Г. Н. Липунова<sup>1</sup>, Т. Г. Федорченко<sup>1, \*</sup>, О. Н. Чупахин<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельиина. Екатеринбург. Россия

\*e-mail: dervabina@ios.uran.ru Поступила в редакцию 14.01.2022 г. После доработки 01.02.2022 г. Принята к публикации 02.02.2022 г.

Настоящий миниобзор, описывающий моно- и бирадикальные структуры гетероциклических радикалов — вердазилов — в роли лигандов и типы их металлокомплексов основан на анализе научной литературы, опубликованной с 2000 по 2021 гг. В большинстве случаев в составе комплексов моновердазильные радикалы описаны как N,N-бидентатные или N,N,N-тридентатные редокс-активные лиганды. Рассмотрены бирадикальные системы, содержащие вердазил. Приведены примеры других соединений вердазилов с металлами.

Ключевые слова: вердазил, оксовердазил, бирадикал, металлокомплекс DOI: 10.31857/S0132344X22070064

 $\pi$ -Делокализованные стабильные радикалы стали важным структурным элементом ультрасовременных материалов для технологического и биологического применения [1-3]. К такому типу соединений относятся гетероциклические радикалы — вердазилы, различающиеся природой группы в положении 6: вердазилы Куна (1) представляют радикалы с насыщенным углеродным атомом и оксовердазилы (2), содержащие карбонильную группу (схема 1).



Схема 1.

Высокая химическая стабильность, синтетическая гибкость, способность к образованию металлокомплексов делают вердазилы одним из наиболее привлекательных и больших классов стабильных радикалов [4]. Они находят применение в различных областях химии, физики, биологии в качестве стабилизаторов, спиновых меток, строительных блоков для создания молекулярных магнетиков, органических материалов с фотопереключаемыми или проводящими свойствами. Пристальное внимание к металлокомплексам

этих радикалов обусловлено возможностью создания на их основе новых гибридных магнитных материалов [5-8]. Химии вердазильных радикалов, в том числе координационной химии, посвяшен ряд обзоров [9–12]. В данном миниобзоре рассмотрены структуры вердазилов как лигандов и типы металлокомплексов на их основе.

## МОНОВЕРДАЗИЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Билентатные лиганды. Способность вердазильных радикалов к образованию металлокомплексов привлекла внимание исследователей значительно позднее, чем другие их свойства. 6-Оксовердазилы являются стабильными редокс-активными гетероциклическими радикалами, которые обладают структурной универсальностью благодаря различным заместителям и могут быть включены непосредственно в лиганды полипиридильного типа. Они стали платформой для стремительного развития координационной химии вердазилов.

Введение N-содержащих гетероциклов в положение 3 оксовердазила позволило получить бидентатные редокс-активные лиганды для синтеза моно- и биядерных комплексов. Так, ряд металлокомплексов (3а-3k) получен на основе 1,5-R-6-оксо-3-(пиридин-2-ил)вердазилов. Структура таких комплексов зависит от природы металла, аниона Х, условий получения и наличия замести-



Рис. 1. Химическая (а) и молекулярная (б) структура комплекса (3j) (ССDC № 748432) [15].

телей в лиганде. Комплексы с диамагнитными металлами Zn(II) (3a), (3b) и Cd(II) (3c), (3d) характеризуются тетраэдрическим окружением металла (схема 2) [13]. Моноядерную псевдооктаэдрическую структуру имеют комплексы с парамагнитными металлами Mn(II) (3e), Ni(II) (3f) [14]. Комплексы Ru(II) (3j), (3k) с дополнительными ацетилацетонатными (Acac) и гексафторацетилацетонатными (**Hfac**) лигандами имеют близкое строение с октаэдрическим координационным узлом (рис. 1) [15]. Однако большое различие в их спектрах ЭПР и электрохимических свойствах показывает, что делокализация заряда очень чувствительна к природе  $\beta$ -дикетонатного лиганда. В комплексах Pd(II) (3g) и Pt(II) (3h) окружение металла планарное (рис. 2) [16].



(3): R = Me: Zn, Cl (a), Zn, I (b); Cd, Cl (c),Cd, I (d); Mn, Hfac (e), Ni, Hfac (f); R = i-Pr: Pd, Cl (g); Pt, Cl (h); Ru, Acac (j); Ru, Hfac (k)

#### Схема 2.

Для комплекса, полученного с использованием CuBr, определена димерная структура (4), в которой имеет место слабый антиферромагнитный обмен междусвободнымирадикалами[17].Координационный полиэдр комплекса Cu(I) (5) на основе 1,5-диметил-3-(6-метилпиридин-2-ил)-6-оксовердазила представляет собой уплощенный псевдотетраэдр [18]. Комплекс (4) с 1,5-ди(изопропил)-3-(6-изопропилпиридин-2-ил)-6-оксовердазилом получен не из радикала, а окислением его предшественника – тетразана – бензохиноном в присутствии Cu(I) [19]. Координационный узел представляет собой искаженный тетраэдр, угол между плоскостями вердазильных лигандов равен 75°. Структура комплексов (3) с

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022



Рис. 2. Химическая (а) и молекулярная (б) структура комплекса (3g) (ССDС № 787980) [16].

Zn, Cd, Mn, Ni, Pd, Pt, а также комплексов (4)–(6) подтверждена данными PCA.

На основе 3-(имидазол-2-ил)содержащих вердазилов синтезирована группа моноядерных металлокомплексов (7) и изучена их структура различными методами, включая РСА (схема 3) [20]. Комплекс Cu(II) с 1,5-ди(изопропил)-3-(N-метилимидазол-2-ил)вердазилом (7f) характеризуется октаэдрическим окружением иона меди, причем связанные с Cu атомы азота вердазила занимают аксиальные положения. Комплексы Ni(II) (7a) и Mn(II) (7b) с 1,5-диметил-3-(имидазол-2-ил)вердазилом изоструктурны. Ион металла связан с четырьмя атомами кислорода лиганда Нfac и двумя атомами азота вердазила с образованием искаженной октаэдрической структуры (рис. 3) [21]. В комплексах Pd(II) (7g) и Pt(II) (7h) на основе 1,5ди(изопропил)-3-(N-метилимидазол-2-ил)вердазила окружение металла планарное [16]. В кристалле комплексы образуют ансамбли с  $\pi$ -стэкинговой архитектурой. Первые комплексы лантанидов (Gd, Tb, Dy) (7c)–(7e) получены с 1,5-диметил-3-(имидазол-2-ил)вердазилом [22]. Все они изоморфны, в их структуре присутствуют одномерные цепи, в которых вердазильный лиганд мостиком связывает два иона лантанида.



Gd, Hfac (c); Tb, Hfac (d); Dy, Hfac (e);

R,  $R_1 = i$ -Pr, Me: Cu, Hfac (f); Pd, Cl (g); Pt, Cl (h)

#### Схема 3.

Комплекс (8) синтезирован взаимодействием ции имеет место окисление тетразана и восстатетразана и хлорида Cu(II) [23]. В процессе реак- новление меди. По данным PCA, структура ком-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022



Рис. 3. Химическая (а) и молекулярная (б) структура комплекса (7а) (ССDС № 653518) [21].

плекса не совсем обычна, ион меди находится в квазилинейном окружении. Вердазил в данном случае выступил в роли монодентатного лиганда. С использованием в качестве лиганда 1,5-диметил-3(1-метилпиразол-3-ил)-6-оксовердазила был получен комплекс рутения (9) [24]. С энантиочистым оксоведазилом, содержащим у С<sub>3</sub> (-)-пиненпиридинильный заместитель, синтезирован комплекс Cu(II) (10) [25]. По данным PCA, структура этого комплекса подобна ранее описанным комплексом типа Vd···CuCl<sub>2</sub> (Vd = вердазил). Однако длинный межмолекулярный контакт Cu-N (3.889 Å) связывает две молекулы комплекса (10) в центросимметричные димеры. Атом Си находится в псевдооктаэдрическом координационном окружении.

Введение в положение 3 оксовердазила пиримидинового фрагмента позволило синтезировать как моно-, так и биядерные комплексы. Взаимодействие 1,5-диметил-3-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)оксовердазила с перхлоратом Ag(I) привело к образованию моноядерного комплекса (11) (схема 4) [26]. По данным РСА комплекс (11) построен из катионных цепей ионов серебра, мостиком связывающих бидентатные лиганды. С ионами Mn(II) и Ni(II) этот вердазил образует биядерные комплексы (12) с октаэдрическим окружением каждого иона металла [27]. Подобную структуру имеют и комплексы (12) с Ru(II), синтезированные на основе 1,5-ди(изопропил)-3-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)оксовердазила [28].



(12): R = Me: Mn, Hfac (a); Ni, Hfac (b); R = i-Pr: Ru, Acac (c); Ru, Hfac (d); (11): Ni (a), Co (b) **Cxema 4.** 



Рис. 4. Химическая (а) и молекулярная (б) структура комплекса (14а) (ССDС № 997842) [30].

1,5-Диметил-3-карбоксил-6-оксовердазил использован как бидентатный N,O-лиганд, депротонированная форма которого хорошо растворима в воде, что позволяет синтезировать комплексы в водной среде, в том числе с использованием гидротермального метода [29]. Комплексы на его основе с Ni(II) и Co(II) (13) получены взаимодействием предшественника радикала с перхлоратами металлов в водно-щелочной среде. По данным PCA, оба комплекса имеют псевдооктаэдрическое окружение иона металла, состоящее из двух N,O-хелатирующих вердазильных лигандов в *анти*-конфигурации в экваториальной плоскости и двух *транс*-аквалигандов в аксиальных положениях.

Вердазил, содержащий дифенилфосфиновую группу, был использован как еще один бидентатный лиганд для синтеза комплекса Pd(II) (14) (рис. 4) [30]. Данными PCA показано непланарное расположение хелатного узла в этом комплексе и различие в длинах связи Pd–Cl. Электрохимические свойства этого комплекса отличаются от свойств других комплексов Pd с вердазилами. Показана способность комплекса (12) в восстановительных условиях обратимо трансформироваться в стабильный биядерный комплекс состава (VdP)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, структура которого была определена с помощью PCA. В этом биядерном комплексе два иона Pd(II), находящихся в плоско-квадратном окружении, связаны хлоридными мостиками.

В течение длительного времени в синтезе металлокомплексов использовали только оксовердазилы. На примере 3-(пиридин-2-ил)-1,5-дифенил-вердазила была впервые показана способность радикалов Куна, содержащих *sp*<sup>3</sup>-гибридизованный атом углерода в положении 6, координировать ионы металла, подобно оксовердазилам. Взаимодействием этого лиганда с хлоридом палладия при нагревании в ацетонитриле был получен комплекс (15) (схема 5) [31]. Проведено сравнительное изучение структуры и свойств этого комплекса с аналогичным на основе 6-оксовердазила. По данным РСА показано, что оба комплекса имеют плоско-планарный металлохелатный узел.

Позднее на основе 3-(пиридин-2-ил)-1,5-дифенилвердазила были синтезированы комплексы Zn(II) и Mn(II) (**16**) (схема 5) [32]. Структуры комплексов подтверждены данными РСА, при комнатной температуре они изоморфны, окружение металла октаэдрическое. Диамагнитный фрагмент Zn(Hfac)<sub>2</sub> выступает в роли спейсера между вердазильными радикалами, что приводит к образованию одномерной магнитной структуры.



Рис. 5. Молекулярная структура комплекса (18) ССDС № 809820 [36] (а) и комплекса (20b) (ССDС № 1824292) [40] (б).



(16): M = Zn (a), Mn (b); (17): R = H: Zn (a), Mn (b); R = Cl: Zn (c)

## Схема 5.

Недавно группой Н. Yamaguchi синтезированы и исследованы комплексы Zn(II) (17a, 17b) и Mn(II) (17с) (схема 5) с использованием в качестве лиганда 3-(3-R-пиридин-2-ил)-1,5-ди(4-Fфенил)вердазилов [33-35]. Авторами получены данные РСА для всех комплексов, обсуждается кристаллическая структура и магнитные свойства с привлечением квантово-химических расчетов. Комплекс Zn(II) (15b) представлен как модельное соединение для ферромагнитной цепи Гейзенберга S = 1/2 [33]. В работе [34] представлена антиферромагнитная (AF) сотовая решетка S = 1/2, состоящая из комплекса Zn(II) (17а). Комплекс с парамагнитным ионом Mn(II) (17с) представлен как антиферромагнетик S = 2 [35]. По заключению авторов, молекулярные комплексы вердазила с 3dпереходными металлами продемонстрировали, что сильная связь между спинами металла и вердазила приводит к образованию гибридного спина в низкотемпературных областях.

**Тридентатные лиганды.** Вердазилы как тридентатные лиганды были синтезированы путем введения бипиридинильного фрагмента в положение C(3), либо введением двух пиридинильных остатков в положения C(1) и C(3). Так, на основе 3-(2,2'-бипиридин-2-ил)-1,5-ди(изопропил)-6-оксовердазила получен комплекс Zn(II) (**18**) с тригонально-пирамидальным координационным узлом по данным PCA (схема 6) (рис. 5а) [36].

С использованием 1,5-диметил-3-(2,2'-бипиридин-2-ил)-6-оксовердазила получена серия комплексов (**19**) с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) [37, 38]. Во всех случаях по данным PCA два вердазильных лиганда расположены почти перпендикулярно друг другу в меридианальных положениях, образуя псевдооктаэдрический комплекс. Внутримолекулярные обменные взаимодействия металл–вердазил в этих комплексах зависят от природы металла.



(19): M, X-: Mn, PF<sub>6</sub> (a), ClO<sub>4</sub> (b); Ni, PF<sub>6</sub> (c),  $ClO_4$  (d); Cu, PF<sub>6</sub> (e), ClO<sub>4</sub>(f); Zn, PF<sub>6</sub> (g), ClO<sub>4</sub>(h); (20): M: Ni (a), Fe (b)

## Схема 6.

Комплекс (**20a**) получен из 5-изопропил-6-оксо-1,3-ди(пиридин-2-ил)вердазила и трифлата Ni(II) [39]. В этих же условиях синтезирован и комплекс Fe(II) (20b) [40], однако авторы в этой работе показали, что результаты легче воспроизводятся, если для синтеза использовать не радикал, а его предшественник — тетразин, который образуется при частичном окислении тетразана. В комплексах (**20**) с координационным узлом  $MN_6$  и псевдооктаэдрической структурой связи М—вердазил более короткие, чем в комплексах с другими радикалами (рис. 56).

Синтез комплекса Co(II) с 1,5-диметил-6-оксо-3-(4,6-*бис*(2-пиридил)пиримидин-2-ил)вердазилом (**21**) описан в работе [41] (схема 7). Попытка получить комплекс непосредственно из радикала оказалась неудачной из-за недостаточной стабильности последнего. Реакция же соответствующего тетразана с хлоридом кобальта в насыщенном кислородом метаноле привела к образованию комплекса (21). В этом комплексе радикал выступает как тридентатный лиганд только для одного иона металла. Вторая тридентатная координационная позиция радикала остается вакантной. Анализ кристаллической структуры показывает, что комплекс представляет собой димер, в котором ионы кобальта связаны хлоридными мостиками. Узел CoCl<sub>2</sub> асимметричен и включает две короткие и две длинные связи Co-Cl.



В недавней работе [42] всесторонне изучено комплексообразование 5-изопропил-6-оксо-1,3ди(пиридин-2-ил)вердазила с трифлатом Co(II). Показано, что координация этого вердазила к кобальту приводит к дикатиону (22), лучше всего описываемому в твердом состоянии как ион Co(II) с высоким спином, координированный с двумя вердазильными лигандами с S = 3/2 в основном состоянии. Был выделен монокристалл, соответствующий ранее определенной тетрагональной элементарной ячейке; полный анализ с помощью рентгеновской дифракции подтвердил ранее отмеченный изоморфизм и дал длины связей металл—лиганд, соответствующие иону ме-



Рис. 6. Структура (24) (а) и вид 2*p*−3*d*−4*f*-кластера (б). Атомы диспрозия, кобальта, углерода, азота и кислорода изображены в виде зеленых, розовых, серых, синих и красных сфер соответственно (ССDC № 1499890) [44].

талла с высоким спином. При растворении в ацетонитриле наблюдается равновесие комплекса Co(II) с Co(III) валентным таутомером с S = 1/2 в основном состоянии. Переключение между двумя таутомерами в растворе и наличие различных форм при низкой температуре в растворе по сравнению с твердым телом указывает на то, что на равновесие могут сильно влиять изменения в молекулярной среде.

Комплексы Pd(II) (23) получены реакцией 5-изопропил-6-оксо-1,3-ди(пиридин-2-ил)вердазила с (MeCN)<sub>4</sub>Pd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> или лейкоформы этого радикала с (MeCN)<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub> [43]. По данным PCA, искаженная квадратная плоская геометрия вокруг металла (сумма углов вокруг Pd = 360.0°) соответствует палладию(II). Авторами изучены редокс-реакции вердазил-палладиевых комплексов.

В работе [44] сообщается о синтезе нового тетразанового лиганда, предназначенного для окисления до его вердазильной формы (24), способной одновременно связываться с ионами переходных металлов и лантанидов. 1,5-Диметил-3-[6'-(гидроксиметил)-2'-пиридин]-6-оксотетразан получен конденсацией 6-(гидроксиметил)-2-пиридинальдегида с бис(1-метилгидразид)карбоновой кислотой. Реакция тетразана с ацетатными солями Co(II) и Dy(III) в ацетонитриле в аэробных условиях методом самосборки привела к образованию молекулярного кластера формулы [(V-CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>Ac<sub>8</sub>] (Ac =  $CH_3COO-$ ), состоящего из шести спиновых центров. Структура кластера определена данными PCA (рис. 6). Кластер обладает свойствами одномолекулярного магнита.

#### БИРАДИКАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВЕРДАЗИЛ

Способность к хелатообразованию полидентатных вердазильных радикалов делает их эффективными лигандами для формирования комплексов с различными металлами. С целью создания парамагнитных аналогов олигопиридиновых металлсодержащих супрамолекулярных "строительных блоков" были синтезированы бирадикалы, в которых 6-оксовердазильные фрагменты связаны непосредственно (25) [45] или через спейсер (26)–(29) (схема 8) [46, 47]. Позднее был получен бирадикал Куна (30) в виде высокочистого кристалла [48].



n = 1 (a), 2 (b), 3(c)

Схема 8.



Рис. 7. Молекулярная структура комплексов (30b) (ССDС № 1216731) [45] (а) и (33) (ССDС № 809822) [36] (б).

С некоторыми из них были описаны металлокомплексы. Так, взаимодействием бисвердазила (25) с галогенидами Cu(I) получены комплексы (**31**) (схема 9) [45]. Полимерная структура установлена методом PCA и представлена на рис. 7а на примере бромидного комплекса (31b). Бисбидентатная молекула дирадикала координирована двумя атомами меди, и эти фрагменты связаны в цепи бромидными мости-ками.



Для сравнения свойств синтезированы и изучены комплексы Cu(I) на основе этого же бирадикала, но имеющие не полимерную, а биядерную структуру (**32**) [49].

Реакцией *бис*[1,5-ди(изопропил)-6-оксо-3]-2,6пиридинсвязанного вердазила с хлоридом цинка синтезирован тригонально-пирамидальный комплекс (**33**), в котором связи Zn—N с вердазилом более длинные, чем с пиридином (рис. 76) [36].

Одним из самых интересных в ряду синтезированных бирадикалов вердазильного класса является 1,1'-*бис* (вердазил)ферроцен (**34**), структура которого представлена на рис. 8 [50]. По данным РСА, в твердом состоянии вердазильные циклы расположены практически идеально друг над другом, что свидетельствует об образовании внутримолекулярного  $\pi$ -димера. В кристаллах вердазил диамагнитен, что указывает на связывание спинов. Однако в растворе этот бирадикал не является  $\pi$ -димером, поскольку обменное взаимодействие очень слабое. В более поздней работе [51] проведены теоретические исследования бирадикала (**34**) и двух низкоэнергетических изомеров этого бирадикала, полученных вращением одного из вердазильных фрагментов вдоль оси Cp–Fe–Cp (Cp = циклопентадиенил) на 19° (34') и на 144° (34"). В результате исследований в бирадикале (34) была обнаружена уникальная двухэлектронная восьмицентровая связь. Авторами отмечено, что согласно экспериментально зарегистрированным и теоретически рассчитанным спектрам поглощения трех бирадикалов бирадикал (34) способен трансформироваться в растворе в изомер (34") с двумя "разделенными" радикальными фрагментами.

В [52] описаны аналоги бирадикала (34), содержащие вердазильный и иминонитроксидный (35) или нитронил-нитроксидный (36) радикальные фрагменты, проведено квантово-химическое исследование всех трех бирадикалов. Было рассмотрено влияние степени окисления атома железа в ферроцене на магнитные взаимодействия. По мнению авторов [52], исследованные бирадикальные системы могут представлять интерес как молекулярные магнетики (схема 10).



Рис. 8. Химическая (а) и молекулярная (б) структура вердазила (34) (ССDС № 297792) [50].



Гетероспиновые бирадикальные системы, включающие вердазильный фрагмент, представлены в [53–56]. Разработан подход к синтезу толансвязанных бирадикалов (**37**)–(**40**), содержащих два вердазильных радикала или вердазильный и нитронилнитроксидный, причем вердазильный радикал может быть N- или C-связанным (схема 11) [53, 54]. Метод основан на реакции сочетания Sonogashira иодзамещенных радикалов с этинилсодержащими билдинг-блоками. Авторы отмечают, что комбинация вердазилов и нитроксидов может считаться перспективной для синтеза многоспиновых молекул и возможных материалов для двумерных 2D- и 3D-упорядоченных триплонных возбуждений спиновых димеров в кристаллической решетке.





Оксовердазил-нитронилнитроксидные бирадикалы (**41**)–(**43**) с укороченным *пара*- или *мета*-фениленовым мостиком описаны в [55] (схема 12). Эти соединения получены Pd-катализируемой реакцией кросс-сочетания йодзамещенных вердазилов с комплексом Au(I) нитронилнитроксида. Этим же методом синтезированы бирадикал (**44**) и трирадикал (**45**), которые исследованы в [56]. Несмотря на то, что бирадикалы (37)—(45) не являются лигандами для синтеза стабильных комплексов, мы сочли возможным привести соединения в этой статье. Все эти соединения характеризуются высокой стабильностью, особенно трирадикал, и открывают новые перспективы для дальнейшей функционализации. И не удивительно, если в ближайшее время появятся и металлокомплексы на основе подобных соединений.



Схема 12.

## ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЕРДАЗИЛОВ С МЕТАЛЛАМИ

Как уже отмечалось выше на примере комплекса (8), не всегда координируемый металл в комплексе вердазила непосредственно связан с тетразинильным циклом, на котором распределен неспаренный электрон. Реакция 1,5-диметил-3(имидазол-2-ил)-6-оксовердазила с Ln(Hfac)<sub>3</sub> привела к комплексам (**46**) (рис. 9) [22]. Все комплексы изоморфны, в их структуре присутствуют одномерные цепи, в которых вердазильный лиганд мостиком связывает два иона лантанида. На примере комплекса Dy(III) структура подтверждена данными PCA (рис. 9).

Вердазилы Куна, содержащие в качестве заместителя остаток пиридина, использовали для синтеза комплексов, в которых донорные центры для связи с металлом сознательно удалены от тет-

еталлом сознательно удалены от тет- плекс (49) си

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

разинильного цикла. Так, на основе 1,5-дифенил-6-оксо-3(пиридин-4-ил)вердазила синтезирован и структурно охарактеризован комплекс Cu(II) (47) (рис. 10) [57]. Изучены магнитные свойства в широком интервале температур и показано, что имеют место антиферромагнитные обменные взаимодействия между радикалами в кристаллической структуре. Обменные взаимодействия между Cu(II) и радикалом малы по сравнению с сильными внутримолекулярными Cu···Cu антиферромагнитными взаимодействиями.

Несимметричный (**48**) и симметричный (**49**) (алкинил)рутениевые комплексы вердазилов описаны в [58] (схема 13). Соединение (48) синтезировали взаимодействием [Ru=C=CHPh(Dppe)<sub>2</sub>][OTf] (Dppe=1,2-*бис*(дифенилфосфино)этан) с 1,5-диметил-6-оксо-3-(4-этинилфенил)вердазилом. Комплекс (49) синтезировали из *цис*-[RuCl<sub>2</sub>(Dppe)<sub>2</sub>] и



Рис. 9. Химическая (а) и молекулярная (б) структура комплекса (46с) (ССDС № 699837) [22].

этого же вердазила, содержащего ацетиленовую группу. Комплексы рутения (48) и (49) могут рас-

сматриваться как системы с редокс-активным металлоцентром, связывающим спиновые блоки.



Схема 13.

Осуществлена самосборка комплекса Pd(II) (51) состава  $M_6L_4$  в условиях, когда смесь 1,3,5-три(пиридин-4-ил)вердазила (50) и [Pd(Bipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] перемешивалась в воде при комнатной температуре (схема 14) [59]. Лиганд в данном случае является билдинг-блоком для конструкции "спин-клетки" с четырьмяспиновымицентрами. Гексаядернаяструктура комплекса (49) охарактеризована методом РСА.



Рис. 10. Химическая (а) и молекулярная (б) структура комплекса (47) (ССDС № 686542) [57].





Другой пример успешной самосборки комплекса Pd(II) (52) с использованием того же вердазила (50) (схема 15) описан в [60].





По данным PCA, комплекс (52) состоит из двух параллельных радикальных фрагментов, связанных "лицом к лицу" атомами палладия и молекулами пиразина с включением трифенилена (**Tf**) в качестве гостя. Данные ЭПР показывают взаимодействие между радикалами в этом комплексе. Осуществлено инкапсулирование в данную "спин-клетку" планарных комплексов меди(II), что расширяет возможности для наблюдения спин-спиновых взаимодействий через пространство.

Описан синтез солей с переносом заряда (**53**а, 53b), в которых вердазил находится в катион-радикальной форме (схема 16) [61, 62]. Эти соединения синтезированы метилированием 1,5-диарил-3-(пиридин-2-ил)вердазилов иодистым метилом при комнатной температуре и последующей обработкой полученных иодидов тетрахлороферратом 1-бутил-3-метилимидазолия. Изучена структура кристаллов солей (53а, 53b) и их магнитные свойства. Соли характеризуются наличием спина S = 1/2 на вердазильном катион-радикале и спина

S = 5/2 на анионе FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. На основании расчетов методом *ab initio* для соединения (53a) предположена модель, включающая три типа обменных взаимодействий в слое (структура которого напоминает соты), образованном катион-радикалами, и два типа взаимодействий сайтов слоя с ионом

 $FeCl_{4}^{-}$ . На основании широкого спектра полученных магнитных данных авторы утверждают, что гетероспиновое соединение (53b) с трехмерной сетью неэквивалентных антиферромагнитных



R = H(a), Br(b)

взаимодействий является уникальным, поскольку проявляет классические свойства магнита в слабом поле и квантовое поведение при наложении сильного поля [61].

В [63–66] описаны соли (54), состоящие из катиона вердазила и аниона комплекса Ni(Dt)<sub>2</sub> (Dt = = 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат). Анализ кристаллической структуры соли показывает образование димеров анионов Ni(Dt)<sub>2</sub> и димеров сэндвичевого типа между двумя вердазильными катионами с формированием магнитного линейного тетрамера. Измерена проводимость солей и показано, что они являются молекулярными парамагнитными полупроводниками.



Схема 16.

Проведенный краткий анализ литературных данных показывает, что интерес к вердазильным радикалам не ослабевает. Одной из причин внимания к этим радикалам является то, что они обладают делокализованной π-электронной спиновой плотностью в непланарной молекулярной структуре. Гибкость молекулярных орбиталей в вердазильном радикале позволяет настраивать межмолекулярные магнитные взаимодействия, используя принципы молекулярного дизайна. Введение атома металла в структуру вердазила позволяет значительно изменять магнитное поведение лиганда и получать системы с новыми свойствами. В структуру вердазила достаточно легко можно вводить дополнительные донорные центры, что приводит к би- и тридентатным лигандам и стабильным комплексам с различным окружением металлхелатного узла. Получение гомо- и гетероспиновых бирадикальных систем открывают перспективы для дальнейшей функционализации, включая и введение дополнительных центров для координации, и синтез многоспиновых структур как молекулярных магнетиков.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках темы госзадания АААА-А19-119012290117-6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" на базе Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chen Z.X., Li Y., Huang F. // Chem. 2020. V. 7. P. 288.
- Li Min, Case J., Minteer Sh.D. // ChemElectroChem. 2021. V. 8. 1215.
- 3. Magnan F., Dhindsa J.S., Anghel M. et al. // Polim. Chem. 2021. V. 12. P. 2786.
- 4. *Полумбрик О.М.* Химия вердазильных радикалов. Киев: Наук. думка, 1984. 252 с.
- Koivisto B.D., Hicks R.G. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2612.
- 6. *Train C., Norel L., Baumgarten M. //* Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 2342.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

- 7. Brook D.J.R. // Comments Inorg. Chem. 2015. V. 35. P 1
- 8. Lemaire M.T. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. P. 277.
- 9. Venneri S., Wilson J., Rawson J.M. et al. // ChemPhys-Chem. 2015. V. 80. P. 1624.
- 10. Paquette J.A., Ezugwu S., Yadav V. et al. // J. Polym. Sci. A. 2016. V. 54. P. 1803.
- 11. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 701 (Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 701). https://doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341

- 12. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Цмокалюк А.Н., Чупахин О.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 7. C. 1203 (Lipunova *G.N.*. Fedorchenko T.G.. Tsmokalyuk A.N., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1203). https://doi.org/10.1007/s11172-020-2892-6
- 13. Brook D.J.R., Fornell S., Stevens J.E. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 562.
- 14. Hicks R.G., Lemaire M.T., Thompson I.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8077.
- 15. McKinnon S.D.J., Gilroy J.B., McDonald R. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 773.
- 16. McKinnon S.D.J., Gilroy J.B., McDonald R. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 1523.
- 17. Brook D.J.R., Fornell S., Noll B. et al. // Dalton Trans. 2000. P. 2019.
- 18. Barklay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 6521.
- *Brook D.J.R., Yee G.T., Hundley M. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 8573.
- 20. Gilroy J.B., Koivisto B.D., McDonald R. et al. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 2618.
- 21. Norel L., Train C., Pointillart F. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2396.
- 22. Norel L., Chamoreau L.-M., Journaux Y. et al. // Chem. Commun. 2009. P. 2381.
- 23. *Norel L., Rota J.-B., Chamoreau L.-M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 7128.
- 24. Wu J.-Z., Bouwman E., Reedijk J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 351. P. 326.
- 25. Solea A.B., Wohlhauser T., Abbasi P. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4785.
- 26. Pointillart F., Train C., Herson P. et al. // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 1001.
- 27. Barklay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 5581.
- 28. McKinnon S.D.J., Patrick B.O., Lever A.B.P. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 8053.
- 29. Barklay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 1688.
- 30. Sanz C.A., Ferguson M.J., McDonald R. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 11676.
- 31. Johnston C.W., McKinnon S.D.J., Patrick B.O. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16829.
- 32. Yamaguchi H., Shinpuku Y., Kono Y. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Article 115145.
- 33. Uemoto N., Kono Y., Kitaka S. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. Article 094418.
- 34. Kono Y., Okabe T., Uemoto N. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. Article 014437.
- 35 Iwasaki Y., Okabe T., Uemoto N. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. Article 174412.
- 36. Anderson K.J., Gilroy J.G., Patrick B.O. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 374. P. 480.

- 37. Barklay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T. et al. // Chem. Commun. 2000. P. 2141.
- 38. Barklay T.M., Hicks R.G., Lemaire M.T. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 2261.
- 39. Richardson C.J., Haller B.C., Brook D.J.R. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 6590.
- 40. Brook D.J.R., Fleming C., Chung D. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6351.
- 41. Lemaire M.T., Barklay T.M., Thompson I.K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2616.
- 42. Fleming C., Chung D., Ponce S. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 4400.
- 43. Sanz C.A., Patrick B.O., Hicks R.G. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 12674.
- 44. Novitchi G., Shova S., Lan Y. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 12122.
- 45. Brook D.J.R., Lynch V., Conklin B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 5155.
- 46. Hicks R.G. Koivisto B.D. Lemaire M.T. // Org. Lett. 2004. V. 6. P. 1887.
- 47. Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Kennepohl P. et al. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 8062.
- 48. Iwase K., Yamaguchi H., Ono T. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. Article 074719.
- 49. Green M.T., McCormick T.A. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3061.
- 50. Koivisto B.D., Ichimura A.S., McDonald R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 690.
- 51. Sun C.-Z., Xu H.-L., Su Z.-M. // Dyes Pigm. 2018. V. 148. P. 380.
- 52. Pal A.K., Datta S.N. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 676. P. 70.
- 53. Petunin P.V., Rybalova T.V., Trusova M.E. et al. // ChemPlusChem. 2019. V. 85. P. 159.
- 54. Votkina D.E., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2020. V. 2020. P. 1996.
- 55. Tretyakov E.V., Zhivetyeva S.I., Petunin P.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 52. P. 20704.
- 56. Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 8164.
- 57. Yakovenko A.V., Rolotilov S.V., Cador O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 2354.
- 58. Di Piazza E., Merhi A., Norel L. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6347.
- 59. Nakabayashi K., Ozaki Y., Kawano M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2046.
- 60. Ozaki Y., Kawano M., Fujita M. // Chem. Commun. 2009. P. 4245.
- 61. Iwasaki Y., Kida T., Hagiwara M. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. Article 085113.
- 62. Iwasaki Y., Kida T., Hagiwara M. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Article 224411.
- 63. Mukai K., Natanaka T., Senba N. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 5066.
- 64. Mukai K., Senba N., Natanaka T. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 566.
- 65. Mukai K., Shiba D., Yoshida K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2005. V. 78. P. 2114.
- 66. Mukai K., Shiba D., Mukai Ky. et al. // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 2513.

УДК 546.811,546.812,547.1

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

## АМИДЫ ОЛОВА НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ АЦЕНАФТЕНИМИНОВОГО РЯДА

© 2022 г. В. А. Додонов<sup>1,</sup> \*, О. А. Кушнерова<sup>1</sup>, Р. В. Румянцев<sup>1</sup>, Е. А. Уливанова<sup>1</sup>, А. Н. Лукоянов<sup>1</sup>, Д. А. Разборов<sup>1</sup>, И. Л. Федюшкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия \*e-mail: dodonov@iomc.ras.ru Поступила в редакцию 27.12.2021 г. После доработки 25.01.2022 г. Принята к публикации 31.01.2022 г.

Реакция Dpp-Bian (Dpp-Bian = 1,2-*бис*[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) с одним эквивалентом иода и избытком металлического олова приводит к парамагнитному комплексу [(Dpp-Bian)<sup>1</sup>–SnI] (I). Взаимодействие данного комплекса с одним эквивалентом *н*-бутиллития или *mpem*-бутилата лития приводит к образованию [(Dpp-Bian)<sup>1–</sup>SnBu] (II) и [(Dpp-Bian)<sup>1–</sup>SnO*t*Bu] (III) соответственно, быстро распадающиеся с образованием станнилена [(Dpp-Bian)<sup>2–</sup>Sn] (IV). Станилен IV проявляет восстановительные свойства по отношению к Dpp-Mian (Dpp-Mian = 2-моно[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1-он), образуя комплекс олова(IV) [{*бис*-(Dpp-Mian)}<sub>2</sub>Sn] (V). Восстановление дииминового лиганда с более акцепторными заместителями, CF<sub>3</sub>-Bian (CF<sub>3</sub>-Bian = 1,2-*бис*[(3,5-трифторметилфенил)имино]аценафтен), в отличие от Dpp-Bian, может протекать напрямую металлическим оловом и приводит к [(CF<sub>3</sub>-Bian)<sup>2–</sup>CF<sub>3</sub>-Bian)<sup>2–</sup>Sn] (VII). Новые соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, элементным анализом. Молекулярное строение комплексов I и VII установлено с помощью PCA (CIF files CCDC № 2130839 (I), 2130840 (VII)).

*Ключевые слова:* олово, станнилены, редокс-активные лиганды, аценафтен-1,2-диимины, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0132344X22070039

В последнее десятилетие в химии непереходных элементов произошел значительный прогресс [1-3]. В основном он связан с достижениями химии непереходных элементов в низковалентном состоянии [4, 5]. Обнаружена способность низковалентных производных главных подгрупп к активации малых молекул [6-8], окислительному присоединению/восстановительному элиминированию [9, 10], обратимым реакциям присоединения [11], что считалось до последнего времени невозможным для элементов главных подгрупп. Эти особенности реакционной способности комплексов низковалентных элементов главных подгрупп роднят их с комплексами переходных металлов, что открывает пути замены производных драгоценных металлов, используемых в промышленности, на более доступные производные элементов главных подгрупп.

Для производных 14 группы одно из низковалентных состояний — двухвалентное — является сравнительно стабильным. Низковалентные производные 14 группы обнаруживают необычную, нехарактерную для элементов главных подгрупп реакционную способность, которая скорее напоминает таковую у переходных металлов. Необычными производными, относящимися к группе низковалентных производных 14 группы, являются дистаннин ArSn=SnAr [12], дигермин ArGe=GeAr [13, 14], диплюмбин ArPb=PbAr [15], (Ar = терфенил), стабильный диазадисиликациклобутановый бирадикалоид [16], а также низковалентные гидриды 14 группы. Все эти соединения способны активировать H<sub>2</sub> [17-20], NH<sub>3</sub> [21, 22], PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> [23, 24], S<sub>8</sub> [25], олефины [26], алкины [27] и Р<sub>4</sub> [28] в мягких условиях. Низковалентные гидриды 14 группы, помимо способности к активации гетероалленов (CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, RNCO) [29, 30], обнаруживают способность к катализу [31].

Один из подходов к регулированию реакционной способности низковалентных атомов элементов главных подгрупп заключается в использовании редокс-активных объемных лигандов, например 1,2-*бис*[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (**Dpp-Bian**). Ранее были открыты реакции металлациклоприсоедиения изо(тио)цианатов Κ галлиевому [32, 33] и алюминиевому производному [34] Dpp-Bian. Проведены многочисленные реакции активации CO<sub>2</sub> [35], SO<sub>2</sub> [36], карбодиимидов [37] и других органических субстратов [38-41]. Важно отметить, что субстраты, нахоляшиеся в активированном состоянии, могут быть вовлечены в дальнейшие превращения [35]. Еще одной особенностью лиганда Dpp-Bian является его способность хранить электроны и в нужный момент передавать их обратно на металл [42, 43]. Так, был реализован первый сольват-индуцированный перенос электрона [44] и лиганд-поддерживаемое двухэлектронное окислительное присоединение на непереходном металле [45]. Эти особенности позволили создать эффективные катализаторы гидроаминирования алкенов [46, 47] и полимеризации циклических эфиров [48, 49], превосходящие по характеристикам аналогичные комплексы переходных металлов.

Цель настоящей работы – получение низковалентных производных олова на основе Dpp-Bian и CF<sub>3</sub>-Bian.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные соединения чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка. Растворители были осушены по известным методикам и отбирались конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием [50].

ИК-спектры получали на спектрометре FSM-1201. Для их регистрации готовили суспензии соединений в вазелиновом масле. Спектры ЭПР получали на спектрометре Bruker ER 200 D-SRC, снабженном двойным резонатором ER 4105 DR (рабочая частота 9.5 ГГц) и термоконтроллером ER 4111 VT. В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ, g = 2.0037). Соединения Dpp-Bian [51], CF<sub>3</sub>-Bian [52], [(Dpp-Bian)SnCl] [53] получали по опубликованным методикам. Остальные соединения получали из коммерческих источников и использовали без очистки. Спектры ЯМР регистрировали на Bruker DPX-200 (200 МГц), Avance-NEO300 (300 МГц) или Advance III (400 МГц) спектрометрах. Элементный анализ на С, Н, N выполняли на приборе Elementar Variomicrocube. Компьютерное моделирование спектров ЭПР и расчет констант сверхтонкого взаимодействия проводили с применением WinEPR Simfonia и пакета EasySpin [54].

**Синтез** [(**Dpp-Bian**)**SnI**] (**I**). Суспензию Dpp-Bian 0.5 г (1.0 ммоль) в эфире (25 мл) приливали в ампулу с I<sub>2</sub> (0.13 г, 0.5 ммоль) и избытком металлического олова (5 г). Смесь веществ перемешивали при комнатной температуре до растворения Dpp-Bian. При этом образовался раствор краснокоричневого цвета. Образовавшийся раствор комплекса I отфильтровывали и удаляли растворитель. Выход сухого продукта 0.634 г (85%).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3065 сл, 1671 сл, 1591 сл, 1531 ос, 1479 сл, 1447 с, 1426 сл, 1362 ср, 1319 с, 1255 ср, 1187 ср, 1144 сл, 1113 сл, 1084 сл, 1055 сл, 1042 сл, 934 сл, 926 сл, 861 ср, 835 сл, 821 с, 804 с, 787 ср, 771 с, 762 с, 752 ср, 697 сл, 670 сл, 544 сл. Спектр ЭПР (толуол, 293 K): g = 1.99898;  $A(^{119}Sn) = 13.508$ ,  $A(^{117}Sn) = 12.911$ ,  $A(^{127}I) = 3.144$ ,  $A(2 \times {}^{14}N) = 0.573$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.422$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.222$  мТл.

Найдено, %:	C 57.55;	Н 5.32;	N 3.72.
Для C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> ISn			
вычислено, %:	C 57.93;	H 5.40;	N 3.75.

Синтез [(Dpp-Bian)Sn] (IV). Раствор комплекса [(Dpp-Bian)SnCl] в диэтиловом эфире (полученный из 0.5 г Dpp-Bian) отделяли от металлического олова, охлаждали до  $-78^{\circ}$ С и добавляли при перемешивании 1.6 мл (1.05 ммоль) раствора *n*BuLi в гексане (0.66 моль/л), затем нагревали до комнатной температуры. Цвет раствора изменялся с красно-коричневого на фиолетовый, и выпадал бесцветный осадок. Полученную суспензию центрифугировали для отделения LiCl и побочных продуктов, таких как Dpp-Bian и металлическое олово. Концентрирование раствора приводит к образованию мелких темных кристаллов. Выход продукта IV 0.36 г (58%).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3061 ср, 3034 сл, 1917 сл, 1858 сл, 1797 сл, 1669 ср, 1611 с, 1597 с, 1439 ср, 1420 ср, 1391 с, 1364 ср, 1323 с, 1252 с, 1212 ср, 1186 ср, 1177 сл, 1108 ср, 1076 ср, 1057 ср, 1036 ср, 934 с, 878 сл, 833 сл, 816 с, 804 с, 795 ср, 780 сл, 764 ос, 670 ср, 642 сл, 619 ср, 594 сл, 547 ср. Спектр ПМР (400 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 297 К; δ, м.д.; *J*, Гц): 7.31 (с., 6H, аром.) 7.13 (д., 2H, CH нафт., J = 8.3), 6.85 (д.д., 2H, CH нафт., J = 8.3, J = 7.0), 6.38 (д., 2H, CH нафт., J == 7.0), 3.50 (псевдосепт, 4H, 4 × CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>), J = 6.8), 1.05 (д., 12H, 4 × CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>), J = 7.0). Спектр ЯМР <sup>119</sup>Sn (74.63 МГц; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 297 К; δ, м.д.): 360.0.

Найдено, %:	C 57.55;	Н 5.32;	N 3.72.
Для C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> IN <sub>2</sub> Sn			
вычислено, %:	C 57.93;	H 5.40;	N 3.75.

Реакция комплекса [(Dpp-Bian)SnCl] с *n*BuLi. В ампулу для проведения ЭПР-исследований насыпали 60 мг (0.092 ммоль) соединения [(Dpp-Bian)SnCl]. Образец охлаждали до температуры жидкого азота (195°С) и добавляли 1 мл Et<sub>2</sub>O, затем 0.42 мл 0.22 М раствора *n*BuLi в *н*-гексане. Размораживание ампулы проводили в резонаторе ЭПР-спектрометра. В результате фиксировали сигнал комплекса II, который появлялся при комнатной температуре через 5–10 мин после размораживания и постепенно (в течение суток) превращался в сигнал исходного [(Dpp-Bian)SnCl].

Спектр ЭПР (293 K, Et<sub>2</sub>O): g = 1.99893;  $A(^{119}Sn) = 8.160$ ,  $A(^{117}Sn) = 7.800$ ,  $A(2 \times {}^{14}N) = 0.547$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.151$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.096$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.028$  мТл.

Реакция комплекса [(Dpp-Bian)SnCl] с *t*BuOLi. В ампулу для проведения ЭПР-исследований насыпали 50 мг (0.076 ммоль) соединения [(Dpp-Bian)SnCl] и 6 мг *t*BuOLi. Затем образец охлаждали до температуры жидкого азота (195°C) и добавляли 1 мл толуола. Размораживание ампулы проводили в резонаторе ЭПР-спектрометра. В результате фиксировали сигнал комплекса III, который появлялся при комнатной температуре через 15–20 мин после размораживания и постепенно исчезал в течение суток.

Спектр ЭПР (293 К, толуол): g = 1.99941;  $A(^{119}\text{Sn}) = 10.500, A(^{117}\text{Sn}) = 10.036, A(2 \times {}^{14}\text{N}) = 0.503,$  $A(2 \times {}^{1}\text{H}) = 0.118, A(2 \times {}^{1}\text{H}) = 0.083, A(2 \times {}^{1}\text{H}) = 0.017 \text{ мTл.}$ 

Синтез [(бис-Dpp-Mian)<sub>2</sub>Sn] (V). К раствору 0.148 г (0.23 ммоль) [(Dpp-Bian)Sn] в 2 мл толуола добавляли раствор 0.08 г (0.23 ммоль) Dpp-Mian в 2 мл толуола. Образовался желтый кристаллический осадок. Через 2 ч осадок отфильтровывали. Спектр ЯМР осадка совпадает со спектром ЯМР Dpp-Bian [55]. Летучие вещества удаляли в вакууме. Остаток растворяли в диэтиловом эфире (10 мл). Через сутки из полученного раствора при комнатной температуре образовался кристаллический осадок желтого цвета. Выход V 0.051 г (60%). По данным ЯМР, это соединение [(бис-Dpp-Mian)<sub>2</sub>Sn] [56] с примесью Dpp-Bian. Параметры кристаллической ячейки, согласно PCA, совпадают с данными комплекса [(бис-Dpp-Mian)<sub>2</sub>Sn] [56].

Синтез [(CF<sub>3</sub>-Bian)<sub>2</sub>Sn] (VI). Раствор CF<sub>3</sub>-Bian 0.6 г (1.0 ммоль) в ТГФ (25 мл) прилили в ампулу с избытком металлического олова (5 г). Образовавшуюся смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 сут. При этом цвет раствора изменился с красно-оранжевого на яркосиний. Образовавшийся раствор комплекса декантировали с избытка металлического олова и удалили растворитель. Выход сухого продукта 0.65 г (98%).

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3056 сл, 1912 сл, 1758 ос, 1655 с, 1613 ср, 1588 с, 1507 о.с, 1429 ср, 1341 с, 1259 с, 1210 сл, 1190 сл, 1175 ср, 1150 ср, 1092 с, 1057 с, 999 ср, 962 сл, 924 с, 873 с, 833 ср, 804 с, 760 с, 744 ср, 723 ср, 699 ср, 658 сл, 619 с.

Спектр ПМР (200 МГц; ТГФ-d<sub>8</sub>; 297 К; δ, м.д.; *J*, Гц): 7.69 (с., 4H, 2 × *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 7.41 (д., 2H, CH Haφτ., J = 8.1), 7.33 (c., 2H, 2 × M-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 7.17 (д.д., 2H, CH наφт., J = 8.1, J = 6.9), 7.01 (д., 2H, CH нафт., J = 6.9). Спектр ЯМР <sup>119</sup>Sn (74.63 МГц; ТГФ-d<sub>8</sub>; 24°C; δ, м.д.; J, Гц): -103.59. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (376.54 МГц; ТГФ-d<sub>8</sub>; 297K; δ, м.д.; J, Гц): -63.97.

Найдено, %:	C 50.90;	H 1.99;	N 4.12.
Для C <sub>56</sub> H <sub>24</sub> F <sub>24</sub> N <sub>4</sub>	Sn		
вычислено, %:	C 50.67;	H 1.82;	N 4.22.

Синтез [(CF<sub>3</sub>-Bian)<sub>3</sub>Sn] (VII). К раствору комплекса VI, полученному из 0.6 г (1.0 ммоль) CF<sub>3</sub>-Віап в ТГФ, добавляли половину эквивалента 0.3 г (0.5 ммоль) CF<sub>3</sub>-Bian. Затем ТГФ заменили на толуол. В результате образовался фиолетовый раствор комплекса [(CF<sub>3</sub>-Bian)<sub>3</sub>Sn], который при охлаждении обратимо становился синим. При концентрировании толуольного раствора комплекс кристаллизуется в виде оранжевых кристаллов. Выход кристаллического продукта 0.73 г (69%) в расчете на взятый в реакцию лиганд.

ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>): 3066 сл, 3044 сл, 2726 сл, 1815 сл, 1676 сл, 1651 сл, 1605 ср, 1593 ср, 1530 с, 1438 ср, 1425 ср, 1408, 1373 с, 1300 сл, 1276 о.с, 1248 сл, 1175 с, 1148 с, 1138 о.с, 1105 ср, 1077 сл, 1042 сл, 1013 ср, 984 ср, 957 сл, 932 ср, 911 ср, 901 ср, 893 ср, 884 сл, 858 ср, 847 ср, 832 сл, 822 ср, 766 с, 727 с, 706 ср, 683 с.

Найдено, %:	C 55.21;	H 2.50;	N 4.01.
Для C <sub>98</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> F <sub>36</sub>	Sn		
вычислено, %:	C 55.62;	H 2.48;	N 3.97.

PCA I и VII проведен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS SMART APEX (графитовый монохроматор, Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование,  $\lambda = 0.71073$  Å). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [57]. Программа SADABS [58] использована для введения поправок на поглощение. Обе структуры расшифрованы методом "dual-space" с использованием программы SHELXT [59]. Все неводородные атомы в соединениях I и VII уточнены полноматричным МНК по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [60]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника  $(U_{_{\rm H30}}({\rm H})=1.5U_{_{
m 5KB}}({\rm C})$ для CH<sub>3</sub>-групп и  $U_{_{
m H30}}({\rm H})=$ 

=  $1.2U_{3KB}(C)$  для остальных групп). В кристалле VII на каждую молекулу комплекса приходится две разупорядоченные по двум положениям молекулы толуола. Атомы фтора двух CF<sub>3</sub>-групп в комплек-

## АМИДЫ ОЛОВА НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ

Попонсот	Значение			
параметр	Ι	VII		
Брутто-формула*	$C_{36}H_{40}N_2ISn$	$C_{98}H_{52}N_6F_{36}Sn$		
Μ	746.29	2116.14		
Температура, К	100(2)	100(2)		
Сингония	Моноклинная	Моноклинная		
Пр. гр.	$P2_{1}/c$	C2/c		
Параметры ячейки:				
a, Å	10.5124(5)	28.901(3)		
<i>b</i> , Å	15.7287(7)	13.4159(13)		
<i>c</i> , Å	20.0481(9)	22.687(2)		
α, град	90	90		
β, град	97.1150(10)	101.881(4)		
ү, град	90	90		
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3289.4(3)	8607.8(15)		
Ζ	4	4		
ρ(выч.), мг/см <sup>3</sup>	1.507	1.633		
μ, мм <sup>-1</sup>	1.741	0.429		
Размер кристалла, мм	$0.96 \times 0.67 \times 0.40$	$0.52 \times 0.35 \times 0.17$		
<i>F</i> (000)	1492	4224		
θ, град	1.952-28.999	1.680-29.999		
Число отражений собранных/независимых	34329/8725	46099/12302		
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0179	0.0416		
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0220, 0.0582	0.0440, 0.1013		
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем данным)	0.0242, 0.0591	0.0605, 0.1075		
S	1.042	1.070		
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> /Å <sup>3</sup>	1.117/-0.776	1.165/-0.405		

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

\* Брутто-формула для VII рассчитана с учетом сольватных молекул растворителей.

се VII разупорядочены по трем положениям, а еще двух  $CF_3$ -групп — по двум положениям. Для получения адекватных геометрических и тепловых характеристик при уточнении разупорядоченных фрагментов в VII применяли инструкции DFIX и ISOR. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений I и VII приведены в табл. 1. Дополнительные структурные результаты депонированы в Кембриджском банке кристаллографических данных (ССDС № 2130839 (I), 2130840 (VII); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http:// www.ccdc.cam.ac.uk).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В 2006 году нашей группой было установлено, что Dpp-Bian может быть восстановлен металли-



Рис. 1. Спектр ЭПР комплекса I (толуол, 293 K): экспериментальный (*a*); симулированный (*b*) (*g* = 1.99898;  $A(^{119}Sn) = 13.508$ ,  $A(^{117}Sn) = 12.911$ ,  $A(^{127}I) = 3.144$ ,  $A(2 \times {}^{14}N) = 0.573$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.422$ ,  $A(2 \times {}^{1}H) = 0.222$  мТл).

ческим алюминием до анион-радикала (в толуоле) или до дианиона (в  $Et_2O$ ) в присутствии галогенидов алюминия [61]. В настоящей работе была предпринята попытка восстановить Dpp-Bian металлическим оловом. Было установлено, что олово не восстанавливает Dpp-Bian в ароматических, алифатических растворителях, ТГФ, 1,2-диметоксиэтане или  $Et_2O$ . Однако добавление половины эквивалента иода к суспензии Dpp-Bian в среде толуола, бензола или  $Et_2O$  дает смесь, которая при действии на нее избытком олова приводит к образованию комплекса I с высоким выходом (схема 1).



#### Схема 1.

Соединение I парамагнитно, его спектр ЭПР и компьютерная модель представлены на рис. 1. Парамагнетизм обусловлен локализацией неспаренного электрона на сопряженной системе Dpp-Bian комплекса I. В связи с этим основной вклад в сверхтонкую структуру (**CTC**) вносят взаимодействия неспаренного электрона с атомом олова, ато-



**Рис. 2.** Молекулярное строение комплекса I. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности.

мом иода, двумя атомами азота дииминовой части и двумя парами протонов нафталиновой системы лиганда Dpp-Bian.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, атом олова в комплексе І связан с бидентатно координированным Bian-лигандом и иодид-анионом (рис. 2). Длины связей в NCCN-фрагменте (табл. 2) указывают на анион-радикальную форму Bian-лиганда. Расстояния Sn-N в комплексе I (2.192(2) и 2.205(2) Å) несколько длиннее, чем в родственном I-производном олова(II) с менее стерически загруженным NCCN-лигандом (2.145(6)-2.154(5) Å) [62]. Пятичленный металлоцикл SnNCCN незначительно отклоняется от плоскости. Двугранный угол между плоскостями Sn(1)N(1)N(2) и N(1)C(1)C(2)N(2) составляет 5.24°. Связь Sn(1)-I(1) в комплексе I с плоскостью аценафтендииминового лиганда образует угол 103.98°. Такая геометрия характерна для родственных комплексов металлов 14-ой группы [62-64].

В 2005 г. нашей группой было показано, что комплекс магния [(Dpp-Bian)Mg-*i*Pr(Et<sub>2</sub>O)] способен к восстановительному элиминированию изопропильного радикала [65]. При замене растворителя с диэтилового эфира на тетрагидрофуран изопропильный радикал отрывается от магния, при этом атом магния остается связанным с лигандом Dpp-Bian, который, в свою очередь, переходит от анион-радикала к дианиону.

Мы предположили схожий механизм образования комплекса IV при действии на комплексы [(Dpp-Bian)SnCl] [53] и I нуклеофилов. Для подтверждения нашего предположения необходимо было зафиксировать спектральным методом образование интермедиатов с анион-радикальным лигандом Dpp-Bian. Для этого мы провели реакцию комплекса [(Dpp-Bian)SnCl] с *n*BuLi и LiO*t*Bu в резонаторе ЭПР-спектрометра. В результате нам

## АМИДЫ ОЛОВА НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ

C	Ι	VII
Связь	а	,Å
Sn(1)-N(1)	2.192(2)	2.175(2)
Sn(1)–N(2)	2.205(2)	2.197(2)
Sn(1)–N(3)		2.105(2)
Sn(1)–I(1)	2.823(1)	
N(1)–C(1)	1.331(2)	1.333(2)
N(2)–C(2)	1.329(2)	1.341(2)
N(3)–C(29)		1.396(2)
C(1)–C(2)	1.439(2)	1.445(2)
C(29)-C(29A)*		1.379(3)
Угол	ω, град	
N(1)Sn(1)N(2)	76.65(5)	76.95(6)
N(1)Sn(1)I(1)	97.57(3)	
N(2)Sn(1)I(1)	97.01(3)	
N(1)Sn(1)N(3)		92.47(6)
N(1)Sn(1)N(1A)		163.58(8)
N(1)Sn(1)N(2A)		91.02(6)
N(1)Sn(1)N(3A)		99.98(6)
N(2)Sn(1)N(3)		96.08(6)
N(1)Sn(1)N(1A)		91.02(6)
N(1)Sn(1)N(2A)		86.54(8)
N(1)Sn(1)N(3A)		176.03(6)
N(3)Sn(1)N(3A)		81.46(8)

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в соединениях I и VII

\* Операция симметрии, используемая для генерации эквивалентных атомов в комплексе VII (A): -x, y, -z + 3/2.

удалось зафиксировать соответствующие сигналы парамагнитных соединений II и III (рис. 3 и 4).

Сигнал комплекса II нам удалось зафиксировать и в результате взаимодействия мононатриевой соли [(Dpp-Bian)Na] [66] с реакционной смесью, состоящей из одного эквивалента  $SnCl_2(dioxane)$  и одного эквивалента *n*BuLi (схема 2).



Схема 2.





Рис. 3. Спектр ЭПР комплекса II (Et<sub>2</sub>O, 293 K): экспериментальный (*a*); спектр симулированный (*б*) (g = 1.99893;  $A(^{119}Sn) = 8.160$ ,  $A(^{117}Sn) = 7.800$ ,  $A(2 \times 1^{14}N) = 0.547$ ,  $A(2 \times ^{14}H) = 0.151$ ,  $A(2 \times ^{14}H) = 0.096$ ,  $A(2 \times ^{14}H) = 0.028$  мТл).

ЯМР-исследования этих реакций показывают, что станнилен IV образуется сразу при смешении реагентов и дает уширенный сигнал образовавшегося соединения, который со временем становится более разрешенным. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов реакции со-

Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса III (толуол, 293 К): экспериментальный (*a*); симулированный (*b*) (g = 1.99941;  $A(^{119}Sn) = 10.500$ ,  $A(^{117}Sn) = 10.036$ ,  $A(2 \times 1^{14}N) = 0.503$ ,  $A(2 \times ^{14}H) = 0.118$ ,  $A(2 \times ^{1}H) = 0.083$ ,  $A(2 \times ^{1}H) = 0.017$  мГл).

единения с *n*BuLi показал, что в смеси содержатся бутан и октан. На основании этого мы полагаем, что образование станнилена IV при взаимодействии комплекса [(Dpp-Bian)SnCl] с нуклеофилами протекает через стадию образования продукта обмена галогена на соответствующий кислотный остаток с последующим элиминированием, что приводит к восстановлению анион-радикала Dpp-Bian до дианиона (схема 3).



 $Ar = 2,6-(iPr)_2C_6H_3$ 

## Схема 3.

Станнилен IV проявляет восстановительные свойства по отношению к другому имино-аценафтену, Dpp-Mian (Dpp-Mian = 2-моно[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1-он). Нами было показано, что реакция комплекса IV с Dpp-Mian в толуоле приводит к образованию соединения, спектральные и дифракционные характеристики которого совпадают с данными для комплекса V [56], в котором атом олова связан с двумя лигандами *бис*-Dpp-Mian, образованными путем сдваивания двух Dpp-Mian по карбонильному атому углерода. При этом степень окисления олова становится равна +4. Вторым продуктом реакции является свободный Dpp-Bian (схема 4).





По данным циклической вольтамперометрии, первое восстановление  $CF_3$ -Віап происходит при потенциале — 1.35 В, а второе при — 1.90 В, что соответственно на 0.72 и 0.8 В больше, чем для Dpp-Bian (—2.07 и —2.73 В) в аналогичных условиях (растворитель — тетрагидрофуран, рабочий электрод — стеклоуглерод (СУ), электрод сравнения — Ag/AgNO<sub>3</sub>, 0.01 М (CH<sub>3</sub>CN), вспомогательный электрод — Pt, фоновая соль — NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 0.2 М, скорость развертки 100 мB/с). Следовательно, CF<sub>3</sub>-Bian восстанавливается легче, чем Dpp-Bian, а значит для лиганда CF<sub>3</sub>-Bian можно ожидать восстановления металлами, которые не восстанавливают напрямую Dpp-Bian.

Действительно, в отличие от Dpp-Bian, лиганд  $CF_3$ -Bian восстанавливается металлическим оловом в среде координирующих растворителей, таких как диметоксиэтан или тетрагидрофуран. Реакция протекает при комнатной температуре и дает последовательно два продукта: на первой стадии образуется *трис*-лигандный комплекс VII, а затем *бис*-лигандный VI (схема 5). *Трис*-лиганд-



**Рис. 5.** Молекулярное строение комплекса VII. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны, CF<sub>3</sub>-группы представлены одним атомом углерода для наглядности.

ный комплекс VII может быть получен в результате взаимодействия *бис*-лигандного комплекса VI с одним эквивалентом CF<sub>3</sub>-Bian. По данным ИК-спектроскопии, в спектре комплекса VII наблюдаются интенсивные полосы при 1605, 1593 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям полуторной и одинарной связям CN соответственно.





В отличие от комплекса I, атом олова в комплексе VII окружен тремя лигандами Bian (рис. 5). В независимой части элементарной ячейки находится только половина молекулы (ось симметрии второго порядка проходит через атом Sn(1) и середину связи С(29)-С(29А)). Таким образом, координационное число атома олова в комплексе VII равно шести, а координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Распределение длин связей в двух лигандах (N(1)C(1)C(2)N(2) и N(1A)C(1A)C(2A)N(2A)) соответствует анионрадикальной форме Bian-лиганда, и длины связей находятся в хорошем согласии с комплек-Ι (табл. 2). В свою сом очередь, в N(3)C(29)C(29A)N(3A)-фрагменте наблюдается удлинение связей C-N с одновременным укорочением связи С-С, что свидетельствует о дианионной форме данного лиганда [67]. Степень окисления олова(IV) хорошо согласуется с укорочением длин связей Sn(1)-N(1) и Sn(1)-N(2) в соединении VII по сравнению с комплексом I. Пятичленные металлоциклы в комплексе VII практически плоские. Максимальное отклонение атомов от соответствующих плоскостей для всех трех лигандов не превышает 0.019 Å. Двугранные углы между плоскостями Sn(1)N(1)N(2)N(1)C(1)C(2)N(2), Sn(1)N(3)N(3A)И И N(3)C(29)C(29A)N(3A) составляют соответственно 0.37° и 1.10°. Плоскости аценафтендииминовых фрагментов располагаются друг относительно друга под углом 81.42° (лиганды N(1)N(2) и N(1A)N(2A)) и 86.53° (лиганды N(1)N(2) и N(3)N(3A)).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20153, получение комплексов на основе Dpp-Bian) и РФФИ (№ 20-03-00659, получение комплексов на основе CF<sub>3</sub>-Bian и реакция комплекса IV с Dpp-Mian) с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (RF-2296.61321X0017).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jones C., Stasch A. The Chemistry of the Group 13 Metals in the +1 Oxidation State / Eds. Aldridge S., Downs A.J. John Wiley & Sons, Ltd., 2011. P. 285.
- 2. Arnold J. // Dalton Trans. 2008. № 33. P. 4334.
- 3. Melen R.L. // Science. 2019. V. 363. № 6426. P. 479.
- Weetman C., Inoue S. // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 19. P. 4213.
- 5. Power P.P. // Nature. 2010. V. 463. P. 171.
- 6. *Stoy A., Böhnke J., Jiménez-Halla J.O.C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 20. P. 5947.
- 7. Arrowsmith M., Böhnke J., Braunschweig H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 45. P. 14287.
- Légaré M.-A., Bélanger-Chabot G., Dewhurst R.D. et al. // Science. 2018. V. 359. № 6378. P. 896.
- 9. *Kavara A., Boron T.T., Ahsan Z.S. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. № 21. P. 5033.
- Padělková Z., Švec P., Pejchal V. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 21. P. 7660.
- 11. *Rodriguez R., Contie Y., Mao Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 50. P. 15276.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

- 12. Perla L.G., Kulenkampff J.M., Fettinger J.C. et al. // Organometallics. 2018. V. 37. № 21. P. 4048.
- 13. *Peng Y., Fischer R.C., Merrill W.A. et al.* // Chem. Sci. 2010. V. 1. № 4. P. 461.
- 14. *Stender M., Phillips A.D., Wright R.J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 10. P. 1785.
- Pu L., Twamley B., Power P.P. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 14. P. 3524.
- Takeuchi K., Ichinohe M., Sekiguchi A. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 32. P. 12478.
- 17. Schäfer A., Reiβmann M., Schäfer A. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 30. P. 9381.
- 18. *Peng Y., Brynda M., Ellis B.D. et al.* // Chem. Commun. 2008. № 45. P. 6042.
- Hadlington T.J., Jones C. // Chem. Commun. 2014.
   V. 50. № 18. P. 2321.
- 20. Wang S., Sherbow T.J., Berben L.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 2. P. 590.
- Jana A., Schulzke C., Roesky H.W. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 13. P. 4600.
- Brown Z.D., Power P.P. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 11. P. 6248.
- Hansen K., Szilvási T., Blom B. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 7. P. 1947.
- 24. *Präsang C., Stoelzel M., Inoue S, et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 51. P. 10002.
- 25. *Bouška M., Dostál L., Růžička A. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 2. P. 450.
- 26. *Han J.S., Sasamori T., Mizuhata Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 8. P. 2546.
- 27. Freitag S., Krebs K.M., Henning J. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. № 22. P. 6785.
- Sarkar D., Weetman C., Munz D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 7. P. 3519.
- 29. Weiß S., Widemann M., Eichele K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 14. P. 4952.
- Mandal S.K., Roesky H.W. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 2. P. 298.
- Hadlington T.J., Driess M., Jones C. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 11. P. 4176.
- Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 35. P. 8259.
- Zhang W., Dodonov V.A., Chen W. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 56. P. 14994.
- Dodonov V.A., Chen W., Liu L. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 19. P. 14602.
- 35. *Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Baranov E.V. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 25. P. 8899.
- 36. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 9047.
- 37. *Dodonov V.A., Xiao L., Kushnerova O.A. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 54. P. 7475.
- Dodonov V.A., Skatova A.A., Fedushkin I.L. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 301.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

- 39. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Dodonov V.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 12. P. 2164.
- 40. *Makarov V.M., Koptseva T.S., Sokolov V.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 215.
- 41. Chen W., Dodonov V.A., Sokolov V.G. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 4. P. 490.
- 42. Dodonov V.A., Skatova A.A., Cherkasov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 5. P. 1171.
- 43. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
- 44. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 10. P. 5159.
- 45. Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 8. P. 1877.
- 46. *Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Lyssenko K.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 23. P. 7874.
- 47. Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 1. P. 255.
- 48. *Morozov A.G., Martemyanova T.V., Dodonov V.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 39–40. P. 4198.
- 49. Dodonov V.A., Morozov A.G., Rumyantsev R.V. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 24. P. 16559.
- Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals (Eighth Edition). Butterworth-Heinemann, 2017. Ch. 3. P. 95.
- Paulovicova A., El-Ayaan U., Shibayama K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. № 10. P. 2641.
- 52. Gasperini M., Ragaini F., Cenini S. // Organometallics. 2002. V. 21. № 14. P. 2950.
- 53. Додонов В.А., Кушнерова О.А., Разборов Д.А. et al. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 2. С. 322.
- 54. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
- 55. *El-Ayaan U., Paulovicova A., Fukuda Y. //* J. Mol. Struct. 2003. V. 645. № 2. P. 205.
- 56. *Lukoyanov A.N., Ulivanova E.A., Razborov D.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 15. P. 3858.
- 57. SAINT. Data Reduction and Correction Program. V. 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2017.
- 58. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
- 59. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 60. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 61. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Fukin G.K. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 7. P. 1177.
- 62. Ayers A.E., Dias H.V.R. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 12. P. 3259.
- 63. Fedushkin I.L., Khvoinova N.M., Baurin A.Y. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 24. P. 7807.
- 64. Chia S.-P., Li Y., Ganguly R. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 3. P. 526.
- 65. *Fedushkin I.L., Skatova A.A., Hummert M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 8. P. 1601.
- 66. *Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 28. P. 3294.
- 67. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Rumyantcev R.V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 1. P. 66.

УДК 546.562,547.82,544.032

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

## ГЕНЕРИРОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩЕГО ФЕНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В БИЯДЕРНОМ ПИВАЛАТНОМ КОМПЛЕКСЕ МЕДИ(II) С 2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-(3,5-бис(4-ПИРИДИЛ)ПИРИДИЛ)ФЕНОЛОМ

© 2022 г. В. Н. Дорофеева<sup>1</sup>, А. В. Павлищук<sup>1, 2</sup>, М. А. Кискин<sup>3, \*</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>3</sup>, В. В. Минин<sup>3</sup>, К. С. Гавриленко<sup>2, 4</sup>, С. В. Колотилов<sup>1</sup>, В. В. Павлищук<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>3, 5</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина <sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Научно-производственное предприятие "Енамин", Киев, Украина

<sup>5</sup>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\**e-mail: mkiskin@igic.ras.ru* Поступила в редакцию 15.12.2021 г. После доработки 24.12.2021 г. Принята к публикации 27.12.2021 г.

Синтезирован новый биядерный комплекс меди(II) состава  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$ , где  $Piv^- =$  пивалат, L = 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,5-*бис*(4-пиридил)пиридил)фенол, и определена его молекулярная и кристаллическая структура при температурах 160, 173 и 296 К (ССDC № 2144104, 2144105, 2144106 соответственно). Методом циклической вольтамперометрии найдено три необратимых процесса окисления в диапазоне потенциалов 0.5–1.2 В относительно потенциала пары Fc<sup>+</sup>/Fc. На основе анализа зависимости магнитной восприимчивости  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  от температуры показано, что в комплексе доминируют антиферромагнитные взаимодействия ионов  $Cu^{2+}$ . Найдено, что окисление  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  при растирании с PbO<sub>2</sub> или обработке твердого образца водным раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$  приводит к образованию долгоживущего феноксильного радикала, зафиксированного методом ЭПР.

Ключевые слова: биядерный комплекс, медь, карбоксилаты, феноксильный радикал, магнитные свойства, редокс-свойства

DOI: 10.31857/S0132344X22070040

Комплексные соединения переходных металлов, в которых незначительные изменения химического состава при взаимодействии с другими веществами или при внешнем воздействии ведут к существенному изменению физических характеристик, рассматриваются как основа для создания новых молекулярных магнитов [1-3], мультифункциональных веществ и материалов с регулируемыми свойствами [5-10]. Такие материалы могут найти применение для создания магнитных материалов нового поколения, а также активных тел сенсоров, отклик которых обусловлен, например, изменением оптических, магнитных, электропроводящих характеристик [11-15], дисплеев [16], термоиндикаторых красок [17]. Для разработки таких материалов особенно интересны вешества, в которых такие изменения могут проходить обратимо. Одним из подходов к созданию таких систем является генерирование стабильных радикалов в комплексах переходных металлов путем окисления или восстановления органических фрагментов в составе лигандов. Появление радикала в комплексном соединении может влиять на его магнитные свойства, поскольку неспаренный электрон радикала повышает магнитную восприимчивость соединения за счет увеличения полного спина молекулы [18, 19] или уменьшать магнитную восприимчивость из-за антиферромагнитных взаимодействий с ионом металла [20, 21]. Кроме того, образование свободного радикала может проводить к изменению оптических свойств координационного соединения из-за собственной окраски радикала [22] или гашения люминесценции другого структурного элемента [23]. Исследование влияния строения координационных соединений на возможность генерирования у них свободных радикалов является актуальной задачей современной координационной и физической химии. Большой вклад в развитие координационной химии металл-радикальных систем внесли работы академика РАН В.И. Овчаренко с сотрудниками, в которых были установлены закономерности влияния строения комплексов 3*d*-металлов с нитронилнитроксильными радикалами на их магнитные свойства [24, 25], а также были открыты аномальные изменения магнитных свойств, связанные со структурными перестройками отдельных представителей таких систем [26–28].

Ранее нами была показана возможность генерирования стабильного феноксильного радикала в координационных соединениях, содержащих фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола — в комплексах с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-карбоксифенолом [29], а также с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,5*бис*(4-пиридил)пиридил)фенолом (L) [30, 31].

Цель настоящей работы — исследование строения и магнитных свойств биядерного пивалатного комплекса меди(II) с лигандом L и определение условий образования феноксильного радикала в составе такого соединения.



В работе описан синтез нового комплекса  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$ , где Piv<sup>-</sup> = пивалат, определена его молекулярная и кристаллическая структура при трех температурах и проанализированы изменения структуры при разных температурах (зависимости  $\chi_M T$  от T), изучены электрохимические и магнитные свойства, а также исследована возможность генерирования долгоживущего радикала при облучении УФ-светом и окислении разными окислителями.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новые соединения синтезировали на воздухе с коммерчески доступными реагентами (Укроргсинтез, Химлаборреактив) и растворителей (Укроргсинтез) без дополнительной очистки. Исходный комплекс I получали по известной методике [32]. Лиганд L синтезировали, как описано ранее [30]. Синтез Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> · 5.5H<sub>2</sub>O · 0.75CH<sub>3</sub>CN. Горячий раствор 70 мг (0.3 ммоля) Cu(Piv)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O в 20 мл CH<sub>3</sub>CN смешали с горячим раствором 100 мг (0.3 ммоля) L в 50 мл CH<sub>3</sub>CN. При охлаждении смеси образуются зеленые кристаллы, которые через 24 ч отфильтровывали, промывали 5 мл холодного CH<sub>3</sub>CN и высушивали на воздухе. Выход 140 мг (70%).

Найдено, %:	C 62.0;	H 7.05;	N 6.27.
Для C <sub>79.5</sub> H <sub>111.25</sub> N <sub>6.7</sub>	<sub>5</sub> O <sub>15.5</sub> Cu <sub>2</sub>		
вычислено, %:	C 62.1;	H 7.30;	N 6.15.

Состав массивного образца отличается от состава монокристаллов, которые хранили под маточным раствором и исследовали методом РСА. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры измерена для массивного образца состава  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5.5H_2O \cdot 0.75CH_3CN$ .

**PCA** монокристаллов комплекса  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$ . · 5CH<sub>3</sub>CN выполнен на дифрактометре Bruker Арех II (ССD-детектор, Mo $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор) [33]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [34] с использованием OLEX 2 [35]. В структуре комплекса, определенной при 296 К, присутствуют разупорядоченные молекулы растворителя, вклад которых в интенсивность отражений оценен с помощью программы SQUEEZE/PLATON [36]. В результате решения структуры комплекса, определенной при 173 К, в кристаллографически неэквивалентном фрагменте локализованы две молекулы СН<sub>3</sub>СN с фактором заполнения 1 и одна – с фактором заполнения 0.5; при 160 К – одна молекула СН<sub>3</sub>СN локализована с фактором заполнения 1 и две – с фактором заполнения 0.5. Такое отличие, очевидно, не связано с десольватацией монокристалла при охлаждении и может быть объяснено разупорядочением молекул CH<sub>3</sub>CN, связанном с их неравновесной переориентацией при быстром охлаждении монокристалла, и качеством конкретного кристалла. Одна из *трет*-бутильных групп в кристаллографически неэквивалентном фрагменте комплекса для всех экспериментов разупорядочена по двум позициям. Кристаллографические параметры приведены в табл. 1.

Полный набор кристаллогафических параметров для  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5CH_3CN$  при разных температурах депонирован в Кембриджском банке структурных данных (№ 2144104 (160 K), 2144105 (173 K), 2144106 (296 K); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif).

Параметр	Значение		
Температура, К	160	173	296
Брутто-формула	$C_{86}H_{110}N_{10}O_{10}Cu_2$	$C_{88}H_{113}N_{11}O_{10}Cu_2$	$C_{78}H_{98}N_6O_{10}Cu_2$
M	1570.92	1611.97	1406.70
Сингония		Моноклинная	ļ
Пр. гр.		$P2_{1}/c$	
a, Å	14.6615(13)	14.5609(17)	14.175(10)
b, Å	27.534(3)	27.392(3)	27.59(2)
<i>c</i> , Å	11.5852(11)	11.7917(13)	12.676(9)
β, град	96.295(2)	96.501(2)	93.926(12)
$V, Å^3$	4648.7(7)	4672.9(9)	4947(6)
Ζ	2		
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.122	1.146	0.944
μ, мм <sup>-1</sup>	0.514	0.513	0.476
<i>F</i> (000)	1668	1712	1492
Диапазон углов θ, град	2.26-28.27	1.59-25.03	2.06-24.71
Общее количество рефлексов	38766	30788	31 468
Независимых рефлексов ( $R_{int}$ )	11 205 (0.1085)	8249 (0.1853)	8370 (0.1892)
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	4933	4417	2753
$R_1 (I \ge 2\sigma(I))^a$	0.0495	0.0586	0.0544
$wR_2 (I \ge 2\sigma(I))^b$	0.0983	0.1393	0.1117
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/Å^3$	0.644/-0.410	0.837/-0.554	0.276/-0.261

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5CH_3CN$ 

<sup>*a*</sup>  $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|.$ <sup>*b*</sup>  $wR_2 = \{\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}.$ 

Элементный С,Н,N-анализ выполняли с использованием прибора Carlo Erba 1106. Спектры ЭПР измеряли на спектрометре Bruker Elexsys II (Х-диапазон) при комнатной температуре.

Магнитные свойства мелкокристаллического порошка соединения  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5.5H_2O \cdot 0.75CH_3CN$  измеряли с помощью автоматизированного комплекса измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design. Температурные зависимости намагниченности измеряли в интервале температур T = 9-300 K во внешнем магнитном поле напряженностью H = 5 кЭ. Вводили поправку на магнитные свойства прободержателя, а также на диамагнетизм соединения с использованием схемы Паскаля [37].

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) измерили циклические вольтамперограммы с использованием потенциостата ПИ-50 с платиновым рабочим и вспомогательным электродами и Ag|AgNO<sub>3</sub> (0.1 M, CH<sub>3</sub>CN) как электродом сравнения. Для контроля потенциала электрода сравнения использовали раствор ферроцена (Fc), все потенциалы в тексте приведены относительно потенциала пары Fc<sup>+</sup>/Fc. Потенциал пары Fc<sup>+</sup>/Fc в условиях эксперимента составлял 35 мВ, что близко к ожидаемому значению 37 мВ [38]. Концентрация раствора Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>CN со-



**Рис. 1.** Молекулярное строение комплекса  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5CH_3CN$  при 160 К. Атомы водорода не показаны.

ставляла  $3 \times 10^{-3}$  M, скорость развертки потенциала 100 мB/с, другие параметры и концентрации указаны в тексте.

Эксперименты по генерированию радикалов проводили, как описано в [30]. Для генерирования радикалов использовали два метода – облучение УФ-светом и химическое окисление с использованием  $PbO_2$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В работе исследовали облучение твердых образцов комплекса I УФ-светом в кварцевой ампуле в атмосфере аргона, окисление диоксидом свинца твердого образца комплекса при растирании с добавлением капли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, окисление диоксидом свинца раствора комплекса в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в атмосфере аргона (реакционную смесь фильтровали и измеряли спектр ЭПР фильтрата), окисление суспензии твердого  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  водным раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$  в атмосфере аргона (реакционную смесь фильтровали и измеряли спектр ЭПР твердого остатка). Для облучения УФ-светом использовали газоразрядную лампу Philips TUV-6 ( $\lambda_{\text{макс}} = 256$  нм, полное поглощение УФ-излучения при  $\lambda_{\text{макс}} < 185$  нм). Концентрации растворов и другие параметры соответствовали данным, приведенным в [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  получен путем взаимодействия пивалата меди(II) с лигандом L при соотношении Cu : L = 1 : 1 в растворе в ацетонитриле. По данным монокристального PCA, это вещество кристаллизуется с шестью молекулами CH<sub>3</sub>CN на формульную единицу (не все молекулы CH<sub>3</sub>CN удалось надежно локализовать при уточнении кристаллических структур), но при высушивании на воздухе большая часть захваченного ацетонитрила меняется на воду.

Структура  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5CH_3CN$  установлена методом монокристального РСА при трех разных температурах – 160, 173 и 296 К. Это координационное соединение имеет молекулярное строение, молекулы Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> кристаллизуются в виде сольвата с пятью молекулами ацетонитрила. Молекула  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  центросимметрична и может быть описана как биядерный пивалат меди(II) со структурой "китайского фонарика", у которого аксиальные позиции ионов меди заняты атомами азота пиридиновых групп из состава L (рис. 1). Соответственно, в каждом лиганде L только один "терминальный" фрагмент пиридина связан с ионом меди(II). Строение комплекса типично для биядерных карбоксилатов меди, содержащих лиганды с пиридиновыми группами, длины связей Cu-O и Cu-N лежат в ожидаемых пределах (табл. 2) [39, 40]. При уменьшении температуры длины связей ожидаемо сокращаются, а расстояние Си...Си уменьшается от 2.6211(18) (296 К) до 2.5883(7) Å (160 K).

В кристаллической решетке Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> · 4CH<sub>3</sub>CN за счет водородных связей между атомами азота пиридиновых колец и гидроксогруппами ди-*трет*-бутилфенольных фрагментов соседних молекул формируются почти плоские 2Dслои "сотового" типа (рис. 2) с полостями размером около 19 Å (определено как кратчайшее расстояние между атомами водорода *трет*-бутильных групп, расположенных по разные стороны от центра полости). Наличие больших полостей в

Расстояние	Температура, К			
	160	173	296	
Cu(1)–O(2)	1.959(2)	1.966(3)	1.976(4)	
Cu(1)–O(4)	1.959(2)	1.972(3)	1.969(4)	
Cu(1)–O(1)	1.965(2)	1.976(3)	1.966(4	
Cu(1)–O(3)	1.966(2)	1.979(3)	1.972(4)	
Cu(1)–N(1)	2.140(2)	2.150(3)	2.166(4)	
Cu(1)Cu(1)	2.5883(7)	2.5944(10)	2.6211(18)	

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5CH_3CN$ 

кристаллической решетке согласуется с найденными отличиями в сольватном составе массивного образца и монокристалла, который хранили под маточным раствором.

Соседние 2D-слои в кристаллической решетке  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 4CH_3CN$  связаны  $\pi$ -стекинг-взаимодействиями между ароматическими циклами лигандов (рис. 3). Такие слои располагаются в плоскостях, параллельных векторам *b* и (*a* – *c*) и перпендикулярно к вектору (*a* + *c*). При уменьшении температуры с 296 до 160 К параметр ячейки *b* практически не меняется, тогда как параметр *a* увеличился на 3%, а параметр *c* уменьшился на 9%. Такие изменения параметров связаны с переориентацией молекул в 2D-слоях, которая наиболее существенно выражается в сжатии кристалла вдоль вектора (a + c). Так, ближайшие контакты между атомами в ароматических циклах, участвующих в  $\pi$ -стекинг-взаимодействиях, уменьшаются с 3.44 Å (при 296 K) до 3.31 Å (при 160 K) — это уменьшение отражается в сжатии кристалла в направлении (a + c). Расстояния N...O, характеризующие межмолекулярные водородные связи в пределах 2D-слоя, практически не меняются (увеличиваются от 2.70 до 2.74 Å), что отражается в практической неизменности параметра b.



**Рис. 2.** Фрагмент 2D-слоя в кристаллической решетке  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 5CH_3CN$ , образованного водородными связями (показаны пунктиром). Рисунок сделан по данным PCA при 160 К. Молекулы CH<sub>3</sub>CN не показаны.



**Рис. 3.** Взаимное расположение соседних 2D-слоев в кристаллической решетке  $Cu_2(Piv)_4(L)_2 \cdot 4CH_3CN$  (рисунок сделан по данным PCA при 160 К. Молекулы  $CH_3CN$  не показаны).

Значение  $\chi_M T$  ( $\chi_M =$  молярная магнитная восприимчивость на формульную единицу Cu<sub>2</sub>) Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> · 5.5H<sub>2</sub>O · 0.75CH<sub>3</sub>CN при комнатной температуре равняется 0.59 см<sup>3</sup> К моль<sup>-1</sup>, что существенно ниже значения, ожидаемого для системы, состоящей из двух невзаимодействующих ионов меди(II) со спинами S = 1/2 (0.75 см<sup>3</sup> К моль<sup>-1</sup> при g = 2.0). Существенно заниженное значение, по сравнению с ожидаемым, может объясняться сильными антиферромагнитными взаимодействиями в биядерном фрагменте Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>, что типично для карбоксилатных димеров меди(II) такого типа [41]. При 2 К величина  $\chi_M T$  составляет



**Рис. 4.** Зависимость  $\chi_M T$  для Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> · 5.5H<sub>2</sub>O · 0.75CH<sub>3</sub>CN от температуры (точки) и кривая, рассчитанная с приведенными в тексте параметрами.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

0.006 см<sup>3</sup> К моль<sup>-1</sup>; низкое значение  $\chi_M T$  может быть признаком отсутствия металлсодержащей парамагнитной примеси. Необычная температурная зависимость  $\chi_M T$  в диапазоне температур от 2 до 300 К (рис. 4), а именно завышенные значения  $\chi_M T$  по сравнению с зависимостью, ожидаемой для биядерного комплекса меди(II), может быть описана как суперпозиция  $\chi_M T$  биядерного фрагмента (Cu<sub>2</sub>) и кислорода, адсорбированного в порах кристаллической решетки комплекса [42].

Для расчета параметров обменных взаимодействий в димерном фрагменте  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  была использована модель, основанная на гамильтониане (1), и было сделано предположение, что обменные взаимодействия между соседними блоками пренебрежимо малы [43]:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2. \tag{1}$$

Применение такого подхода позволило описать экспериментальные данные в диапазоне температур 300–85 К с параметрами J = -182(5) см<sup>-1</sup>, g = 2.0 (фиксированное),  $tip = 8.2(5) \times 10^{-4}$  ( $R^2 = 2.0 \times 10^{-4}$ ,  $R^2 = \Sigma(\chi_{\rm M} T_{\rm pacy} - \chi_{\rm M} T_{\rm эксп})^2 / \Sigma(\chi_{\rm M} T_{\rm эксп})^2)$ . Учет межмолекулярных взаимодействий с использованием модели молекулярного поля не привел к снижению  $R^2$ .

Методом ЦВА установлено, что в растворах лиганда L в CH<sub>3</sub>CN в диапазоне потенциалов от -1 до 2.3 В, в ДМФ в диапазоне потенциалов от -2 до 1.9 В, в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в диапазоне потенциалов от 0 до 3 В отсутствуют пики каких-либо окисли-



**Рис. 5.** Спектр ЭПР раствора  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  после обработки PbO<sub>2</sub> и фильтрования.

тельно-восстановительных процессов (во всех случаях  $c(L) = 9 \times 10^{-3}$  моль/л, фоновый электролит 0.1 М NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, платиновый электрод, потенциалы приведены относительно пары относительно пары Fc<sup>+</sup>/Fc). В аналогичных экспериментах при исследовании раствора L в CH<sub>3</sub>CN с фоновым электролитом NaClO<sub>4</sub> (c = 0.1 моль/л) в диапазоне потенциалов от 0 до 2.5 В, а также при проведении эксперимента с использованием платинового электрода с нанесенным L (электролит – 0.1 М раствор NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN) в диапазоне потенциалов от -1 до 2.3 В проявлений электрохимической активности L также не найдено.

На циклической вольтамперограмме раствора  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  в CH<sub>3</sub>CN найдены три последовательных слабовыраженных анодных процесса при потенциалах 0.5, 0.9 и 1.2 В (относительно потенциала пары Fc<sup>+</sup>/Fc), первый из которых на основании сравнения с аналогичными системами может быть отнесен к необратимому процессу окисления L до феноксила [29]. Отнесение двух последующих процессов неоднозначно - по аналогии с результатами исследования редокссвойств карбоксилатных димеров меди(II) эти процессы могут относиться к последовательным процессам окисления двух ионов Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>3+</sup> в составе  $Cu_2(Piv)_4$  [44], однако не исключено, что они могут быть связаны с необратимым окислением феноксила до хинона и окисления иона  $Cu^{2+}$  до  $Cu^{3+}$  соответственно.

Генерирование долгоживущих феноксильных радикалов при облучении раствора L или окислении L в растворе суспензией  $PbO_2$  описано нами ранее [30]. Для исследования возможности генерирования феноксильных радикалов при окислении  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  были измерены спектры ЭПР образцов после облучения на воздухе или в вакууме, а также спектры реакционных смесей, полученных путем растирания этого комплексного

соединения с PbO<sub>2</sub>. Установлено, что описанные выше методы не приводят к образованию феноксила (как минимум количество феноксила недостаточно для детектирования методом ЭПР). В то же время сигналы в спектрах  $\Im \Pi P c g = 2.00$ , которые могут быть отнесены к феноксильным радикалам, были найдены в растворе, полученном после обработки раствора Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> суспензией PbO<sub>2</sub> (рис. 5), а также в твердом образце, полученном в результате интенсивного перемешивания суспензии Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> с водным раствором  $K_3$  [Fe(CN)<sub>6</sub>]. Отметим, что в растворах биядерных пивалатов меди(II), в отличие от моноядерных комплексов, сигнал ЭПР ионов Cu<sup>2+</sup> не наблюдается из-за быстрой релаксации комплекса, ведущей к существенному уширению сигнала ЭПР [45].

Сигнал в спектре ЭПР образца комплекса после обработки раствором К<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] был повторно зафиксирован в течение как минимум месяца. Эти результаты согласуются с опубликованными ранее результатами окисления комплексов кобальта(II) с L – обработка твердых образцов [Co(L)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Co<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(OH)(Piv)<sub>5</sub>]<sub>n</sub> и Co<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> раствором K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] приводила к появлению устойчивого сигнала ЭПР в спектрах, который мог быть отнесен к феноксильному радикалу [30]. Как и в случае описанных ранее комплексов кобальта, связывание L в составе координационного соединения меди(II) ведет к заметному повышению стабильности радикала (по сравнению с радикалом, полученным из L в растворе), что можно объяснить меньшей скоростью реакций, ведущих к его гашению в твердом образце. В то же время окисление твердого образца, по-видимому, ведет к генерированию феноксильных радикалов только на поверхности кристаллов.

Таким образом, при взаимодействии пивалата меди с L получен комплекс  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  (I) молекулярного строения. Из-за особенностей упаковки в кристаллической решетке комплекса I образуются поры, что проявляется как в способности этого соединения захватывать растворитель, так и в проявлении вклада захваченного кислорода на зависимости  $\chi_M T$  от *T*. Установлено, что L в составе  $Cu_2(Piv)_4(L)_2$  может окисляться как электрохимически, так и химически, при этом электрохимическое окисление необратимо. При химическом окислении L образуется феноксильный радикал, устойчивость которого в твердом образце заметно превышает стабильного аналогичного радикала, генерированного в растворе L.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

А.В. Павлищук, В.В. Павлищук, В.Н. Дорофеева, С.В. Колотилов, К.С. Гавриленко благодарят НАН Украины (проект "Металоорганические каркасы и полиядерные комплексы: химическое конструирование, структурно-адсорбционные и магнето-люминесцентные свойства" по результатам совместного конкурса НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований 2012 г.). М.А. Кискин, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, И.Л. Еременко благодарят Минобрнауки России за финансирование исследования, выполненного в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Авторы благодарят А.С. Литвиненко (Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины) за помощь в измерении циклических вольтамперограмм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rinehart J.D., Long J.R.* // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
- Craig G.A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2135.
- Liu J.-L., Chen Y.-C., Tong M.-L. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2431.
- 4. *D'Alessandro D.M.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 8957.
- Falcaro P., Ricco R., Doherty C.M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5513.
- DeGayner J.A., Jeon I.-R., Sun L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 4175.
- Feng T., Ye Y., Liu X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 21752.
- Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
- Sasaki K., Yamate H., Yoshino H. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 12961.
- Li H.-Y., Zhao S.-N., Zang S.-Q. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 6364.
- Li Z., Wang G., Ye Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 18025.
- Espallargas M.G., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
- Zhou Y., Yu F., Su J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 18763.
- Pasha S.S., Yadav H.R., Choudhury A.R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9651.
- García-Valdivia A.A., Pérez-Yáñez S., García J.A. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 8843.
- Wang Z., Yuan X., Cong S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 15065.
- 17. Kragt A.J.J., Zuurbier N.C.M., Broer D.J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 28172.
- Shimizu D., Ide Y., Ikeue T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 5023.
- Woods T.J., Stout H.D., Dolinar B.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 12094.

- Kumar P., SantaLucia D.J., Kaniewska-Laskowska K. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 16178.
- 21. Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., Xie H. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 9122.
- 22. Liu J. // Dyes Pigments. 2019. V. 160. P. 476.
- 23. Tansakul C., Lilie E., Walter E.D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 7793.
- 24. *Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 971.
- 25. Ovcharenko V. // In Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. Hicks R.G. John Wiley and Sons, 2010. P. 461.
- Ovcharenko V.I., Maryunina K.Yu., Fokin S.V. et al. // Russ. Chem. Bul. 2004. V. 53. P. 2406.
- 27. Fedin M., Veber S., Gromov I. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 11405.
- 28. Romanenko G.V., Maryunina K.Y., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 6597.
- Yakovenko A.V., Kolotilov S.V., Addison A.W. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 932.
- Dorofeeva V.N., Pavlishchuk A.V., Kiskin M.A. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 203.
- Dorofeeva V.N., Lytvynenko A.S., Kiskin M.A. et al. // Book of abstracts of VI International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", Rostov on Don (Russia), 2012. P. 92.
- Денисова Т.О., Амельченкова Э.В., Прусс И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 7. С. 1098.
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- 34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Spek A.L. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (The Netherlands): Utrecht University, 2006.
- 37. *Kahn O.* Molecular Magnetism. VCH Publishers Inc. Weinheim, 1993.
- Pavlishchuk V.V., Addison A.W. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 298. P. 97.
- Dorofeeva V.N., Mishura A.M., Lytvynenko A.S. et al. // Theor. Exp. Chem. 2016. V. 52. P. 111.
- 40. Полунин Р.А., Бурковская Н.П., Колотилов С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 1. С. 252.
- 41. Reger D.L., Debreczeni A., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1068.
- 42. *Kawamura K., Makishima Y., Ochiai Y. //* Carbon Sci. Tech. 2009. V. 2. P. 73.
- Калинников В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
- 44. Fomina I., Dobrokhotova Z., Aleksandrov G. et al. // Polyherdron. 2010. V. 29. P. 1734.
- 45. *Carrington A., McLachlan A.D.* // Introduction to Magnetic Resonance: With Applications to Chemistry and Chemical Physics (Science Books). Chapman and Hall Ltd., 1979. 266 p.

УДК 546.922

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

# АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЙ КОМПЛЕКС Pt(II) НА ОСНОВЕ 5-(3-АМИНОФЕНИЛ)-2-(2-ТИЕНИЛ)ПИРИДИНА, СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Д. С. Копчук<sup>1, 2, \*</sup>, П. А. Слепухин<sup>1, 2</sup>, О. С. Тания<sup>1, 2</sup>, А. П. Криночкин<sup>1, 2</sup>, Г. В. Зырянов<sup>1, 2</sup>, О. Н. Чупахин<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия <sup>2</sup>Институт органического синтеза, УрО РАН, Екатеринбург, Россия \*e-mail: dkopchuk@mail.ru Поступила в редакцию 15.01.2022 г. После доработки 19.01.2022 г. Принята к публикации 27.01.2022 г.

На основе аминофенилзамещенного 2-(2-тиенил)пиридина (L) синтезирован ацетилацетонатный комплекс Pt(II) [(L)Pt(Acac)] и изучены его фотофизические свойства, проведено их сравнение с таковыми для аналогичного комплекса, не имеющего в составе лиганда аминогруппы. Структура комплекса подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (CIF file CCDC № 2144689), а также данными ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С, масс-спектрометрии (электроспрей) и элементного анализа.

Ключевые слова: комплексы платины(II), 2-(2-тиенил)пиридины, люминесценция, PCA, ацетилацетон

DOI: 10.31857/S0132344X22070052

Интерес к циклометаллированным комплексам платины(II) обусловлен проявляемыми ими полезными свойствами, в частности люминесцентными [1, 2]. Эти комплексы могут использоваться для создания OLED [3] и жидкокристаллических материалов [4]. Следует отметить их антираковую активность [5], а также использование для фотогенерации синглетного кислорода [6].

Объектом исследования в рамках данной работы являются комплексы Pt(II) на основе 2-(2-тиенил)пиридинов, имеющие ацетилацетон в качестве вспомогательного лиганда. Эти комплексы интересны своими фотофизическими характеристиками [7, 8], применением для создания устройств хранения информации [9], реагентов для фотогенерации синглетного кислорода [10] и т.д. Также следует отметить применение такого рода комплексов для создания фосфоресцентных меток [11].

Ранее [12] были изучены фотофизические свойства комплексов Pt(II) такого типа на основе 5-арил-2-(2-тиенил)пиридинов, которые показали время жизни люминесценции в диапазоне 17—21 мкс и квантовый выход люминесценции до 28%. Дальнейшая функционализация ароматических заместителей пиридина позволяет вводить различные функциональные группы, способные

связываться с биологическими молекулами и действовать как линкеры, сохраняя при этом излучающий центр вдали от биологического субстрата. В частности, ранее это было показано на примере введения в состав арильного заместителя карбоксильной группы [11].

В настоящей статье мы иллюстрируем возможности создания предшественника фосфоресцентной метки при введении в арильный заместитель пиридина аминогруппы (которая интересна возможностью превращения в изотиоцианатную [13]) для получения аминореактивного люминесцентного красителя, а именно, мы показываем возможность получения аминофенилсодержащего комплекса Pt(II) на основе 5-арил-2-(2-тиенил)пиридина, а также сообщаем результаты изучения его фотофизических свойств. Следует отметить, что ранее в литературе не было описано примеров получения подобных комплексов на основе 2-(2тиенил)пиридинов, содержащих ароматическую аминогруппу.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внут-

ренний стандарт — SiMe<sub>4</sub>. Масс-спектры (тип ионизации — электроспрей) записывали на приборе MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Бремен, Германия). Элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer. В качестве сорбента для колоночной хроматографии использовали силикагель фирмы Macherey-Nagel, LOT045334009 (0.040–0.063 мм, 230–400 mesh). Тонкослойную хроматографию выполняли на алюминиевых пластинах, покрытых силикагелем Silica gel on TLC Alu foils 91835. Исходный 3-(1-(2-тиенил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридин-4-ил)анилин (лиганд L) получали по описанной методике [14]. Все остальные реагенты коммерчески доступны.

УФ-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 45 (Perkin Elmer). Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра Fluoromax-4 (Horiba) с источником возбуждения NanoLED (без предварительной деаэрации). Абсолютные квантовые выходы измеряли на спектрофлуориметре Fluoromax-4 (Horiba) согласно описанному ранее методу [15].

Синтез комплекса [(L)Pt(DMSO)(Cl)] (I). В 30 мл уксусной кислоты растворяли тиенилпиридин L (200 мг, 0.68 ммоль) и добавляли раствор K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (280 мг, 0.68 ммоль) в воде (5 мл). Смесь перемешивали при кипячении в течение 10 ч в атмосфере аргона. Образовавшийся в ходе реакции мостиковый димерный интермедиат отфильтровывали, промывали уксусной кислотой и высушивали в вакууме. Затем к нему добавляли ДМСО (2 мл), реакционную смесь кипятили в течение 5 мин, охлаждали до комнатной температуры и добавляли 15 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали в вакууме и растворяли в 10 мл хлороформа. Нерастворимые примеси отфильтровывали. После упаривания маточного раствора при пониженном давлении получили целевой продукт, использованный на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 200 мг (0.33 ммоль, 49%).  $T_{\rm III} > 250^{\circ}$ C.

SMP <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.22 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.16 (м., 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.63 (с., 6H, CH<sub>3</sub>), 3.81 (уш.с., 2H, NH<sub>2</sub>), 6.72 (м., 2H, H-2",4"), 6.80 (м., 1H, H-6"), 7.22 (д.д., J = 7.6 Гц, 1H, H-5"), 7.48 (д., J = 5.2 Γц, 1H, H-5'), 7.73 (д., J = 5.2 Гц, 1H, H-4'), 9.20 (с., 1H, H-3).

Синтез комплекса [(L)Pt(Acac)] (II). В 50 мл ацетона вносили смесь комплекса I (170 мг, 0.28 ммоль) и моногидрата ацетилацетоната натрия (400 мг, 2.8 ммоль). Полученную смесь кипятили в течение 12 ч. Ацетон удаляли при пониженном давлении, образовавшийся остаток очищали колоночной хроматографией ( $R_f = 0.35$ , дихлорме-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

тан (ДХМ)). Полученный продукт высушивали в вакууме. Выход 95 мг (0.16 ммоль, 57%).  $T_{\rm пл} > 250^{\circ}$ С.

ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.95 и 1.97 (оба с., 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (м., 2H, CH<sub>2</sub>-6), 3.08 (т., J = 7.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>-7), 3.21 (т., J = 7.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>-5), 3.78 (уш.с., 2H, NH<sub>2</sub>), 5.46 (с., 1H, CH), 6.71 (м., 1H, H-4"), 6.75 (д.д., J = 1.8 Гц, 1H, H-2"), 7.25 (м., 2H, H-6", 5'), 7.57 (д., J = 4.8 Гц, 1H, H-4'), 8.65 (м., 1H, H-3). ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 24.8, 26.7, 28.2, 31.7, 33.0, 100.0, 102.4, 114.5, 114.9, 118.7, 128.3, 129.6, 129.8, 133.3, 138.1, 138.5, 142.2, 144.7, 146.8, 154.9, 158.0, 183.7, 185.3. ESI-MS, m/z ( $I_{\text{отн}}$ ,%), найдено: 583.11 (1.89), 584.11 (0.58), 585.11 (77), 586.11 (100), 587.11 (85), 588.11 (22), 589.11 (22), 590.12 (5.4) (M + H)<sup>+</sup>; рассчитано: 583.11 (1.84), 584.11 (0.49), 585.11 (77), 586.11 (100), 587.11 (87), 588.11 (24), 589.11 (23), 590.12 (5.7).

Найдено, %:	C 46.84;	H 3.83;	N 4.55.
Для C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	SPt		
вычислено, %:	C 47.18;	H 3.79;	N 4.78.

Кристаллы комплекса II, пригодные для РСА, получали в результате медленного упаривания его раствора в CDCl<sub>3</sub>.

**РСА** комплекса II проведен на оборудовании ЦКП "Спектроскопия и анализ органических соединений" ИОС УрО РАН. Эксперимент проведен для пластинчатого бурого кристалла 0.25 × 0.13 × × 0.03 мм на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (МоКа-излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование с шагом  $1^{\circ}$ ) при T = 295(2) К. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [16] с использованием программного пакета SHELX [17].

Полный набор рентгеноструктурных параметров структуры II депонирован в Кембриджском банке структурных данных (ССDC № 2144689; deposit@ccdc.cam.uk).

Основные кристаллографические параметры соединения II: кристалл ромбический, пр. гр. *Pbca*, a = 7.2592(3), b = 25.1219(18), c = 26.115(2) Å,  $\mu = 6.005$  мм<sup>-1</sup>. На углах  $2.85^{\circ} < \theta < 26.37^{\circ}$  собрано 23796 отражений, из них независимых 4851 ( $R_{int} = 0.0839$ ), в том числе 1943 с  $I > 2\sigma(I)$ . Окончательные параметры уточнения:  $R_1 = 0.1114$ ,  $wR_2 = 0.1000$  (по всем отражениям),  $R_1 = 0.0395$ ,  $wR_2 = 0.0944$  (по отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ) при факторе доброт-

ности GOOF = 1.002. Пики остаточной электронной плотности 1.198/ $-0.521 e \text{ Å}^{-3}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный лиганд L был получен по ранее описанному методу [14] путем применения "1,2,4триазиновой" методологии [18]. Циклометаллированный комплекс II был получен согласно протоколу, ранее описанному для схожих лигандов [12]. Так, мостиковый димерный комплекс, полученный взаимодействием соединения L и  $K_2[PtCl_4]$ , был превращен в растворимый диметилсульфоксидный комплекс I кратковременным нагреванием в ДМСО. Целевой ацетилацетонатный комплекс II был получен при взаимодействии I с ацетилацетонатом натрия; очистка осуществлена с использованием колоночной хроматографии (схема 1).

Наличие незащищенной аминогруппы не влияло на направление описанного выше синтеза.



Реагенты и условия: *i*) K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], AcOH, 118°C, 10 ч;

*іі*) ДМСО, 189°С, 5 мин;

ііі) натрия ацетилацетонат моногидрат, ацетон, 56°С, 12

#### Схема 1.

Структура полученного комплекса подтверждена данными спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, массспектрометрии (электроспрей) и элементного анализа. Кроме этого, удалось получить кристаллы хелата II, пригодные для РСА, и изучить его строение этим методом.

В Кембриджской базе структурных данных на начало 2022 г. имеются сведения о 80 структурах с фрагментом (пиридин-2-ил)-тиен-3-ил платины, в том числе 20 структур с 1,3-дикетонатным хелатным фрагментом. Детальное рассмотрение структуры и свойств данных комплексов проведено в работах [11, 19–21]. По данным РСА, соединение кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе ромбической системы. Общий вид молекулы нейтрального комплекса представлен на рис. 1. Атом платины имеет обычную для подобных комплексов искаженную квадратную конфигурацию с плоским расположением неводородных атомов 1,3-дикетонатного и пиридинилтиенильного фрагментов (рис. 1). Асимметрия длин связей 1,3-дикетонатного хелатного цикла вопреки ожиданиям довольно хорошо выражена. При этом атом O(1) (O-C 1.27(1) Å) оказывается включен в состав карбонильного фрагмента, а атом O(2) (O–C 1.34(1) Å) входит в состав енольного, что также хорошо согласуется с асимметрией длин связей Pt–O (2.055(7) и 1.994(8) Å для O(1) и O(2) соответственно). К сожалению, довольно низкое качество дифракционных данных, обусловленное малыми размерами кристалла и низкой интенсивностью дифракционной картины, не позволяет дать более точную оценку геометрических характеристик молекулы.

Азагетероциклический фрагмент комплекса неплоский. В частности, циклопентиленовый фрагмент имеет конформацию "конверт" с отклонением атома C(8) на 0.2 Å от плоскости пиридинового кольца. З-Аминофенильный фрагмент развернут относительно плоскости пиридинового кольца на угол 50°. Возможно, образуются укороченные контакты, строгое доказательство наличие которых требует дополнительных исследований.

В кристалле молекулы образуют стопки (рис. 2 и 3), при этом ни специфических контактов типа металл-металл, ни существенно укороченных межатомных  $\pi$ - $\pi$ -контактов в кристалле не наблюдается. Тем не менее относительно небольшое расстояние от центрального атома платины



**Рис. 1.** Кристаллическая структура комплекса II по данным PCA.

до плоскости пиридинового цикла соседней молекулы (3.54 Å) допускает возможность возникновения специфических взаимодействий внутри стопки молекул. Между стопками молекул имеются полости (рис. 3), заполненные растворителем. Ввиду сложности локализации атомов растворителя из-за больших атомных тепловых параметров, растворитель в модель включен в виде разупорядоченных в позиции 2 молекул воды с коэффициентами заселенности 0.5. Подобная модель дает удовлетворительные результаты по параметру сходимости, тепловым параметрам и геометрии межмолекулярных взаимодействий, но не исключает возможное нахождение в полостях кристалла иных малых молекул сольвента (например, MeOH или CH<sub>3</sub>CN). Окончательно данный вопрос может быть решен только при проведении низкотемпературного эксперимента с кристаллом более высокого качества.

Мы также изучили фотофизические свойства нового комплекса II. Так, в растворе дихлорметана он показывает поглощение и испускание, характерное для ранее описанных комплексов на основе подобных лигандов [12] (табл. 1, рис. 4 и 5). Однако введение в состав ароматического заместителя лиганда аминогруппы привело к заметному падению квантового выхода и времени жизни люминесценции (его среднее значение составляет 2935.03 нс со сходимостью 1.25; измерения проводили при длине волны возбуждения 425 нм с максимумом эмиссии 575 нм). Обнаруженная за-



Рис. 2. Упаковка молекул комплекса II в кристалле.



Рис. 3. Полости между стопками молекул II в кристалле.



**Рис. 4.** Спектр поглощения комплекса II в дихлорметане при комнатной температуре.

кономерность совпадает с наблюдаемой ранее при введении ароматической аминогруппы в состав европиевых комплексов на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих остаток DTTA в положении C(6') [22], несмотря на различные механизмы тушения люминесценции.



**Рис. 5.** Спектр испускания комплекса II в дихлорметане при комнатной температуре.

Таким образом, мы впервые синтезировали ацетилацетонатный комплекс Pt(II) на основе аминофенилзамещенного 2-(2-тиенил)пиридина; ароматическая аминогруппа при этом может быть рассмотрена в качестве предшественника линкера для биоконъюгации. Изучены фотофизические свойства нового комплекса, а также методом PCA его кристаллическая структура.

R	R	Максимум поглощения в ДХМ, нм	Максимум испускания в ДХМ, нм	Квантовый выход, %	Время жизни люминесценции, мкс
N S	H [12]	255, 284, 302, 331, 361, 405, 426	575, 625	28	18
O-Pt O	NH <sub>2</sub>	254, 331, 405, 425	575, 623	<0.1	2.94

Таблица 1. Фотофизические свойства комплекса II в сравнении с ранее описанным аналогом

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.Н. Кожевникова (Институт прикладной химии и сертификации Фришберг) за консультации при проведении исследования.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10119-П).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yoshida M., Kato M. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 408. P. 213194.
- Huo S., Carroll J., Vezzu D.A.K. // Asian J. Org. Chem. 2015. V. 4. № 11. P. 1210.
- 3. *Haque A., Moll H.E., Alenezi K.M. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 15. P. 4236.
- 4. *Spencer M., Santoro A., Freeman G.R. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 47. P. 14244.
- 5. *Cutillas N., Yellol G.S., de Haro C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. № 19–20. P. 2784.
- 6. *Djurovich P.I., Murphy D., Thompson M.E. et al.* // Dalton Trans. 2007. № 34. P. 3763.
- 7. *Shafikov M.Z., Kozhevnikov D.N., Bodensteiner M. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 15. P. 7457.
- Usuki T., Uchida H., Omoto K. et al. // J. Org. Chem. 2019, V. 84. № 17. P. 10749.

- 9. *Poh W.C., Au-Yeung H.-L., Chan A.K.-W. et al.* // Chem. Asian J. 2021. V. 16. № 22. 3669.
- 10. *Shafikov M.Z., Suleymanova A.F., Kutta R.J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 17. P. 5808.
- 11. Suleymanova A.F., Kozhevnikov D.N., Prokhorov A.M. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. № 39. P. 5293.
- 12. Kozhevnikov D.N., Kozhevnikov V.N. Ustinova M.M. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 9. P. 4179.
- 13. *Hovinen J., Guy P.M.* // Bioconjugate Chem. 2009. V. 20. № 3. P. 404.
- 14. Kopchuk D.S., Khasanov A.F., Kovalev I.S. et al. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. № 4. P. 209.
- 15. *Porrès L., Holland A., Pålsson L.-O. et al.* // J. Fluoresc. 2006. V. 16. № 2. P. 267.
- 16. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.39.38a.
- 17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- Прохоров А.М., Кожевников Д.Н. // Химия гетероцикл. соединений. Т. 48. № 8. С. 1237 (*Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. V. 48. № 8. Р. 1153). https://doi.org/10.1007/s10593-012-1117-9
- Hao Z., Zhang K., Chen K. et al. // Chem. Asian J. 2020. V. 15. № 19. P. 3003.
- 20. *Kumar G.R., Thilagar P. //* Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 23. P. 12220.
- 21. Venkatesan K., Kouwer P.H.J., Yagi S. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. № 4. P. 400.
- 22. Prokhorov A.M., Kozhevnikov V.N., Kopchuk D.S. et al. // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 3. P. 597.

УДК 546.656+546.663+546.665+546.666+547.823

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Pr(III), Tb(III), Ho(III) И Er(III)) С 2-МЕРКАПТОПИРИДИН-N-ОКСИДОМ

© 2022 г. В. П. Штефанец<sup>1</sup>, Г. В. Шилов<sup>2</sup>, Е. И. Куницына<sup>2</sup>, Р. Б. Моргунов<sup>2</sup>, Н. А. Санина<sup>2, \*</sup>, С. М. Алдошин<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 24.02.2022 г. Принята к публикации 25.02.2022 г.

Представлен синтез и структурные исследования методом РСА четырех соединений, полученных нредставлен сиптез и структурные исследования методом ГСА стврех соединстии, полу тенных взаимодействием нитратов редкоземельных металлов(III) с 2-меркапто-пиридин-N-оксидом (HSC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO) в водно-щелочных растворах: [Pr<sub>2</sub>(SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I), [Tb<sub>2</sub>(SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (II), [Ho<sub>2</sub>(SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (III), [Er<sub>2</sub>(SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (IV). Каждый ион металла в биядерных комплексах формирует восьмикоординационную структуру. Она включает в себя два лиганда  $SC_{5}H_{4}NO$ , хелатным способом (через S и O) координирующие каждый ион металла (3+), два мостиковых атома кислорода, принадлежащие двум  $SC_5H_4NO$  и две молекулы координационной воды. Методом СКВИД-магнитометрии установлено, что в синтезированных комплексах при температурах от 300 до 150 К произведение  $\chi T$  и эффективный момент ( $\mu_{a\phi\phi}$ ) не изменяются. При температурах T < 150 К в I (T < 30 К) и II (T < 50 К) наблюдается спад значения  $\mu_{3\phi\phi}$  с понижением температуры, что может свидетельствовать о наличии магнитного перехода и об антиферромагнитном вза-имодействии между ионами  $Pr^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ . В комплексе III наблюдается повышение значения  $\mu_{3\phi\phi}$  и резкий спад при T < 10 K, а в IV – плавное увеличение  $\mu_{3\phi\phi}$  с понижением температуры. Этот факт может свидетельствовать о появлении ферромагнитных корреляций в IV. Для I как в подмагничивающем поле, так и без него отсутствует магнитный релаксационный отклик во всем диапазоне частот переменного поля Н<sub>АС</sub> от 0.2 до 1400 Гц. Зависимости магнитного момента от поля при температурах 2 и 5 К для II-IV имеют вид, характерный для парамагнетиков при данных температурах. При T = 2 К образцы находятся в том же спиновом состоянии, что и при T = 300 К: охлаждение не изменяет спиновое состояние ионов Tb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> в комплексах. Магнитного гистерезиса при низких температурах (2 и 5 К) в этих комплексах не наблюдалось. Зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости от частоты переменного поля (AC) для II-IV были записаны в отсутствие постоянного поля (DC) и в подмагничивающем поле. Диаграммы Cole-Cole демонстрируют, что в II–IV наблюдается релаксационная мода движения доменной стенки, но отсутствует смещение максимума мнимой части при изменении температуры (туннельный механизм релаксации).

*Ключевые слова:* комплексы редкоземельных металлов, 2-меркапто-пиридин-N-оксид, РСА, ИКспектроскопия, СКВИД-магнитометрия **DOI:** 10.31857/S0132344X22070088

Дизайн новых магнетиков, установление корреляций структура—свойства с последующей оптимизацией свойств перспективных соединений и создание на их основе новейших функциональных материалов являются актуальными направлениями в области современного материаловедения, связанными с непрерывно возрастающей потребностью уменьшения электронной базы вычислительных устройств, увеличения плотности записи информации и пр. Такие материалы могут стать основой для развития молекулярной спинтроники и квантового компьютинга [1]. Создание молекулярных наномагнитов с высокими температурами блокирования намагниченности может привести к технологическим прорывам в области информационных технологий. Идеология использования спинов электронов для хранения и обработки информации представляет значительный практический интерес в связи с возможными применениями получаемых молекулярных систем в молекулярной спинтронике (спиновые переключатели, молекулярные аналоги мультиферроиков и т.д.) и квантовых вычислениях (молекулярные квантовые клеточные автоматы). Существенный вклад в развитие этого направления вносит прогресс в области мономолекулярного магнетизма, а также открытие в недавнее время (2010) моноионного магнетизма. Особый интерес представляет дизайн молекулярных наномагнитов на основе комплексов 3d- и 4f-металлов с органическими лигандами, которые при гелиевых температурах демонстрируют необычные магнитные свойства в масштабе одной молекулы или одной молекулярной цепочки [2].

Ионы лантанидов являются хорошими кандидатами для создания мономолекулярных магнитов (МММ), что в основном обусловлено их значительной магнитной анизотропией, возникающей из-за их большого непогашенного орбитального углового момента. МММ на основе лантанидов демонстрируют превосходство в магнетизме по сравнению с остальными, особенно соединения, содержащие ионы Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> [3]. Так фталоцианиновые комплексы диспрозия(III) и тербия(III)  $[DyPc_2](TBA)$  и  $[TbPc_2](TBA)$  (TBA = = тетрабутиламмоний. Рс = фталоцианин) были первыми МММ, содержащими ионы лантанидов [4]. К настоящему времени синтезирован целый ряд МММ на основе лантанидов [5–14], большинство из которых представляют комплексы с Dy(III) [15–24].

Для синтеза этих MMM, наряду с такими лигандами, как полиоксометалаты, фталоцианины, основания Шиффа, используются  $\beta$ -дикетоны [25], нитронил-нитроксильные лиганды ряда имидазола [26–31], а также комплексы с пиридиновыми спиртами (Py<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(OH)<sub>k</sub> (n = 1, 2; m == 1, 2; k = 0, 1, 2)) [32].

Комплексы на основе редкоземельных элементов (**P3** $\Im$ ) и 2-меркаптопиридин-N-оксида (**HSC**<sub>5</sub>**H**<sub>4</sub>**NO**) в качестве лиганда представляют интерес для дизайна новых MMM и материалов на их основе [24]. Их строение и магнитные свойства практически не описаны в литературе. Одним из немногих примеров является описание структуры моноядерного комплекса самария состава Sm(HSC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>3</sub>(ДМСО)<sub>2</sub> (ДМСО = диметилсульфоксид), в котором растворитель входит в состав комплекса, но магнитные свойства этого соединения не были исследованы [33]. Позже были получены аналогичные моноядерные комплексы на основе празеодима [34] и диспрозия [35]. Среди "немагнитных" металлов встречается больше примеров: описано строение комплексов олова [36], висмута [37], платины [38], никеля [39], цинка [40] и меди [41].

В настоящей работе впервые синтезированы биядерные комплексы редкоземельных металлов Pr(III), Tb(III), Ho(III) и Er(III) с меркаптопиридин-N-оксидом (HSC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO) и исследовано влияние нитроксилсодержащего фрагмента на их структурообразование в водных растворах и магнитные характеристики с помощью методов рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, использованные в работе – коммерческие реактивы (Aldrich) и применялись без дальнейшей очистки (КОН и Ho(NO)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Pr(NO)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Tb(NO)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Er(NO)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O и лиганд HSC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO · H<sub>2</sub>O). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Синтез комплексов I-IV (общая методика). Растворяли КОН (1.5 ммоль, 0.0846 г) в 10 мл воды, добавляли сухую навеску  $HSC_5H_4NO \cdot H_2O$ (1.5 ммоль, 0.0191 г), интенсивно перемешивали для получения прозрачного желтого раствора, а затем добавляли в него 40 мл воды и приготовленного раствора нитрата соответствующего металла -М(NO)<sub>3</sub> · *n*H<sub>2</sub>O (0.5 ммоль, 0.2270 г) в 50 мл воды. Эту реакционную смесь перемешивали в течение нескольких минут и оставляли на неделю. Продукты реакций однофазные, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и ИК-спектроскопии. Образовавшиеся кристаллы комплексов отфильтровывали и сушили на воздухе сутки. Выходы 74-78%. Общая схема синтеза комплексов I-IV представлена на схеме 1:

$$M = Pr, Tb, Ho, Er$$

Схема 1.

Анализ на C,H,N,S,O-элементов в комплексах выполняли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario El cube в АЦ ИПХФ РАН.

Найдено, %:	C 33.53;	H 2.63;	N 7.80;	O 11.92;	S 17.89.		
Для $C_{30}H_{28}N_6O$	ія C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Pr <sub>2</sub> (I)						
вычислено, %	C 33.55;	H 2.61;	N 7.82;	O 11.90;	S 17.90.		
Найдено, %:	C 32.40;	H 2.55;	N 7.55;	O 11.50;	S 17.30.		
Для C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O	$_{8}S_{6}Tb_{2}$ (II)						
Вычислено, %:	C 32.44;	H 2.53;	N 7.57;	O 11.52;	S 17.32.		
Найдено, %:	C 32.10;	H 2.52;	N 7.50;	O 11.40;	S 17.10.		
Для C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Ho <sub>2</sub> (III)							
Вычислено, %:	C 32.09;	H 2.51;	N 7.48;	O 11.41;	S 17.13.		
Найдено, %:	C 32.00;	H 2.50;	N 7.43;	O 11.36;	S 17.04.		
Для C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Ho <sub>2</sub> (IV)							
вычислено, %:	C 31.96;	H 2.51;	N 7.45;	O 11.35;	S 17.06.		

ИК-спектры комплексов I–IV снимали на Фурье спектрометре Bruker ALPHA в интервале частот 400–4000 см<sup>-1</sup> в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НВПО).

ИК I (v, см<sup>-1</sup>): 3199 сл, 2192 о.сл, 1592 ср, 1537 ср, 1452 о.с, 1413 о.с, 1214 о.с, 1191 о.с, 1156 о.с, 1139 о.с, 1032 ср, 978 сл, 838 с, 822 с, 752 с, 701 с, 594 с, 579 с, 542 о.с, 469 о.с.

ИК II (v, см<sup>-1</sup>): 3104 о.сл, 1594 о.сл, 1537.2 о.сл, 1450 ср, 1401 о.сл, 1259 о.сл, 1215.8 ср, 1186 о.сл., 1131 о.сл., 1073 о.сл., 1027 о.сл., 838 о.сл., 823.7 о.сл., 763 ср, 752.3 ср, 709 ср, 596.2 ср, 576 о.сл, 547 ср.

ИК III (v, см<sup>-1</sup>): 3609 о.сл, 3047 о.сл, 3022 о.сл, 1595 ср, 1535 ср, 1454 о.с, 1413 о.с, 1267 ср, 1199 о.с, 1148 о.с, 1089 о.с, 1032 ср, 827 о.с, 767 с, 746 о.с, 707 с, 592 с, 551 с, 541 о.с, 451 о.с.

ИК IV (v, см<sup>-1</sup>): 3046 о.сл, 1596 ср, 1533 ср, 1454 о.с, 1414 ср, 1267 ср, 1199 о.с, 1158 о.с, 1149 о.с, 1090 о.с, 1033 ср, 827 ср, 770 ср, 746 с, 708 с, 592 с, 553 с, 521 с, 452 с, 421 ср, 405 ср.

РСА соединений I-IV проведен на монокристальном дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (AgilentTechnologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены по программе CrysAlis PRO [42]. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Позиции атомов водорода в анионе выявлены из разносных синтезов и уточнены в схеме наездника. Позиции атомов водорода молекулы воды выявлены из разносных синтезов Фурье и уточнены с наложением ограничений на длины связей и тепловые параметры.

Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [43]. Параметры элементарной ячейки и основные кристаллогра-

фические данные комплексов I–IV представлены в табл. 1.

Рентгеновские монокристальные данные структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2143309–2143312; deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

СКВИД-магнитометрия. Магнитные измерения проводили с помощью магнитометра MPMS 5XL Quantum design). Температурную зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi(T)$ ) измеряли в интервале температур 2–300 К при значении постоянного магнитного поля  $H_{\rm DC} = 1$  kOe. Зависимость намагниченности от поля измеряли при температурах 2 и 5 К. Частотные зависимости действительной *m*' и мнимой *m*'' частей магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) в переменном магнитном поле с амплитудой 2 Э записывали в диапазоне температур 1.8–10 К. Частоты переменного магнитного поля составляли 0.2–1400 Гц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I-IV получали взаимодействием соответствующего нитрата редкоземельного металла с лигандом 2-меркаптопиридин-N-оксидом (пиритионом) в водных аэробных растворах в присутствии КОН, в отличие от работы [39], где используются спиртовые растворы хлоридов редкоземельных металлов и NaOH. Пиритион в протонных средах существует в виде пары таутомеров, основная форма которых представляет собой 1-гидрокси-2(1*H*)-пиридинтион, адругая – 2-меркаптопиридин-тиол-N-оксид [44] (схема 2). Пиритион ( $C_5H_5NOS$ ) может легко координироваться с ионами РЗЭ (3+) посредством двух донорных атомов – кислорода и серы, а группа NO тиольной формы лиганда может действовать и как отдельный магнитный центр между соседними ионами РЗЭ (3+).



#### Схема 2.

Координационная способность 1-гидрокси-2пиридинтиона с различными ионами 3*d*-металлов хорошо изучена: были синтезированы и исследованы их спектральные свойства и магнитная восприимчивость в [45]. Установлено, что комплексы образуются путем хелатирования. Сопряженное основание пиритиона представляет собой анион, содержащий два донорных атома, атом серы и атом кислорода, каждый из которых несет формально отрицательный заряд; атом азота остается формально положительно заряженным. Тиолат-анион может образовываться в результате реакции с карбонатом натрия, а при добавлении

Порохотру	Значение				
параметры	Ι	II	III	IV	
Брутто-формула	$C_{30}H_{28}N_6O_8S_6Pr_2$	$C_{30}H_{28}N_6O_8S_6Tb_2$	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Ho <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>6</sub> Er <sub>2</sub>	
M	1074.76	1110.78	1122.80	1127.46	
Температура, К	150(1)	100(1)	150(1)	150.01(10)	
Размер кристалла, мм	$0.21\times0.15\times0.11$	$0.21\times0.14\times0.11$	0.2  imes 0.13  imes 0.10	$0.2 \times 0.12 \times 0.10$	
λ, Å	0.7107	0.7107	0.7107	0.7107	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	
a, Å	19.6342(2)	9.99724(15)	9.9671(2)	9.9519(3)	
b, Å	9.81100(10)	9.91810(16)	9.8900(2)	9.8585(3)	
<i>c,</i> Å	20.2743(2)	19.1807(3)	19.1711(5)	19.1517(5)	
α, град	90	90	90	90	
β, град	94.1140(10)	94.4022(14)	94.392(2)	94.363(2)	
ү, град	90	90	90	90	
$V, Å^3$	3895.40(7)	1896.23(5)	1884.23(7)	1873.56(9)	
Ζ	4	2	2	2	
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.833	1.945	1.979	1.999	
μ, мм <sup>-1</sup>	2.848	4.085	4.557	4.839	
F(000)	2112	1080	1088	1092	
Диапазон съемки θ, град	29.070	29.069	29.070	29.066	
Измеренные отражения $(R_{int})$	22923 (0.0206)	10682 (0.0223)	1001 (0.0222)	10017 (0.0265)	
Независимые отражения	10411	5084	5051	5006	
Число уточняемых параметров	481	241	241	241	
$R_1(I \ge 2\sigma(I))$	0.0244	0.0222	0.0252	0.0301	
<i>wR</i> <sub>2</sub> (полные данные)	0.0524	0.0537	0.0545	0.0691	
$T_{\min}/T_{\max}$	0.74639/1.00000	0.81502/1.00000	0.81999/1.00000	0.69106/1.00000	
Остаточная плотность	0.470/-0.766	0.540/-0.979	0.890/-1.154	1.090/-1.885	

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

соли металла(II) образуются пиритионаты. Анион может действовать как монодентатный или бидентатный лиганд и образует комплекс с цинком(II) в стехиометрическом соотношении лиганд : металл = 1 : 2. В своей мономерной форме пиритион цинка имеет два аниона, хелатированных к цинку с тетраэдрической геометрией. В твердом состоянии он образует димер, в котором каждый цинковый центр принимает тригональную бипирамидальную геометрию с двумя анионами, действующими в качестве осветляющих лигандов, координированными через атомы кислорода в осевых положениях [46]. Тиолат-анион координируется как бидентатный лиганд в кластерах Мо [47] и в комплексах хрома(III) [48] или

 $(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}), e \text{ Å}^{-3}$ 

празеодима(III) [34]. При этом в случае редкоземельного металла в его координационной сфере появляются координационные места, занятые молекулами растворителя, и их можно использовать, осуществляя дизайн новых структур, включая МММ.

Соединение I кристаллизуется в моноклинной системе, кристаллическая структура уточнена в пространственной группе  $P2_1/n$ , ассиметричная часть включает два иона Pr<sup>3+</sup>, шесть анионов (SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sup>-</sup> и две молекулы воды в общем положении. На рис. 1 представлена молекулярная структура I, представляющая биядерный комплекс. Каждый ион Pr<sup>3+</sup> формирует восьмикоординационную (додекаэдрическую) структуру.



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса І. Атомы представлены в виде эллипсоидов с 50%-ной вероятностью.

Она включает в себя три лиганда ( $SC_5H_4NO$ )<sup>-</sup>, хелатным способом координирующие каждый ион  $Pr^{3+}$ , мостиковые атомы кислорода O(3), O(4), принадлежащие двум лигандам (SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sup>-</sup> и молекулы координационной воды. В молекуле на два катиона Pr<sup>3+</sup> приходится шесть однозарядных анионов (SC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sup>-</sup>, исходя из электронейтральности степень окисления Pr равна +3. В табл. 2 представлены длины связей и валентные углы в биядерном комплексе I. Соответствующие длины связей в каждом из восьми координационных комплексов имеют близкие значения, а некоторые углы отличаются. Так, хелатные углы в обоих комплексах одинаковы, тогда как остальные заметно различаются, что связано с разворотами анионов.

В структуре I наблюдаются сокращенные межмолекулярные контакты (табл. 3). На рис. 2 представлен фрагмент кристаллической структуры I. Из рис. 2 видно, что в биядерном комплексе фрагменты, которые могли бы быть связанными центром инверсии, по-разному участвуют в межмолекулярных контактах. Влияние этих сокращенных контактов и приводит к нарушению центра инверсии. В кристаллической структуре I биядерные комплексы объединяются в пары за счет  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий (C(32)...C(33) 3.384, C(32)...C(34) 3.291 Å). Расстояния между атомами металлов внутри молекул — 4.29 Å, между соседними — 10.61 Å.

В кристаллической структуре I также наблюдаются как внутри, так и межмолекулярные водородные связи (O(w)...S 3.10, 3.23 Å) (рис. 3).

Соединения II–IV полностью изоструктурны, поэтому приведено описание лишь структуры комплекса Ho(III).

Соединение III кристаллизуется в моноклинной системе, ассиметричная часть включает ион  $Ho^{3+}$ , три аниона  $(SC_5H_4NO)^-$  и молекулу воды в общем положении. На рис. 4 представлена молекулярная структура III. Молекула представляет центросимметричный биядерный комплекс. Каждый ион  $Ho^{3+}$  формирует восьмикоординационную структуру, Она включает в себя три лиганда 2-меркапто-пиридин-N-оксида, хелатным способом координирующие каждый ион  $Ho^{3+}$ , мостиковый атом кислорода O(3) и молекулу координационной воды. В молекуле на два катиона  $Ho^{3+}$  приходится шесть однозарядных анионов ( $SC_5H_4NO$ )<sup>-</sup>, исходя из электронейтральности степень окисления Но

Таблица 2. Длины связей и углы в комплексе I

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Pr(2)–O(5)	2.3625(17)	Pr(1)–O(1)	2.3638(18)
Pr(2)–O(6)	2.3665(16)	Pr(1)–O(2)	2.3487(16)
Pr(2)–O( <i>w</i> 2)	2.4479(16)	Pr(1)-O(w1)	2.4797(17)
Pr(2)–O(4)	2.5087(15)	Pr(1)–O(3)	2.5129(15)
Pr(2)–O(3)	2.5302(15)	Pr(1)–O(4)	2.5103(15)
Pr(2)–S(6)	2.8742(7)	Pr(1)-S(2)	2.9253(7)
Pr(2)–S(5)	2.9801(6)	Pr(1)-S(1)	2.9445(6)
Pr(2)–S(4)	3.0015(6)	Pr(1)–S(3)	2.9938(6)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(5)Pr(2)O(6)	140.62(6)	O(2)Pr(1)O(1)	136.78(6)
O(5)Pr(2)O(w2)	98.18(7)	O(1)Pr(1)O(w1)	89.34(7)
O(6)Pr(2)O(w2)	78.37(6)	O(2)Pr(1)O(w1)	72.31(6)
O(5)Pr(2)O(4)	77.02(6)	O(1)Pr(1)O(3)	74.82(6)
O(6)Pr(2)O(4)	138.67(5)	O(2)Pr(1)O(3)	134.65(5)
O(w2)Pr(2)O(4)	79.76(5)	O(w1)Pr(1)O(3)	78.16(5)
O(5)Pr(2)O(3)	140.11(6)	O(1)Pr(1)O(4)	138.08(6)
O(6)Pr(2)O(3)	77.74(5)	O(2)Pr(1)O(4)	78.33(5)
O(w2)Pr(2)O(3)	75.90(5)	O(w1)Pr(1)O(4)	80.63(5)
O(4)Pr(2)O(3)	63.09(5)	O(4)Pr(1)O(3)	63.31(5)
O(5)Pr(2)S(6)	104.31(5)	O(1)Pr(1)S(2)	122.12(6)
O(6)Pr(2)S(6)	66.54(4)	O(2)Pr(1)S(2)	66.17(4)
O(w2)Pr(2)S(6)	144.20(5)	O(w1)Pr(1)S(2)	138.45(4)
O(4)Pr(2)S(6)	132.10(4)	O(3)Pr(1)S(2)	132.38(4)
O(3)Pr(2)S(6)	102.25(4)	O(4)Pr(1)S(2)	89.70(4)
O(5)Pr(2)S(5)	63.46(4)	O(1)Pr(1)S(1)	64.05(4)
O(6)Pr(2)S(5)	78.06(4)	O(2)Pr(1)S(1)	74.72(4)
O(w2)Pr(2)S(5)	74.72(4)	O(w1)Pr(1)S(1)	82.38(4)
O(4)Pr(2)S(5)	128.34(4)	O(3)Pr(1)S(1)	134.39(4)
O(3)Pr(2)S(5)	144.99(4)	O(4)Pr(1)S(1)	151.46(4)
S(6)Pr(2)S(5)	90.79(2)	S(2)Pr(1)S(1)	87.965(19)
O(5)Pr(2)S(4)	71.86(4)	O(1)Pr(1)S(3)	74.21(5)
O(6)Pr(2)S(4)	132.09(4)	O(2)Pr(1)S(3)	141.76(4)
O(w2)Pr(2)S(4)	142.65(4)	O(w1)Pr(1)S(3)	140.96(4)
O(4)Pr(2)S(4)	63.00(4)	O(3)Pr(1)S(3)	63.55(4)
O(3)Pr(2)S(4)	89.01(4)	O(4)Pr(1)S(3)	88.40(4)
S(6)Pr(2)S(4)	71.920(18)	S(2)Pr(1)S(3)	78.20(2)
S(5)Pr(2)S(4)	125.988(17)	S(1)Pr(1)S(3)	118.824(18)

Атом1	Атом2	Симметрические операции 1	Симметрические операции 2	d, Å
O(w2)	C(34)	x, y, z	x, -1 + y, z	3.208
S(3)	C(16)	x, y, z	1.5 - x, -1/2 + y, 1.5 - z	3.496
S(1)	O(w1)	x, y, z	1 - x, -y, 1 - z	3.309
S(5)	O(w2)	x, y, z	1 - x, -y, 2 - z	3.195
C(32)	C(33)	x, y, z	1 - x, 1 - y, 2 - z	3.384
C(32)	C(34)	x, y, z	1-x, 1-y, 2-z	3.291

Таблица 3. Межмолекулярные контакты в комплексе I

равна +3. В табл. 4 представлены длины связей и валентные углы в биядерном комплексе III.

В кристаллах соединений II–IV (рис. 5) комплексы связаны в трехмерные структуры за счет слабых ван-дер-вальсовых взаимодействий в отличие от кристаллов, включающих комплексы Pr(III) (комплекс I). Во всех трех комплексах наблюдаются внутримолекулярные водородные связи типа O(w)...S 3.152 Å (рис. 6). Однако в кристаллах I, как было отмечено ранее, наблюдаются подобные водородные связи и между соседними комплексами.

Таким образом, кристаллическая структура соединения I стабилизируется за счет водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, тогда как кристаллическая структура соединений II–IV – только за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Другой особенностью кристаллической структуры соединения I является то, что в ней возникают пары из биядерных комплексов за счет  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  образца I была записана в подмагничивающем поле DC при  $H_{\rm DC} = 1000$  Э (врезка на рис. 7а). При температурах от 300 до 30 К эффективный момент ( $\mu_{эф\phi} = (8\chi T)^{1/2}$ ) не зависит от температуры (рис. 7а), а при температурах T << 30 К наблюдается его снижение с понижением температуры. Расчетное значение для ионов редкоземельных элементов в парамагнитном состоянии определяется выражением:

$$\mu_{\mathrm{hop}} = g_{\mathrm{J}} \left( 2J \left( J + 1 \right) \right)^{1/2},$$



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической структуры комплекса I. Штриховыми линиями показаны сокращенные межмолекулярные контакты.



Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры комплекса І. Штриховыми линиями показаны водородные связи.



Рис. 4. Молекулярная структура комплекса III. Атомы представлены в виде эллипсоидов с 50%-ной вероятностю.

где  $g_J - g$ -фактор Ланде, J – полный момент иона. Параметры:  $g_J = 4/5$ ; J = 4, S = 1, L = 5, терм основного состояния –  ${}^{3}H_{4}$ , электронная конфи-

гурация —  $4f^2$ . Для двух невзаимодействующих ионов  $Pr^{3+}$  расчетное значение  $\mu_{3\phi\phi} = 5.06 \ \mu_B$  близко к значению, полученному для комплекса I

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

	•		
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ho(1)-O(1)	2.257(2)	Ho(1)-S(1)	2.7906(8)
Ho(1)–O(2)	2.263(2)	Ho(1)-S(2)	2.8775(7)
Ho(1)–O(w1)	2.346(2)	Ho(1)-S(3) <sup>#1</sup>	2.9027(8)
Ho(1)-O(3)	2.4105(19)	S(2)–C(12)	1.705(3)
Ho(1)-O(3) <sup>#1</sup>	2.4145(19)	S(3)-C(18)	1.734(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Ho(1)O(2)	138.04(7)	O(3) <sup>#1</sup> Ho(1)S(1)	131.44(5)
O(1)Ho(1)O(w1)	75.53(7)	O(1)Ho(1)S(2)	72.35(5)
O(2)Ho(1)O(w1)	90.25(9)	O(2)Ho(1)S(2)	66.01(5)
O(1)Ho(1)O(3)	77.90(7)	O(w1)Ho(1)S(2)	77.33(5)
O(2)Ho(1)O(3)	140.17(7)	O(3)Ho(1)S(2)	147.50(5)
O(w1)Ho(1)O(3)	82.92(7)	O(3) <sup>#1</sup> Ho(1)S(2)	134.35(5)
O(1)Ho(1)O(3) <sup>#1</sup>	133.34(7)	S(1)Ho(1)S(2)	89.85(2)
O(2)Ho(1)O(3) <sup>#1</sup>	77.74(7)	O(1)Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	140.29(6)
O(w1)Ho(1)O(3) <sup>#1</sup>	76.00(7)	O(2)Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	72.46(6)
O(3)Ho(1)O(3) <sup>#1</sup>	62.52(8)	O(w1)Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	139.60(6)
O(1)Ho(1)S(1)	69.55(6)	O(3)Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	87.73(5)
O(2)Ho(1)S(1)	114.27(7)	O(3) <sup>#1</sup> Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	64.90(5)
O(w1)Ho(1)S(1)	145.00(6)	S(1)Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	74.20(2)
O(3)Ho(1)S(1)	91.84(5)	S(2)Ho(1)S(3) <sup>#1</sup>	123.77(2)

Таблица 4. Длины связей и валентные углы в комплексе III



Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса III.



**Рис. 6.** Структура биядерных комплексов II–IV. Штриховыми линиями показаны водородные связи.

при комнатной температуре  $\mu_{э\phi\phi} = 5.05 \mu_B$ . Уменьшение эффективного магнитного момента при T < 30 K свидетельствует об антиферромагнитном обменном взаимодействии между ионами празеодима. Магнитного гистерезиса при низких температурах (2 и 5 K) в I не наблюдалось (рис. 76).

Зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости от частоты переменного поля (**AC**) были измерены без подмагничивающего поля (**DC**) и в постоянном магнитном поле  $H_{\rm DC} = 2500$  Э (рис. 8а и 86 соответственно). В обоих случаях изменений действительной части магнитной восприимчивости с частотой поля AC не наблюдалось. Поскольку величина мнимой части магнитной восприимчивости составляла не более 1% от величины действительной части (как в подмагничивающем поле, так и без него), можно судить об отсутствии магнитного релаксационного отклика в комплексе I в диапазоне частот от 0.2 до 1400 Гц.

Отсутствие релаксационного отклика комплекса I можно объяснить различием окружения  $Pr^{3+}$ , когда все атомы находятся в додекаэдрическом окружении, но только комплекс I нецентросимметричный в отличие от комплексов II–IV.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца II в подмагничивающем поле DC ( $H_{\rm DC} = 1000$  Э) показана на врезке рис. 9а. Эффективный момент  $\mu_{\rm эф\phi}$  в диапазоне температур от 300 до 50 К не изменяется (рис. 9а),



**Рис.** 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (врезка) и эффективного магнитного момента образца комплекса I (пунктиром показано расчетное значение  $\mu_{эф\phi}$  для двух ионов  $Pr^{3+}$  (а); зависимости магнитного момента образца комплекса I от поля при температурах 2 и 5 К (б).

а при температурах T < 50 К наблюдается спад значения  $\mu_{{}_{9\Phi\Phi}}$  с понижением температуры. Параметры для расчета  $\mu_{i\phi}$  иона Tb<sup>3+</sup> следующие:  $g_{\rm J} = 3/2; J = 6, S = 3, L = 3$ , терм основного состояния  $-{}^{7}F_{6}$ , электронная конфигурация  $-4f^{8}$ . Расионов Тb<sup>3+</sup> четное значение для ДВУХ  $(\mu_{abb} = 13.70 \,\mu_{B})$  оказывается ниже, чем экспериментально полученное значение ( $\mu_{abb} = 16.00 \, \mu_B$ ). Экспериментальное значение µ<sub>эфф</sub> может быть описано следующими параметрами:  $g_J = 7/4$  (завышенное значение); J = 6. Уменьшение  $\mu_{abb}$  при температуре ниже 50 К, так же как и в случае комплекса I, может свидетельствовать об антиферромагнитном взаимодействии между ионами тербия. Зависимости магнитного момента комплек-



**Рис. 8.** Зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости образца I от частоты, измеренные без подмагничивающего поля DC (а) и в подмагничивающем поле ( $H_{\rm DC} = 2500$  Э) (б).

са II от поля при температурах 2 и 5 К (рис. 9б) имеют вид, характерный для парамагнитика при данных температурах. Зависимости описываются функцией Бриллюэна, но значения спина, как и ожидалось, выше, чем для ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (J = 6.7). Магнитного гистерезиса при температурах 2 и 5 К также не наблюдалось (рис. 9б).

На рис. 10 показаны зависимости действительной и мнимой частей AC магнитной восприимчивости II от частоты в отсутствие магнитного поля. Мнимая часть магнитной восприимчивости  $\chi$ " обращается в ноль при температуре выше 3 К. В диапазоне температур от 1.8 до 3.0 К мнимая часть восприимчивости  $\chi$ " демонстрирует максимум при частоте ~50 Гц, который не зависит от температуры, что указывает на нулевое значение энергии активации, извлекаемой из выражения Аррениуса:

$$f = f_0 \exp(-E_{\rm A}/k_{\rm B}T),$$

где  $E_A$  — энергия активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Диаграмма Cole-Cole при температу-



**Рис. 9.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости (врезка) и эффективного магнитного момента образца комплекса II (пунктиром показано расчетное значение  $\mu_{эф\phi}$  для двух ионов Tb<sup>3+</sup> и экспериментальное значение 16.00  $\mu_B$ , описанное в тексте) (а); зависимости магнитного момента образца комплекса II от поля при температурах 2 и 5 К (б).

рах 1.8–3.0 К (рис. 11) показывает, согласно [49], что в образце наблюдается релаксационная мода движения доменной стенки. В случае нулевого значения активационной энергии это может соответствовать туннельному механизму релаксации [50].

Температурная зависимость эффективного магнитного момента образца III показана на рис. 12а. При температурах от 300 до 150 К эффективный момент не изменяется, при T < 150 К наблюдается увеличение  $\mu_{эф\phi}$  с понижением температуры и резкий спад при T < 10 К. Параметры для расчета эффективного момента иона Ho<sup>3+</sup>



Рис. 10. Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости II от частоты, измеренные без подмагничивающего поля DC.

следующие:  $g_1 = 5/4$ ; J = 8, S = 2, L = 6, терм основного состояния  $-{}^{5}I_{8}$ , электронная конфигурация 4 $f^{10}$ . Расчетное значение  $\mu_{\phi\phi\phi}$  для двух ионов Ho<sup>3+</sup> (15.00 µ<sub>в</sub>) совпадает с экспериментальным значением, полученным при комнатной температуре (14.98 µ<sub>в</sub>). Возрастание магнитной восприимчивости при T < 150 К может свидетельствовать о появлении ферромагнитных корреляций в образце при данных температурах, а дальнейшее уменьшение магнитного момента при  $T \le 10 \text{ K}$  отвечает антиферромагнитному взаимодействию между ионами гольмия при данной температуре. Зависимости магнитного момента комплекса III от поля (рис. 12б) имеют вид, характерный для парамагнитика и описываются функцией Бриллюэна со значениями спина и g-фактора, определенными ранее из температур-

ной зависимости µ<sub>эфф</sub> при комнатной температуре ( $g_1 = 5/4; J = 8$ ). Таким образом, при T = 2 К образец находится в том же спиновом состоянии, что и при T = 300 K (охлаждение не изменяет спиновое состояние ионов гольмия в комплексе). Магнитного гистерезиса при низких температурах (2 и 5 К) также не наблюдалось (рис. 12б).

На рис. 13 показаны зависимости действительной и мнимой частей АС магнитной восприимчивости от поля для комплекса III при разных температурах и полях. При температуре T = 2 К максимум мнимой части в обоих случаях наблюдался при одинаковой частоте ~50 Гц.

Температурная зависимость эффективного магнитного момента образца IV показана на рис. 14а. При температурах от 300 до 150 К  $\mu_{\text{эфф}}$  не изменяется с температурой, при T < 150 К наблюдается увеличение эффективного момента. Параметры для



**Рис. 11.** Диаграммы Cole-Cole для мнимой и действительной частей магнитной восприимчивости II при температурах от 1.8 до 3.0 К. Внешнее поле DC  $H_{\text{DC}} = 0$  Э.



**Рис. 12.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости (врезка) и эффективного магнитного момента образца комплекса II (пунктиром показано расчетное значение  $\mu_{эфф}$  для двух ионов Ho<sup>3+</sup> (a); зависимости магнитного момента образца комплекса II от поля при температурах 2 и 5 K (б).



**Рис. 13.** Зависимости действительной (а, в) и мнимой (б, г) частей магнитной восприимчивости от частоты, измеренные без подмагничивающего поля DC (а, б) и в подмагничивающем поле  $H_{DC} = 2500$  Э.

расчета эффективного момента иона Er<sup>3+</sup> следующие:  $g_J = 6/5$ ; J = 15/2, S = 3/2, L = 6, терм основного состояния –  ${}^{4}I_{15/2}$ , электронная конфигурация –  $4f^{11}$  и расчетное значение  $\mu_{3\phi\phi}$  для двух ионов Er<sup>3+</sup> равно 13.55 µ<sub>в</sub>. Расчетное значение совпадает с экспериментом при T = 300 K (13.32 µ<sub>в</sub>). Возрастание магнитной восприимчивости при T < 150 К может свидетельствовать о появлении ферромагнитных корреляций в образце. Зависимости магнитного момента комплекса III от поля при температурах 2 и 5 К (рис. 14б) имеют вид, характерный для парамагнетика и описываются функцией Бриллюэна со значениями спина и g-фактора, определенными ранее из температурной зависимости µ<sub>эфф</sub> при комнатной температуре ( $g_1 = 5/4$ ; J = 8). Таким образом, охлаждение не изменяет спиновое состояние ионов эрбия в комплексе. Магнитного гистерезиса при низких

температурах (2 и 5 К) также не наблюдалось (рис. 146).

На рис. 15 показаны зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости от частоты переменного поля АС без подмагничивающего поля DC (рис. 15а, 15б). Мнимая часть магнитной восприимчивости х" обращается в ноль при температуре выше 2.5 К, а в диапазоне температур от 2.0 до 2.5 К мнимая часть восприимчивости х" демонстрирует максимум при частоте 50 Гц, который не зависит от температуры. Приложение внешнего поля DC ( $H_{\rm DC} = 500$  Э, значение определено по максимуму полевой зависимости мнимой части магнитной восприимчивости) к образцу IV не изменяет частотное поведение действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости (рис. 15в, 15г). Мнимая часть восприимчивости  $\chi$ " в обоих случаях (без внешнего поля и в присутствии внешнего поля) демонстрирует максимум при частоте ~50 Гц, ко-



**Рис. 14.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости (врезка) и эффективного магнитного момента образца комплекса II (пунктиром показано расчетное значение  $\mu_{эф\phi}$  для двух ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  (а); зависимости магнитного момента образца комплекса II от поля при температурах 2 и 5 K (б).

торый не зависит от температуры, что аналогично поведению комплекса II.

Диаграмма Cole-Cole (рис. 16) показывает, что в образце наблюдается релаксационная мода движения доменной стенки, но отсутствует смещение максимума мнимой части при изменении температуры, как и в случае с образцом II (туннельный механизм релаксации).

В заключение с помощью PCA установлено, что лиганд 2-меркапто-пиридин-N-оксид обладает несколькими электронодонорными центрами в реакциях комплексообразования с редкоземельными металлами Pr(III), Tb(III), Ho(III) и Er(III) и проявляет би- и тридентатные свойства с образованием биядерных комплексов I–IV в щелочной среде при соотношении лиганд :  $P3\Im = 3 : 1$ .

Результаты РСА показали, что в комплексообразовании наряду с атомами кислорода и серы лиганда участвуют молекулы воды. В кристаллической структуре I также наблюдаются как внутри-, так и межмолекулярные водородные связи (O(w)...S). В комплексах II–IV наблюдаются только внутримолекулярные водородные связи (O(w)...S).

Магнитные свойства биядерных комплексов I– IV изучены методом СКВИД-магнитометрии в широком диапазоне температур. Комплексы II–IV демонстрируют магнитное поведение, характерное для комплексов с редкоземельными металлами. Температурные зависимости магнитного момента предполагают наличие значительной магнитной анизотропии. Частотные зависимости демонстрируют наличие медленной релаксации намагниченности и могут быть описаны обобщенной моделью Дебая, при этом задействовано одно время релакса-



**Рис. 15.** Зависимости действительной (а, в) и мнимой (б, г) частей магнитной восприимчивости IV от частоты, измеренные без подмагничивающего поля DC (а, б) и в подмагничивающем поле  $H_{\rm DC} = 500$  Э.



**Рис. 16.** Диаграммы Cole-Cole для мнимой и действительной частей магнитной восприимчивости IV при температурах 2.00, 2.25 и 2.50 К. Внешнее DC поле  $H_{\rm DC} = 500$  Э.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

ции независимо от температуры. Такое поведение характерно для мономолекулярных магнитов с доминированием процесса квантового туннелирования. Этот факт подтверждается отсутствием эффектов гистерезиса на полевых зависимостях магнитного момента.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание АААА-А19-119092390079-8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Montgomery C.P., Murray B.S., New E.J. et al.* // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 7. P. 925.
- 2. Stamatatos T.C., Teat S. J., Wernsdorfer W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 3. P. 521.
- 3. *Kühne I.A., Magnani N., Mereacre V. et al. //* Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 1882.
- 4. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 29. P. 8694.
- Zhang Y.Z., Duan G.P., Sato O. et al. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. № 26. P. 2625.
- Gao S., Su G., Yi T. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 5. P. 054431.
- 7. Sugita M., Ishikawa N., Ishikawa T. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 3. P. 1299.
- Benelli C., Gatteschi D. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2369.
- 9. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa, T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 29. P. 8694.
- 10. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 31. P. 11265.
- 11. Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 19. P. 2931.
- 12. *Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 11. P. 3650.
- AlDamen M.A., Clemente-Juan J.M., Coronado E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 28. P. 8874.
- 14. AlDamen M.A., Cardona-Serra S., Clemente-Juan J.M. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 8. P. 3467.
- 15. Layfield R.A., McDouall J.J., Sulway S.A. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 15. P. 4442.
- 16. *Tang J., Hewitt I., Madhu N. et al.* // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 11. P. 1761.
- 17. Zheng Y.Z., Lan Y., Anson C.E. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 23. P. 10813.
- Gamer M. T., Lan Y., Roesky P.W. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 15. P. 6581.
- Wang Y., Li X.L., Wang T.W. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 3. P. 969.
- Sessoli R., Powell A.K. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2328.

- Jiang S.D., Wang B. W., Su G. et al. // Angew. Chem. 2010. V. 122. № 41. P. 7610.
- 22. *Guettas D., Gendron F., Fernandez Garcia G. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 19. P. 4389.
- Yi X., Bernot K., Pointillart F. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 36. P. 11379.
- 24. *Yi X., Pointillart F., Le Guennic B. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 164. P. 41.
- 25. Wang W.M., Zhang H.X., Wang S.Y. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 22. P. 10610.
- 26. Bernot K., Luzon J., Bogani L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 15. P. 5573.
- 27. *Zhou N., Ma Y., Wang C. et al.* // Dalton Trans. 2009. № 40. P. 8489.
- 28. Bernot K., Pointillart F., Rosa P. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 35. P. 6458.
- Wang X. L., Li L. C., Liao D. Z. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 11. P. 4735.
- 30. *Mei X.L., Ma Y., Li L. C. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 2. P. 505.
- 31. *Liu R. N., Zhang C. M., Li L.C. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 39. P. 12139.
- Bao D.X., Xiang S., Wang J. et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 21. P. 3131.
- Xiong R.G. Zuo J.L., You X.Z. et al. // Polyhedron. 1996.
   V. 15. № 19. P. 3321.
- Niu D.Z., Mu L.L., Lu Z. S. et al. // J. Chem. Crystallogr. 2004. V. 34. № 3. P. 195.
- Niu D.Z., Chen J.T. // Chin. J. Struct. Chem. 2002. V. 21. № 5. P. 520.
- 36. *Karwasara S., Jha C.K., Sinhababu S. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 17. P. 7200.
- 37. *Niu D.Z., Mu L.L., Yu S.Z. et al.* // J. Chem. Crystallogr. 2003. V. 33. № 1. P. 27.
- 38. Ravindran Durai Nayagam B., Jebas S.R., Schollmeyer D. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. № 2. P. m425.
- Chen X., Hu Y., Wu D. et al. // Polyhedron. 1991. V. 10. № 23–24. P. 2651.
- 40. *Liu R., Liu S., Zhu H.* // J. Nanjing Univ. Technol. (Nat. Sci. Ed.). 2007. V. 12. № 3. P. 48.
- 41. *Niu D.Z., Yao L., Min X. et al.* // Z. Kristallogr. NCS. 2011. V. 226. № 4. P. 527.
- 42. Agilent CrysAlis PRO. AgilentTechnologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.
- 43. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS., 2000.
- 44. Bond A., Jones W. // Acta Crystallog. C. 1999. V. 55.
   № 9. P. 1536.
- 45. Das A., Han Z., Brennessel W.W. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 3. P. 1397.
- 46. *Barnett B.L., Kretschmar H.C., Hartman F.A.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 8. P. 1834.
- 47. *Liang H., Chen Z.F., Hu R.X. et al.* // Transition Met. Chem. 2002. V. 27. № 1. P. 102.
- 48. *Wen T.B., Shi J.C., Liu Q.T. et al.* // Acta Crystallogr. C. 1996. V. 52. № 5. P. 1204.
- 49. *Kleemann W.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. P. 415.
- 50. *Guo Y.N., Xu G.F., Guo Y. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 39. P. 9953.

УДК 541.49

Авторы поздравляют академика В.И. Овчаренко с 70-летним юбилеем

## НАПРЯЖЕНИЕ ПРОБОЯ В АРГОНЕ, АЗОТЕ И ГЕКСАФТОРИДЕ СЕРЫ КАК ФУНКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2022 г. А. В. Бородулина<sup>1, 2, \*</sup>, О. В. Минакова<sup>1, 2</sup>, С. Л. Вебер<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия \*e-mail: a.borodulina@g.nsu.ru \*\*e-mail: sergey.veber@tomo.nsc.ru Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 22.02.2022 г. Принята к публикации 24.02.2022 г.

Максимальная напряженность электростатического поля, используемого при изучении его влияния на свойства магнитоактивных координационных соединений, лимитирована явлением пробоя. Пробой газовой среды развивается, как правило, в области расположения исследуемого образца и приводит к его разрушению. Определение оптимальных напряженностей электростатического поля в подобных экспериментах крайне важно для их успешной реализации. В настоящей работе проведено исследование напряжения пробоя в газах аргона, азота и гексафторида серы в температурном диапазоне 80-300 К. На основе теории возникновения пробоя в газах было сделано предположение о росте напряжения пробоя с уменьшением температуры исследуемого газа. В результате измерения напряжения пробоя при атмосферном давлении в газовых средах между плоскими электродами, отстоящими на 0.7 мм, были получены следующие данные: для азота при понижении температуры с 300 до 80 К среднее по нескольким измерениям напряжение пробоя возросло с 2.8 кВ (напряженность поля  $E \approx 40$  кВ/см) до 5.6 кВ ( $E \approx 80$  кВ/см). Для аргона при понижении температуры с 300 до 90 К значение этой величины возросло с 1.4 кВ (20 кВ/см) до 2.2 кВ (31 кВ/см). Для элегаза в диапазоне температур от 300 до 210 К среднее значение напряжения пробоя возросло с 5 кВ (71 кВ/см) до 7.9 кВ (113 кВ/см).

*Ключевые слова:* электростатическое поле, пробой в газовой среде, температурная зависимость напряжения пробоя, ИК-микроскопия, координационные соединения **DOI:** 10.31857/S0132344X22070027

Магнитоактивные координационные соединения представляют собой широкий класс веществ, исследуемых в области молекулярного магнетизма. Одной из перспективных особенностей таких систем является магнитная бистабильность - возможность существования молекул соединения в одном из двух магнитно-неэквивалентных состояниях. К таким системам, в частности, относятся соединения, демонстрирующие явление спинового кроссовера [1-3], неклассического спинового перехода [4-6], валентно-таутомерные комплексы [7, 8] и прочие системы на базе ионов переходных металлов [9, 10]. Значительные изменения магнитных, оптических и механических свойств соединения в процессе фазового перехода открывают широкие возможности для их практического применения в создании новых устройств сверхплотного хранения информации. Наиболее практичным и удобным в

реализации способом контроля спиновых состояний изолированных молекул является воздействие внешним электрическим полем.

Одним из вариантов исследования влияния электрического поля на спиновое состояние магнитоактивных молекулярных систем является воздействие на образец полем высокой напряженности (более 10 кВ/см) с определением спинового состояния комплекса методом ИК-микроскопии [11]. Возникновение пробоя между электродами в таких исследованиях приводит к разрушению образца и вынужденной остановке эксперимента. Поэтому при постановке такого типа экспериментов необходимы предварительные исследования по установлению зависимости напряжения пробоя в различных газах от температуры. Подбор оптимального для исследования газа позволяет заранее определить предельно допустимые напряженности электростатического поля, доступные в требуемом диапазоне температур.

Пробой в газовой среде — это лавинообразный процесс ионизации газа под действием внешнего электрического поля. Пробой (газовый разряд в отсутствие внешнего ионизирующего излучения) происходит в результате выбивания ионами рабочего газа электронов из катода, дальнейшего их ускорения в электрическом поле и последующей ударной ионизации атомов и молекул рабочего газа [12, 13]. Согласно этой теории возникновения разряда, условие пробоя зависит как от свойств самого газа, так и от таких его параметров, как температура и давление.

В настоящей работе исследована температурная зависимость напряжения пробоя трех газов: аргона Ar, азота  $N_2$  и гексафторида серы SF<sub>6</sub> (элегаз) – в диапазоне температур от 300 К до температуры конденсации каждого газа. Среди перечисленных газов, элегаз наиболее перспективен в плане создания электростатических полей высокой напряженности. Элегаз SF<sub>6</sub> представляет собой тяжелый инертный газ и является благоприятной средой для дугогашения. Высокие дугогасящие свойства элегаза объясняются способностью молекул SF<sub>6</sub> захватывать свободные электроны, образуя малоподвижные тяжелые ионы, препятствующие образованию электронных лавин [14]. Недостатком элегаза применительно к обсуждаемой задаче является его высокая температура конденсации (~209 К), что не позволяет использовать этот газ при температурах ниже указанной.

Характер зависимости напряжения пробоя в газе от температуры может быть оценен исходя из условия возникновения самостоятельного разряда, в котором фигурирует длина свободного пробега λ [12]:

$$U = \frac{\Delta W_u d}{q\lambda \ln \frac{d}{\lambda \left( \ln \left( \frac{1}{\gamma} + 1 \right) \right)}},$$
(1)

где U – напряжение пробоя, d – расстояние между электродами,  $\Delta W_u$  – энергия ионизации, q – заряд электрона,  $\gamma$  – второй коэффициент Таунсенда, отражающий количество электронов, выбиваемых одним ионом данного газа из катода (постоянный для каждого газа) [12].

При  $d \gg \lambda$  в газе происходит достаточно соударений, чтобы выполнялась зависимость  $\lambda \sim T^{1/2}$ , полученная из статистических соображений при учете столкновений частиц в газе. Таким образом, длина свободного пробега растет с ростом температуры, поэтому на основании выражения (1) может быть сделано предположение, что напряжение пробоя в газе растет по мере понижения температуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для наблюдения пробоя в газах под воздействием внешнего электрического поля был использован ИК-микроскоп HYPERION 2000, оснащенный терморегулируемым предметным столиком Linkam FTIR600, позволяющим изменять температуру исследуемого образца в пределах от 77 до 600 К. В данном случае изменяется температура газа и электродов, расположенных внутри столика. Контроль температуры осуществляется с помощью термоконтроллера T95 System Controller (компания Linkam Scientific Instruments, Великобритания).

Электроды, на которые подается напряжение от высоковольтного источника, представляют собой плоскопараллельные пластины, установленные на предметное стекло  $BaF_2$  температурного столика. В качестве источника высокого напряжения использовался высоковольтный блок питания Sh0105 (фирма Науэл, Россия), обеспечивающий разность потенциалов на его выводах до 30 кВ. Расстояние между электродами в работе составляло 0.7  $\pm$  0.1 мм. Схема установки приведена на рис. 1.

Для фиксирования пробоя использовались резистивно-емкостный высоковольтный делитель напряжения с коэффициентом деления 1 : 10000 и осциллограф, находящийся в режиме однократного запуска. Пробой фиксировался на экране осциллографа по мере увеличении напряжения на выходе источника, что позволяло определить значение напряжения, предшествующее пробою. Наложение характерных осциллограмм, полученных в результате пробоев исследованных газов, позволяет наглядно показать отличия их изоляционных свойств (рис. 2).

В результате выполненных экспериментов была получена температурная зависимость напряжения пробоя исследуемых газов: аргона Ar в температурном диапазоне 90–300 K, азота  $N_2$  в температурном диапазоне 80–300 K и элегаза SF<sub>6</sub> в диапазоне температур 210–300 K. В среде между электродами поддерживалось атмосферное давление. Шаг по температуре составлял 5 K. Для каждой температурной точки были проведены многократные измерения напряжения пробоя газа с целью установления максимального, минимального и среднего значений напряжения пробоя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Итоговые температурные зависимости напряжения пробоя исследуемых газов представлены на рис. 3. Данные, полученные для всех газов, согласуются с оценкой характера зависимости величины пробоя от температуры, отраженной в формуле (1), т.е. при понижении температуры наблюдается рост напряжения пробоя. Среднее экспериментальное напряжение пробоя в азоте воз-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: высоковольтный источник напряжения (1), ИК-спектрометр (2), осциллограф (3), делитель напряжения (4), ИК-микроскоп (5), модифицированный предметный столик ИК-микроскопа (6), баллон высокого давления с рабочим газом (7), предметное стекло температурного столика с установленными электродами (8).

росло с 2.8 кВ (соответствует напряженности электрического поля 40.1 кВ/см) до 5.6 кВ (80.7 кВ/см) при понижении температуры с 300 до 80 К. В аргоне при понижении температуры с 300 до 90 К среднее значение измеренного напряжения пробоя возросло с 1.4 кВ (20 кВ/см) до 2.2 кВ (31 кВ/см). В случае элегаза, однако, постепенное возрастание напряжения пробоя при понижении температуры происходит не во всем температурном диапазоне. Понижение температуры газа с 250 до 230 К сопровождается резким падением величины пробоя элегаза. При дальнейшем понижении температуры с 230 до 200 К напряжение пробоя возрастает. В элегазе средние значения напряжения пробоя в крайних точках составили 7.9 кВ (113 кВ/см) при 210 К и 5.9 кВ (84 кВ/см) при 300 К.



**Рис. 2.** Осциллограмма пробоя исследуемых газов, зарегистрированного при комнатной температуре. На шкале ординат указано напряжение на выходе делителя с коэффициентом деления 1 : 10000.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 7 2022

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. Как и ожидалось, наибольшее значение напряжения пробоя было получено для элегаза, поэтому этот газ является оптимальным для экспериментов по изучению влияния электростатического поля на свойства магнитоактивных соединений в диапазоне температур 210 К и выше. В подобных экспериментах элегаз позволяет создавать напряженность электрического поля до 80 кВ/см. Если же исследуемые в магнитоактивных соединениях особенности (например, магнитоструктурные переходы) лежат в интервале температур ниже 210 К, то оптимальным для экспериментов газом является азот: он позволяет работать в интервале температур от 80 К и выше, но меньшими предельными значениями напряженности элек-



**Рис. 3.** Температурная зависимость напряжения пробоя в исследуемых газах: Ar, N<sub>2</sub> и элегаза SF<sub>6</sub>.

трического поля (до 40 кВ/см). В случае изменения конструкции приборного столика (например, увеличении расстояния межлу пластинами с высоким напряжением) не требуется получать полной температурной зависимости напряжения пробоя, но будет достаточно определить напряжение пробоя при комнатной температуре, так как при более низких температурах напряжение пробоя растет. Представленная работа будет полезна экспериментаторам, исследующим влияние электростатического поля на свойства разного рода химических объектов, в том числе координационных соединений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Айсин Р.С., Белова А.С., Белова С.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 58 (Aisin R.R., Belov A.S., Belova S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 46. P. 290). https://doi.org/10.31857/S0132344X20120014
- 2. Bousseksou A., Molnár G., Salmona L., Nicolazzia W. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3313. https://doi.org/10.1039/C1CS15042A
- 3. Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 92 (Starikov A.G., Starikova A.A., Chegerev M.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 92).

https://doi.org/10.1134/S0132344X19020087

- 4. Lanfranc de Panthou F., Belorizky E., Calemczuk R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 11247. https://doi.org/10.1021/ja00150a023
- 5. Ovcharenko, V.I., Marvunina, K.Y., Fokin, S.V. et al. // Russ Chem Bull. 2004. V. 53. P. 2406. https://doi.org/10.1007/s11172-005-0136-4
- 6. Романенко Г.В., Фокин С.В., Чубакова Э.Т. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 1. С. 48. https://doi.org/10.26902/JSC id85865
- 7. Bodnar S.H., Caneschi A., Dei A. et al. // Chem. Commun. 2001. P. 2150. https://doi.org/10.1039/B106192P
- 8. Evangelio E., Ruiz-Molina D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 15. P. 2957.
- 9. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 131 (Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 163). https://doi.org/10.1134/S0132344X1903006X
- 10. Мищерякова И.Н., Трофимова О.Ю., Дружков Н.О. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 263 (Mesh-cheryakova I.N., Trofimova O.Y., Druzhkov N.O. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 307). https://doi.org/10.31857/S0132344X21050042
- 11. Минакова О.В., Туманов С.В., Федин М.В., Вебер С.Л. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 290. (*Minakova O.V., Tumanov S.V., Fedin M.V., Veber S.L.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 326). https://doi.org/10.31857/S0132344X20040040
- 12. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Физ.-мат. лит., 1958.
- 13. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
- 14. Гохберг Б.М. // Электричество. 1947. № 3. С. 15.