

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 6, 2022

Синтез и структура псевдомакроциклических комплексных катионов <i>бис</i> (дианилинглиоксимато)кобальта(III) <i>Д. Уреке, И. Булхак, С. Шова, П. Боурош</i>	323
Спиновое состояние комплекса кобальта(II) с N,N'-дизамещенным 2,6- <i>бис</i> (пиразол-3-ил)пиридином <i>Е. А. Хакина, Г. Л. Денисов, И. А. Никовский, А. В. Полежаев, Ю. В. Нелюбина</i>	334
Циклометаллированный комплекс рутения с 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразолом и 2,2'-дикарбоксибипиридином: синтез, оптические свойства и квантово-химическое моделирование <i>М. А. Лаврова, А. М. Лунев, В. Е. Гончаренко, И. В. Тайдаков, В. Д. Долженко, Ю. А. Белоусов</i>	343
Синтез и строение производных три( <i>мета</i> -толил)сурьмы $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3, $\text{CH}=\text{CHPh}$ , $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ) и $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$ <i>В. В. Шарутин, О. К. Шарутина</i>	352
Несимметричное строение комплекса Со(III) с <i>бис</i> -гетарилгидразоном в гидразоновой и хинолоновой формах, стабилизированных водородной связью <i>Ю. П. Туполова, Д. В. Корчагин, В. Е. Лебедев, Л. Д. Попов, Г. В. Шилов, И. Н. Щербаков, В. А. Четверикова, С. М. Алдошин</i>	360
Синтез, кристаллическое строение и термическая устойчивость комплексов платины(II): $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$ и <i>транс</i> - $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ <i>А. Р. Зыкова, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, О. С. Ельцов</i>	370
<i>Трис</i> -2-(хинолил-8-иминометил)феноляты лантанидов: синтез и строение <i>К. И. Антипова, Л. Н. Пунтус, К. А. Лысенко, Д. М. Ройтерштейн</i>	378



УДК 546.73-128.4.057

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПСЕВДОМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ

### *бис*(ДИАНИЛИНГЛИОКСИМАТО)КОБАЛЬТА(III)

© 2022 г. Д. Уреке<sup>1</sup>, И. Булхак<sup>1</sup>, С. Шова<sup>1</sup>, П. Боурош<sup>1, 2</sup>, \*<sup>1</sup>Институт химии, Кишинев, Республика Молдова<sup>2</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

\*e-mail: pavlina.bourosh@ifm.md

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

На основе хлорида кобальта(II) шестиводного, дианилинглиоксима (DAnH<sub>2</sub>) и разных пиридил-лигандов (L) получены четыре координационных соединения, одно из них в двух полиморфных формах, с формулами [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]Cl · 2Dmf (I), [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]Cl · H<sub>2</sub>O (II), [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]Cl (III и IV) и [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]Cl (V) (L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> – 3- и 4-метилпиридин соответственно, L<sup>3</sup> – этиловый эфир никотиновой кислоты и L<sup>4</sup> – N,N-диэтилникотинамид). Реакция проходила при окислении кислородом воздуха метанольного раствора содержащего CoCl<sub>2</sub> · DAnH<sub>2</sub> : L в молярном соотношении 1 : 2 : 2. Состав и структура этих соединений определены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА (CIF files CCDC № 2122240–2122244 соответственно). Соединения I–V ионные и образованы центросимметричными комплексными катионами [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и анионами Cl<sup>–</sup>. Моноядерные комплексные катионы с координационным узлом CoN<sub>6</sub> имеют октаэдрическое строение. Два монодепротонированных лиганда DAnH<sup>–</sup> координируются к иону металла по бидентатно-хелатному типу и связаны между собой двумя водородными связями O–H...O, а дополняют координационный полиэдр центрального атома два лиганда L. Компоненты в кристаллах объединены в основном межмолекулярными водородными связями.

**Ключевые слова:** комплексы кобальта(III), дианилинглиоксим, производные пиридина, ИК-спектры, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X2206007X

Начало исследований диоксиматов переходных металлов связано с первыми работами Л.А. Чугаева [1, 2]. Показано, что комплексные соединения с различными диоксимами и диоксиматами можно использовать как в неорганической, органической и аналитической химии, так и в био-, медицинской и промышленной химии [3–10]. В последние десятилетия велись исследования, связанные с использованием этих соединений для получения водорода из воды с помощью видимого света [11], при этом первоначально на основе электрокаталитического метода [12, 13], а потом и фотохимическим способом [14, 15]. Подавляющее большинство исследований связаны с симметричными диоксимидами/диоксиматами [3], хотя есть работы, посвященные асимметричным диоксимидам [16–18]. В последнее время большое внимание уделяется полиядерным комплексам металлов не только благодаря их роли в определенных биологических системах, а также потенциального использования в качестве многоэлектронных окислительно-восстановительных катализаторов [19].

Хотя в основном биядерные и триядерные комплексы с этими лигандами получены способом координации через оксимный атом кислорода [20–22]. При этом получить полиядерные комплексы на основе диоксимов можно с использованием дополнительных мостиковых лигандов [23–27], а также модифицированием диоксимов, конденсируя их с различными органическими молекулами, содержащими дополнительные донорные центры [28, 29].

Исключительная стабильность и уникальные электронные свойства *бис*-диоксиматов можно объяснить их структурой, которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями, приводящими к образованию псевдомакроциклов [30–32].

Ранее мы получили комплексы Ni(II), Zn(II) Mn(II) [27, 28] с дианилинглиоксимом. В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия солей кобальта с этим модифицированным диоксимом и различными дополнительными

ными органическими лигандами на основе производных пиридина. При этом в качестве дополнительных лигандов использованы такие производные пиридина, как 3-,4-метилпиридин ( $L^1$ ,  $L^2$  соответственно), этиловый эфир никотиновой кислоты ( $L^3$ ) и N,N-диэтилникотинамид ( $L^4$ ), которые привели к образованию четырех соединений, одно из которых – в виде двух полиморфов, кристаллизованных в пространственных группах различных сингоний:  $[Co(DAnH)_2(L^1)_2]Cl \cdot 2Dmf$  (I),  $[Co(DAnH)_2(L^2)_2]Cl \cdot H_2O$  (II),  $[Co(DAnH)_2(L^3)_2]Cl$  (III и IV) и  $[Co(DAnH)_2(L^4)_2]Cl$  (V).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители марки “х. ч.” без дополнительной очистки. Дианилинглиоксим получали конденсацией дихлорглиоксима с анилином по методике [33].

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^1)_2]Cl \cdot 2Dmf$  (I).** Дианилинглиоксим массой 0.54 г (0.2 моль) растворяли в 20 мл Dmf (раствор 1). Гексагидрат хлорида кобальта(II) массой 0.24 г (0.1 моль) растворяли в 20 мл метанола (раствор 2). При постоянном перемешивании оба раствора смешивали, в результате реакционная смесь приобретала красный цвет. Через 10 мин добавляли 0.2 мл (0.2 моль)  $\gamma$ -пиколина, при этом цвет реакционной смеси менялся на темно-коричневый. Затем в течение 2 ч через раствор пропускали воздух для окисления кобальта. Раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Через 20 сут в растворе образовывались темно-коричневые кубические кристаллы, пригодные для РСА. Выход 0.41 г (~43%).

Найдено, %: C 57.20; H 5.66; N 17.43; Co 6.09.

Для  $C_{46}H_{54}N_{12}O_6ClCo$

вычислено, %: C 57.23; H 5.64; N 17.41; Co 6.10.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3391 с.ш, 3226 с, 3198 с, 3147 с, 3095 с, 3020 ср, 2956 ср, 2936 пл, 1654 о.с, 1608 пл, 1595 пл, 1572 о.с, 1522 ср, 1494 с, 1455 пл, 1445 ср, 1418 ср, 1390 с, 1355 о.сл, 1316 ср, 1291 о.сл, 1248 с, 1227 с, 1178 сл, 1156 о.сл, 1103 с, 1084 ср, 1059 с, 1029 пл, 1001 сл, 979 о.сл, 950 сл, 915 ср, 892 о.сл, 883 о.сл, 853 о.сл, 842 о.сл, 825 сл, 803 ср, 747 с, 698 сл, 686 ср, 662 ср, 620 ср, 535 ср, 489 ср, 419 сл.

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^2)_2]Cl \cdot H_2O$  (II)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием  $\beta$ -пиколина вместо  $\gamma$ -пиколина. Через 16 сут образовывались темно-коричневые кристаллы

кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.38 г (~45%).

Найдено, %: C 56.75; H 5.17; N 16.57; Co 6.95.

Для  $C_{40}H_{42}N_{10}O_5ClCo$

вычислено, %: C 57.38; H 5.06; N 16.73; Co 7.04.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3360 с, 3220 с, s, 3143 сл, 3083 с, 2996 с, 2952 ср, 1657 пл, 1639 с, 1617 оч.с, 1570 оч.с, 1508 ср, 1494 оч.с, 1441 с, 1380 ср, 1345 сл, 1310 ср, 1244 с, 1229 ср, 1214 с, 1081 пл, 1066 с, 1033 с, 1001 ср, 973 оч.сл, 953 оч.сл, 936 оч.сл, 916 сл, 887 оч.сл, 812 с, 787 пл, 749 с, 720 сл, 691 с, 511–500 сл.шир.

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^3)_2]Cl$  (III)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием этилового эфира никотиновой кислоты вместо  $\gamma$ -пиколина и без использования Dmf. Через 12 сут образовывались темно-коричневые кристаллы кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.43 г (~46%).

Найдено, %: C 56.47; H 4.81; N 14.91; Co 6.28.

Для  $C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$

вычислено, %: C 56.50; H 4.74; N 14.98; Co 6.30.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3242 ср, 3200 ср, 3147 ср, 3090 с, 3008 с, 2960 ср, 1716 с, 1613 пл, 1571 о.с, 1526 с, 1492 о.с, 1445 с, 1391 сл, 1367 ср, 1337 ср, 1313 пл, 1287 о.с, 1246 пл, 1227 с, 1175 ср, 1133 ср, 1119 ср, 1083 ср, 1059 с, 1010 ср, 949 ср, 918 ср, 891 ср, 858 ср, 824 сл, 804 сл, 791 сл, 742 о.с, 708 сл, 686 с, 660 сл, 625 ср, 581 сл, 569 сл, 538 ср, 490 с, 427 о.сл.

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^3)_2]Cl$  (IV)** выполняли по методике, аналогичной для III, используя тригидрат тиоцианата кобальта(II) вместо хлорида кобальта(II). При перемешивании смеси образовывался коричневый осадок, который исчезал при добавлении 3 капель HCl (конц.). Полученный раствор отфильтровывали и медленно испаряли на воздухе. Через 13 сут образовывались темно-коричневые кристаллы кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.38 г (~41%).

Найдено, %: C 56.58; H 4.83; N 14.99; Co 6.31.

Для  $C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$

вычислено, %: C 56.50; H 4.74; N 14.98; Co 6.30.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3241 ср, 3200 ср, 3146 ср, 3090 ср, 3007 ср, 2962 ср, 1717 оч.с, 1614 ср, 1574 о.с, 1528 с, 1492 с, 1445 ср, 1392 сл, 1367 ср, 1337 сл, 1326 о.сл, 1285 оч.с, 1247 ср, 1227 ср, 1195 сл, 1174 ср, 1132 ср, 1116 ср, 1086 ср, 1059 ср, 1042 ср, 1025 ср, 1010 ср, 950 ср, 918 ср, 891 ср, 882 о.сл, 856 ср, 838 о.сл, 824 сл, 804 сл, 790 сл, 741 о.с, 686 ср, 659 сл,

625 ср, 581 сл, 536 ср, 514 сл, 490 ср, 441 о.сл, 427 о.сл, 415 о.сл.

**Синтез**  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^4)_2]\text{Cl}$  (V) выполняли по методике, аналогичной для III, с использованием N,N-диэтилникотинамида (никетамида) вместо этилового эфира никотиновой кислоты. Через 10 сут образовывались темно-коричневые кристаллы кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.44 г (~44%).

Найдено, %: С 58.29; Н 5.61; N 16.95; Со 5.97.

Для  $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{ClCo}$

вычислено, %: С 58.27; Н 5.50; N 16.99; Со 5.96.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 ср.ш, 3230 ср, 3190 ср, 3134 ср, 3086 ср, 3059 сл, 2987 с, 2948 ср, 1634 о.с, 1609 о.с, 1591 о.с, 1571 о.с, 1523 ср, 1491 с, 1471 с, 1454 пл, 1439 о.с, 1430 ср, 1383 ср, 1363 ср, 1347 ср, 1314 ср, 1291 ср, 1240 ср, 1220 ср, 1203 пл, 1189 пл, 1174 пл, 1109 ср, 1081 ср, 1058 ср, 1041 ср, 1031 ср, 983 о.сл, 959 сл, 940 пл, 932 сл, 913 сл, 877 ср, 823 ср, 786 сл, 762 сл, 753 с, 728 ср, 710 ср, 693 с, 659 сл, 618 сл, 598 сл, 577 сл, 562 сл, 526 ср, 487 ср.

Состав соединений I–V устанавливали на основе элементного анализа и ИК-спектроскопии, строение – на основе РСА на монокристаллах. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  и АТР в области 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ .

**РСА.** Экспериментальные данные получены при низкой температуре для I и II, для остальных – при комнатной температуре на дифрактометрах Xcalibur E (MoK $_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор и  $\omega$  сканирование). Параметры элементарных ячеек уточнены с учетом полным массивом экспериментальных данных. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены МНК в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [34]. Соединение II кристаллизуется в виде двублочного немероздрического двойника, компоненты которого были определены в процессе интегрирования данных по программе CrysAlis и уточнены используя процедуру HKLF 5 в программе SHELXL. Позиции атомов водорода частично рассчитаны геометрически, частично определены их Фурье-синтезы и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для I–V приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры для I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2122240–2122244 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии солей кобальта(II) с дианилинглиоксимом и различными дополнительными производными пиридина в воздушной среде получены четыре новых соединения, одно из которых – в виде двух полиморфов, кристаллизованных в пространственных группах различных сингоний. В результате определена кристаллическая структура для пяти соединений:  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^1)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{Dmf}$  (I),  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^2)_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^3)_2]\text{Cl}$  (III и IV) и  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^4)_2]\text{Cl}$  (V). Все полученные соединения ионные, образованные в основном комплексными катионами  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2\text{L}_2]^+$  и анионами  $\text{Cl}^-$ , при этом только в I и II обнаружены кристаллизационные молекулы.

В ИК-спектрах рассматриваемых соединений много общих полос поглощения, так как все описанные вещества содержат близкий по составу и структуре комплексный катион  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2\text{L}_2]^+$  (L = 3-, 4-метилпиридин, этиловый эфир никотиновой кислоты или N,N-диэтилникотинамид). Координационные полиэдры Co(III) во всех соединениях имеют октаэдрическое строение, и отличия контура спектров связаны в основном с природой аксиальных лигандов, а также присутствием в их составах кристаллизационных молекул диметилформамида (I) или воды (II). В области 3400–2700  $\text{cm}^{-1}$  проявляется общая группа полос поглощения (~3242, ~3200, ~3146, ~3090, ~3008 и ~2960  $\text{cm}^{-1}$ ), которые относятся к разным типам валентных колебаний C–H (ароматических колец, метильных и этильных групп), к валентным колебаниям  $\nu(\text{NH})$  диоксима, а также к возможным обертонам некоторых колебаний. В спектрах этих соединений проявляется одна из самых интенсивных полос поглощения спектра, широкая сложная полоса в интервале 1615–1550  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре дианилинглиоксима при 1595  $\text{cm}^{-1}$ , содержащая и колебания  $\delta(\text{NH})$ . Компоненты этой сложной полосы хорошо разделяются в спектре комплекса V при 1609, 1591 и 1571  $\text{cm}^{-1}$ . Отдельная полоса при 1634  $\text{cm}^{-1}$  относится к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  оксимных лигандов [35]. Полосы при 1609 и 1591  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к колебаниям ароматического кольца [35, 36], а полосу при 1571  $\text{cm}^{-1}$  – к колебаниям  $\delta(\text{NH})$  [36]. Колебаниям  $\delta_{\text{пл}}(\text{C}-\text{H})$  бензольных колец 1-замещенных (пять смежных незамещенных атомов) проявляются тремя полосами в интервалах 1181–1174, 1103–1089 и 1084–1001  $\text{cm}^{-1}$ , а колебания  $\delta_{\text{нелл}}(\text{C}-\text{H})$  – в виде двух очень интенсивных полос поглощения в интервалах 753–742 и 693–686  $\text{cm}^{-1}$  [37]. Полосы в интервалах 538–511 и 487–419  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к колебаниям  $\nu(\text{Co}-\text{N})$  [7].

Спектр комплекса I отличается от спектров остальных соединений, так как I содержит как

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры I–V

Параметры	Значение				
	I	II	III	IV	V
Эмпирическая формула	$C_{46}H_{54}N_{12}O_6ClCo$	$C_{40}H_{42}N_{10}O_5ClCo$	$C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$	$C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$	$C_{48}H_{54}N_{12}O_6ClCo$
<i>M</i>	965.39	837.21	935.27	935.27	989.41
Температура, К	160.2(5)	160.0(1)	293(2)	293(2)	293(2)
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Тригональная	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2/c$	$I2/c$	$R\bar{3}$	$P2/n$
<i>a</i> , Å	9.2438(13)	11.9552(8)	13.0432(6)	23.2162(12)	9.0962(5)
<i>b</i> , Å	10.9459(15)	9.1175(5)	16.0285(8)	23.2162(12)	12.6758(9)
<i>c</i> , Å	12.2358(17)	18.9469(14)	22.7795(12)	21.2789(12)	20.5932(14)
$\alpha$ , град	95.622(11)	90	90	90	90
$\beta$ , град	105.473(12)	105.503(8)	102.944(5)	90	91.417(5)
$\gamma$ , град	102.045(12)	90	90	120	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1151.3(3)	1990.1(2)	4641.4(4)	9932.6(12)	2373.7(3)
<i>Z</i>	1	2	4	9	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.392	1.397	1.338	1.407	1.384
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.493	0.556	0.489	0.514	0.481
<i>F</i> (000)	506	872	1944	4374	1036
Размеры кристалла, мм	$0.25 \times 0.22 \times 0.08$	$0.20 \times 0.12 \times 0.05$	$0.20 \times 0.17 \times 0.08$	$0.26 \times 0.22 \times 0.10$	$0.50 \times 0.08 \times 0.05$
Область $\theta$ , град	1.75–25.50	2.23–25.03	2.98–25.05	2.87–25.24	3.34–25.24
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 19$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-13 \leq l \leq 14$	$-14 \leq h \leq 14$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-21 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 15$ , $-18 \leq k \leq 19$ , $-27 \leq l \leq 24$	$-18 \leq h \leq 27$ , $-24 \leq k \leq 23$ , $-16 \leq l \leq 25$	$-7 \leq h \leq 10$ , $-15 \leq k \leq 9$ , $-24 \leq l \leq 44$
Число измеренных/независимых рефлексов ( $R_{int}$ )	9967/4283 (0.0408)	3443/3443	8067/4081(0.0622)	6835/3995(0.0551)	8569/4266(0.0415)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3634	2510	2194	2034	2824
Заполнение, %	100.0 ( $\theta = 25.24^\circ$ )	98.7 ( $\theta = 25.03^\circ$ )	99.5 ( $\theta = 25.05^\circ$ )	99.6 ( $\theta = 25.24^\circ$ )	99.3 ( $\theta = 25.05^\circ$ )
Число уточняемых параметров	290	262	292	289	312
GOOF	1.005	1.001	1.002	1.001	1.005
<i>R</i> факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0533$ , $wR_2 = 0.1344$	$R_1 = 0.0536$ , $wR_2 = 0.1135$	$R_1 = 0.0704$ , $wR_2 = 0.1147$	$R_1 = 0.0745$ , $wR_2 = 0.1149$	$R_1 = 0.0566$ , $wR_2 = 0.1108$
<i>R</i> факторы (по всему массиву)	$R_1 = 0.0635$ , $wR_2 = 0.1443$	$R_1 = 0.0849$ , $wR_2 = 0.1274$	$R_1 = 0.1440$ , $wR_2 = 0.1370$	$R_1 = 0.1544$ , $wR_2 = 0.1393$	$R_1 = 0.0962$ , $wR_2 = 0.1286$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.625/–0.479	0.520/–0.560	0.459/–0.311	0.561/–0.396	0.508/–0.322

**Таблица 2.** Межатомные расстояния (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в координационных полиэдрах структуры I–V\*

Связь	<i>d</i> , Å				
	I	II	III	IV	V
Co(1)–N(1)	1.895(2)	1.905(3)	1.895(3)	1.894(3)	1.893(2)
Co(1)–N(2)	1.909(2)	1.892(3)	1.896(3)	1.901(3)	1.902(2)
Co(1)–N(5)	1.967(2)	1.967(3)	1.961(3)	1.977(4)	1.972(3)
Угол	$\omega$ , град				
	I	II	III	IV	V
N(1)Co(1)N(2)	81.52(9)	81.7(1)	81.5(1)	81.8(2)	81.38(10)
N(1)Co(1)N(5)	91.25(9)	89.6(1)	89.3(1)	90.6(1)	90.41(11)
N(1)Co(1)N(2) <sup>#1</sup>	98.48(9)	98.3(1)	98.5(1)	98.2(2)	98.62(10)
N(1)Co(1)N(5) <sup>#1</sup>	88.75(9)	90.4(1)	90.7(2)	89.4(2)	89.59(11)
N(2)Co(1)N(5)	91.06(9)	89.7(1)	90.1(1)	90.4(2)	89.57(11)
N(2)Co(1)N(5) <sup>#1</sup>	88.94(9)	90.3(1)	89.9(1)	89.6(2)	90.43(11)

Коды симметрии: <sup>#1</sup>  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$  (I, II, III); <sup>#1</sup>  $-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$  (IV); <sup>#1</sup>  $-x + 2, -y, -z + 1$  (V).

4-метилпиридин ( $\gamma$ -пиколин) в качестве координированного лиганда по аксиальной координате в координационном полиэдре металла, так и кристаллизационные молекулы диметилформамида. В результате в спектре I наблюдаются сильная полоса при 1654 см<sup>-1</sup>, обусловленная колебаниями  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и полосы поглощения при 2960, 1455 и 1390 см<sup>-1</sup>, соответствующие  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  и  $\delta_s(\text{CH}_3)$  соответственно [37]. В спектре I наблюдается полоса поглощения при 1418 см<sup>-1</sup>, которая соответствует колебаниям  $\delta_s(\text{N}-\text{CH}_3)$  и отличается от колебаний  $\text{CH}_3$ -группы, связанной с другими атомами (C, O, P, S) [35]. Также присутствует полоса поглощения при 803 см<sup>-1</sup>, характерная колебаниям  $\delta_{\text{нелл}}(\text{C}-\text{H})$  для 4-замещенных производных пиридина (2 смежных незамещенных атома водорода) [37]. Полоса поглощения при 1316 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{N})$  в амида [38]. Следует отметить тот факт, что при тщательном промыванием метанолом комплекса I после синтеза и его высушиванием при температуре 60°C, полосы, характерные для диметилформамида, не наблюдаются.

Соединение II содержит в своем составе, помимо дианилинглиоксим-3-метилпиридина ( $\beta$ -пиколин), кристаллизационные молекулы воды, поэтому в ИК-спектре проявляются полосы поглощения при 3360 и 1617 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{OH})$  соответственно, а также полосы при 2952, 1465 и 1380 см<sup>-1</sup>, характерные колебаниям  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  и  $\delta_s(\text{CH}_3)$  в 3-метилпиридине соответственно. В спектре проявляются также сильные полосы поглощения при 812 и 749 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям  $\delta_{\text{нелл}}(\text{CH})$  для ароматического кольца в 3-замещенных про-

изводных пиридина: для изолированного незамещенного атома водорода и для трех смежных незамещенных атомов водорода соответственно [35].

Соединения III и IV имеют одинаковую молекулярную структуру, поэтому и ИК-спектры практически идентичны. Колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$  этилового эфира никотиновой кислоты проявляется в виде сильной полосы при 1716 см<sup>-1</sup>, а  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  – в виде еще более сильной полосы при 1287 см<sup>-1</sup> и полосы при 1119 см<sup>-1</sup> [35, 37]. Колебания  $\delta_{\text{нелл}}(\text{C}-\text{H})$  гетероциклического кольца проявляются при 891 см<sup>-1</sup> для одиночного атома водорода и при 804 см<sup>-1</sup> для трех смежных незамещенных атомов водорода.

Соединение V содержит в своем составе N,N-диэтилникотинамид, который проявляется в ИК-спектре характерными полосами поглощения (см<sup>-1</sup>): 1634  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1471  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ , 1383  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , 1314  $\nu(\text{C}-\text{N})$  [36]. Наблюдаются также полосы поглощения при 877 и 823 см<sup>-1</sup>, характерные колебаниям  $\delta_{as}(\text{C}-\text{H})$  для трех смежных незамещенных атомов водорода и для изолированного незамещенного атома водорода соответственно [37].

Соединение I кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$  триклинной сингонии, соединения II, III и V – в пространственных группах моноклинной сингонии, а IV – в  $R\bar{3}$  (табл. 1). Координационный полиэдр атома кобальта во всех centrosymmetric комплексных катионах I–V представляет собой октаэдр, образованный донорными атомами N<sub>6</sub>; четыре атома азота принадлежат двум копланарным бидентатным диоксимат-моноанионам, расположенным в эк-

Таблица 3. Геометрические параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей в структуре I–V

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	(D–H)	(H...A)	(D...A)		
I					
N(3)–H...Cl(1)	0.88	2.62	3.112(2)	117	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.88	2.38	3.157(2)	147	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	0.84	1.71	2.521(3)	160	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(3)–H...O(2)	0.95	2.55	3.224(3)	128	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(7)–H...O(2)	0.95	2.52	3.257(3)	135	$x, y, z$
C(26)–H...N(2)	0.95	2.68	3.200(3)	115	$x, y, z$
C(2D)–H(2)...Cl(1)	0.98	2.91	3.818(4)	154	$x, y + 1, z$
C(2D)–H...O(1)	0.98	2.50	3.351(5)	145	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(5D)–H...Cl(1)	0.98	2.84	3.569(8)	132	$x, y + 1, z$
II					
N(3)–H...Cl(1)	0.88	2.43	3.241(4)	153	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.88	2.34	3.205(3)	170	$x, y, z$
C(3)–H...O(1)	0.95	2.54	3.218(5)	129	$x, y, z$
C(3)–H...O(2)	0.95	2.57	3.277(5)	132	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(7)–H...O(2)	0.95	2.52	3.222(5)	130	$x, y, z$
O(1w)–H(1)...O(1)	0.87	2.35	3.033(3)	136	$x, y, z$
III					
N(3)–H...Cl(1)	0.86	2.36	3.212(4)	174	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.86	2.33	3.179(4)	168	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	1.05	1.47	2.498(4)	166	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(3)–H...O(2)	0.93	2.49	3.187(5)	132	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(7)–H...O(1)	0.93	2.57	3.259(6)	131	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
IV					
N(3)–H...Cl(1)	0.67	2.62	3.213(4)	149	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.87	2.66	3.267(4)	128	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	1.13	1.38	2.490(4)	166	$-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$
C(3)–H...O(2)	0.93	2.54	3.217(6)	130	$-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$
C(7)–H...O(1)	0.93	2.59	3.231(6)	127	$-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$
C(7)–H...O(2)	0.93	2.58	3.297(6)	134	$x, y, z$
C(10)–H...Cl(3)	0.96	2.94	3.815(11)	152	$x, y, z$
C(10)–H...Cl(4)	0.96	2.86	3.745(9)	155	$x, y, z$
C(22)–H...Cl(4)	0.93	2.93	3.69(7)	141	$x - 2/3, y - 1/3, -z + 1/3$
V					
N(3)–H...Cl(1)	0.86	2.44	3.286(3)	170	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.86	2.24	3.100(3)	173	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	0.85	1.65	2.481(3)	164	$-x + 2, -y, -z + 1$
C(3)–H...O(2)	0.93	2.44	3.183(4)	137	$-x + 2, -y, -z + 1$
C(7)–H...O(2)	0.93	2.48	3.230(4)	137	$x, y, z$
C(10)–H...O(1)	0.96	2.64	3.254(4)	122	$-x + 5/2, y - 1/2, -z + 1/2$



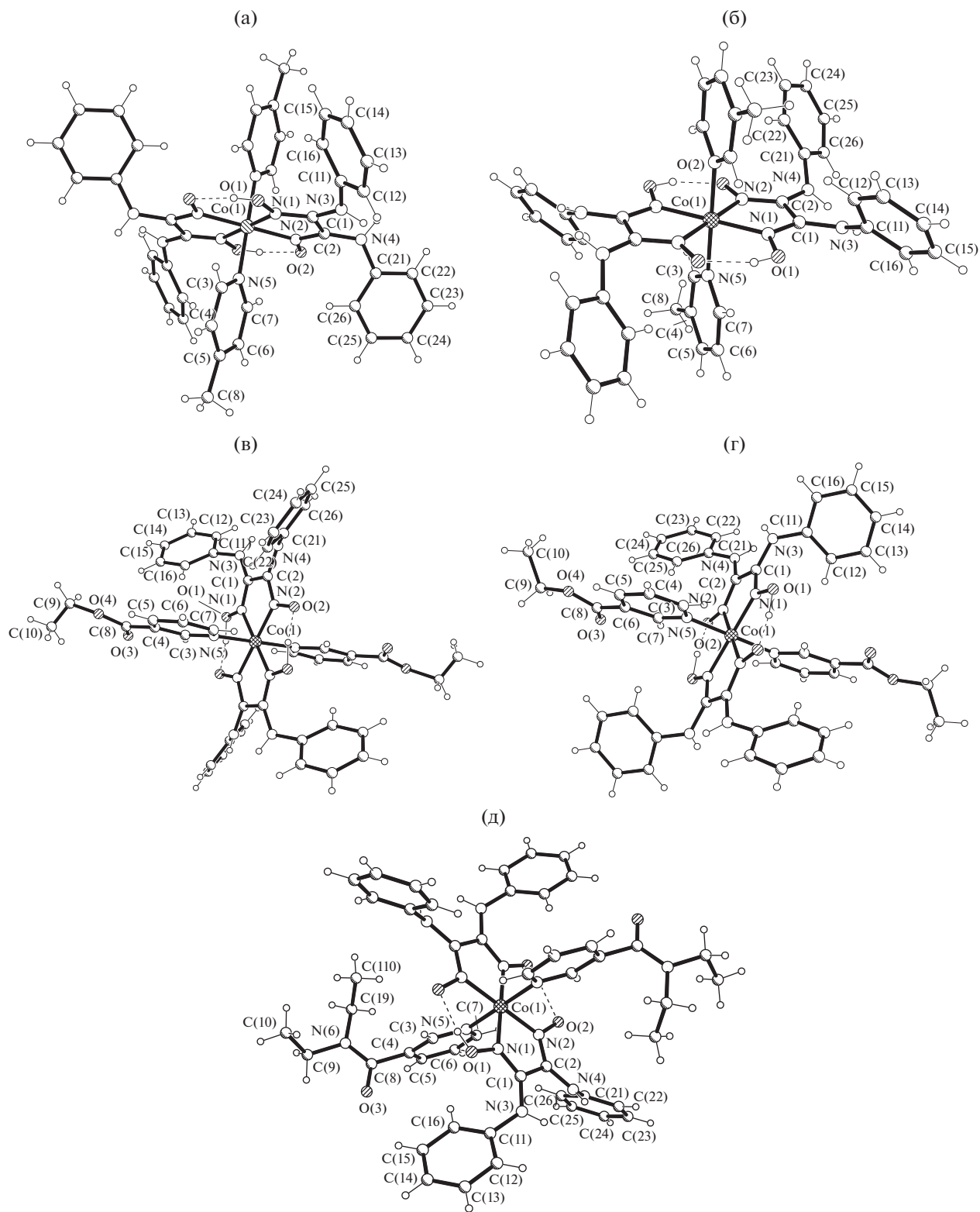
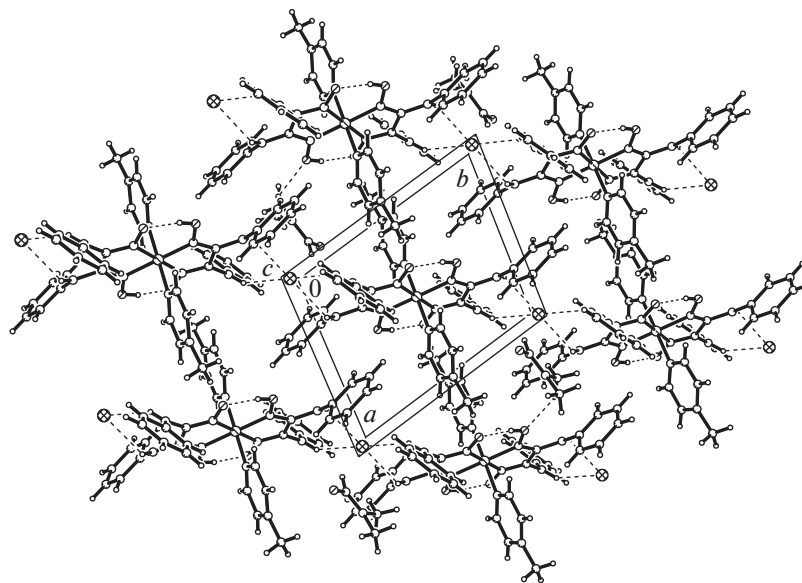


Рис. 1. Структура комплексных катионов в I–V с нотацией кристаллографически независимых атомов (а–д).

ваториальной плоскости, а два — производным пиридина, находящимся в *транс*-аксиальных позициях (рис. 1а–1д). Копланарное расположение

центральных фрагментов хелатных лигандов и металлического центра поддерживается парой сильных внутримолекулярных водородных свя-



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической структуры I с цепочками из чередующихся комплексных катионов Co(III) и хлорид-анионов и связанными с ними молекулами Dmf.

зей (BC) O(1)–H $\cdots$ O(2) (табл. 3). В результате, вокруг металла образуются псевдомакроциклы из 14 атомов с четырьмя чередующимися пятичленными хелатными и шестичленными циклами, стабилизированными H-связями. Межатомные расстояния в координационных полиэдрах металла Co–N<sub>oxime</sub> 1.892(4)–1.909(9), Co–N<sub>py</sub> 1.958(3)–1.973(3) Å (табл. 2) согласуются с данными для структур подобных соединений [39–48]. Структура комплексного катиона чаще стабилизирована дополнительно слабыми внутримолекулярными BC C–H $\cdots$ O, в которых как донор задействованы атомы C(3) или C(7) пиридиновых фрагментов, а как акцепторы O(1) или O(2) оксимных (табл. 3). В I можно отметить слабую внутримолекулярную BC C–H $\cdots$ O между фенильными кольцами и оксимными атомами кислорода. При этом ароматические фрагменты объемных диоксиматных лигандов имеют различное расположение друг относительно друга: если в II, IV и V угол между соответствующими плоскостями равен 62.3°, 70.9° и 63.1°, то в I и III значения этих углов – 101.8° и 128.1° соответственно.

В I–V комплексные катионы и анионы объединены BC N–H $\cdots$ Cl, образованными донорными NH-группами органических лигандов с внешними хлорид-анионами, при этом если в структурах I–III и V можно выделить цепочки из чередующихся компонентов, то в IV – слои (рис. 2–6). Поскольку координированные лиганды в I–V не так богаты функциональными группами, способными образовывать сильные межмолекулярные BC, в этих кристаллах, кроме N–H $\cdots$ Cl, были обнаружены лишь различные слабые взаимодействия. В II цепочки объединены в слои слабыми  $\pi\cdots\pi$ -взаимо-

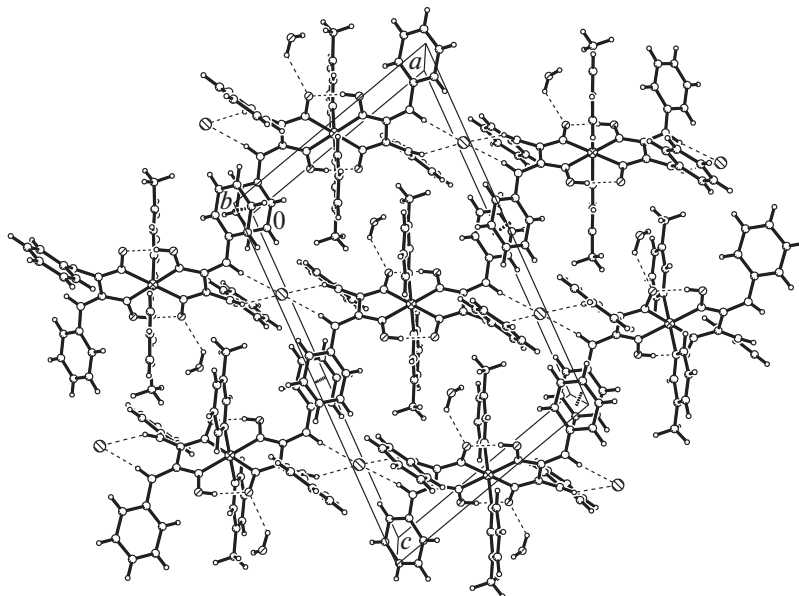
действиями между параллельными ароматическими кольцами соседних комплексных катионов (расстояния центроид $\cdots$ центроид равны 3.910 Å) (рис. 3), а в III слабые  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия стабилизируют цепочки (расстояния центроид $\cdots$ центроид равны 4.325 Å, а угол между плоскостями соответствующих ароматических колец равен 6.1°). При этом в IV комплексные катионы и анионы дополнительно объединены слабыми BC C–H $\cdots$ Cl (табл. 3), а C–H $\cdots$ O между комплексными катионами в V объединяют цепочки из чередующихся катионов и анионов в слой (рис. 6). Упаковка компонентов в I выявила для молекул Dmf те же слабые BC C–H $\cdots$ O и C–H $\cdots$ Cl, а в II внешнесферные молекулы воды объединены с основными компонентами BC O(w)–H $\cdots$ O.

В кристаллах компоненты хорошо упакованы, при этом только в I при удалении молекул Dmf объем пустот занимает 23.5% от общего объема элементарной ячейки, в II при удалении молекул воды объем пустот равен 7.2%, а в III–V, соединений не содержащих кристаллизационных молекул, – в интервале от 0–6.0%.

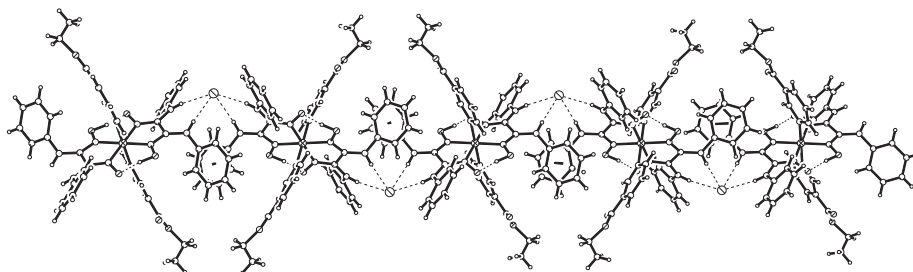
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

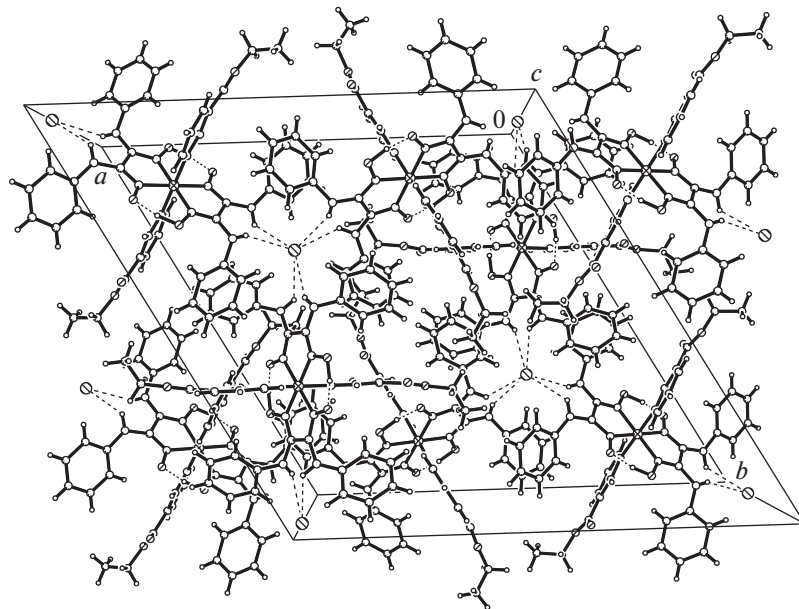
Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.28 “Разработка новых многофункциональных материалов и эффективных технологий для сельского хозяйства, медицины, техники и система образования на основе металло-комплексов s- и d-металлов с полидентатными лигандами” и 20.80009.5007.15 “Применение принципов ин-



**Рис. 3.** Объединение в слой цепочек из чередующихся комплексных катионов  $\text{Co(III)}$  и анионов в II и расположенные в пустотах кристаллизационные молекулы воды.



**Рис. 4.** Формирование цепочек из чередующихся комплексных катионов и анионов хлорида в III, стабилизированных слабыми  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями.



**Рис. 5.** Формирование слоя из комплексных катионов  $\text{Co(III)}$  и анионов хлорида в IV.

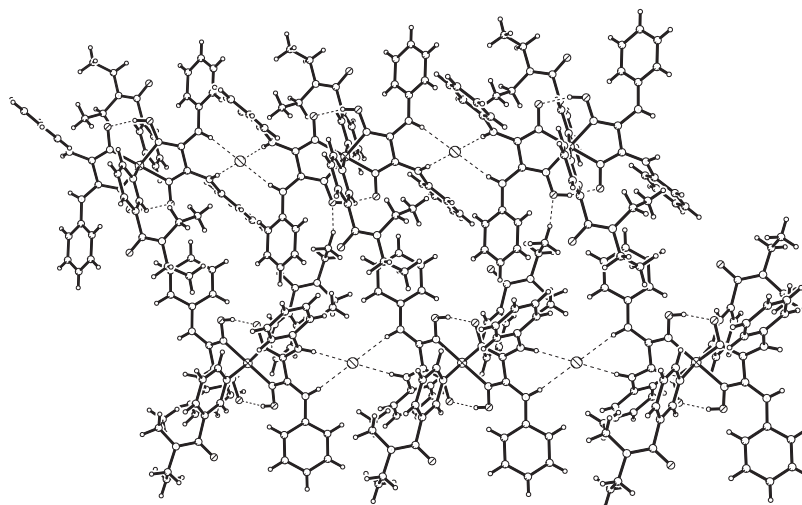


Рис. 6. Формирование слоя из цепочек с чередующимися комплексными катионами  $\text{Co(III)}$  и анионами хлорида в V.

женерии кристаллов и рентгеновской кристаллографии для дизайна и получения кристаллических гибридных органических/неорганических материалов с перспективными физическими и биоактивными функциями” Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев Л.А. // Журн. рус. физ.-хим. общества. 1905. Т. 37. № 2. С. 243.
2. Чугаев Л.А. // Z. Anorg. Chem. 1905. V. 46. P. 144.
3. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 380.
4. Чугаев Л.А. // Избранные труды. Т. 1 / Под ред. Черняева И.И. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 636.
5. Аблов А.В., Симонов Ю.А., Малиновский С.Т. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 605.
6. Brescian-Pahor N., Farcolin M., Marzilli L.G. et al. // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 63. P. 1.
7. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Чилочи А.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. №11. С. 669 (Bourosh P.N., Coropceanu E.B., Ciloci A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 11. P. 777).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841311002X>
8. Kantekin H., Bakaray A., Biyiklioglu Z., Kilicaslan M.B. // Transition Met. Chem. 2008. V. 33. P. 161.
9. Kurtoglu M., Purtaş F., Toroglu S. // Transition Met. Chem. 2008. V. 33. P. 705.
10. Pingwu D., Schneider J., Luo G. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 4952.
11. Hu X.L., Cossairt B.M., Brunshwig B.S. et al. // Chem. Commun. 2005. P. 4723.
12. Baffert C., Artero V., Fontecave M. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1817.
13. Probst B., Kolano C., Hamm P., Alberto R. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 1836.
14. Fihri A., Artero V., Razavet M. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 564.
15. Du P.W., Knowles K., Eisenberg R. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 12576.
16. Szilagyı I.M., Deak A., Varhelyi Jr. C. // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 2185.
17. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 5. С. 363 (Malinovskii S.T., Bologa O.A., Koropceanu E.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 5. P. 339).  
<https://doi.org/10.1023/B:RUCCO.0000026004.00556.10>
18. Yanase Y., Yoshimura H., Kinoshita S. et al. // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 36.
19. Gok Y., Kantekin H., Degirmencioglu I. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 2047.
20. Симонов Ю.А., Заводник В.Е., Шкурпело А.И., Болога О.А. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 2. С. 99 (Simonov Yu.A., Zavodnik V.E., Shkurpelo A.I., Bologa O.A. // J. Struct. Chem. 1985. V. 26. № 2. P. 229).
21. Симонов Ю.А., Малиновский С.Т., Болога О.А. и др. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 4. С. 682 (Simonov Yu.A., Malinovskii S.T., Bologa O.A. et al. // Crystallogr. Rep. 1983. V. 28. № 4. P. 682).
22. Cullen W.R., Dolphin D., Einstein F.W.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6898.
23. Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 814.
24. Coropceanu E.B., Croitor L., Gdaniec M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 2151.
25. Vijaikanth V., Gupta B.D., Mandal D., Shekhar S. // Organometal. 2005. V. 24. P. 4454.
26. Kumar S., Seidel R.W. // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 27. P. 1.
27. Уреке Д., Булхак И., Рижка А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 12. С. 720 (Ureche D., Bulhac I., Rija A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 12. P. 843).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>
28. Уреке Д., Рижка А., Булхак И. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1633 (Ureche D., Rija A.,

- Bulhac I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1838).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120189>
29. *Xie L.S., Park S.S., Chmielewski M.J. et al.* // Angew. Chem. Int. 2020. V. 59. P. 19623.
30. *Gurol I., Ahsen V., Bekaroglu O.* // Dalton Trans. 1992. P. 2283.
31. *Cocu M., Bulhac I., Coropceanu E. et al.* // J. Mol. Struct. 2014. V. 1063. P. 274.
32. *Bourosh P.N., Coropceanu E.B., Rija A.P. et al.* // J. Mol. Struct. 2011. V. 998. P. 198.
33. *Rija A., Bulhac I., Coropceanu E. et al.* // Chem. J. Mold. 2011. V. 6. № 2. P. 73.  
[https://doi.org/10.19261/cjm.2011.06\(2\).16](https://doi.org/10.19261/cjm.2011.06(2).16)
34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. 64. № 1. P. 112.
35. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
36. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
37. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1965. 216 с.
38. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
39. *Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Десятник А.А. и др.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 10. С. 761 (*Bourosh P.N., Koropchanu E.B., Desyatnik A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 10. P. 751).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328409100078>
40. *Булхак И.И., Боурош П.Н., Шолмеер Д. и др.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 5. С. 358 (*Bulhac I.I., Bouroush P.N., Schollmeyer D. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 5. P. 352).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328409050078>
41. *Боурош П., Булхак И., Ковач О. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 255 (*Bourosh P., Bulhac I., Covaci O. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 507).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328418080018>
42. *Чобэника О., Боурош П., Лозан В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1114 (*Chiobenika O., Bouroush P., Lozan V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1050).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070060>
43. *Lopez C., Alvarez, Solans X., Font-Bardia M.* // Polyhedron. 1992. V. 11. P. 1637.
44. *Uchida A., Sasada Y., Ohashi Y.* // Acta Crystallogr. B. 1988. V. 44. P. 249.
45. *Uchida A., Ohashi Y., Sasada Y.* // Nature (London). 1986. V. 320. P. 51.
46. *Sekine A., Tatsuki H., Ohashi Y.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 536. P. 389.
47. *Ohashi Y., Tomotake Y., Uchida A., Sasada Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1196.
48. *Vithana C., Uekusa H., Sekine A., Ohashi Y.* // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 227.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

## СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С N,N'-ДИЗАМЕЩЕННЫМ 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2022 г. Е. А. Хакина<sup>1</sup>, Г. Л. Денисов<sup>1</sup>, И. А. Никовский<sup>1</sup>,  
А. В. Полежаев<sup>1,2</sup>, Ю. В. Нелюбина<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

При взаимодействии нового N,N'-дизамещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L) с  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получен комплекс кобальта(II)  $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I), охарактеризованный методами элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и рентгеновской дифракции (CIF file CCDC № 2121030). Согласно данным методов Эванса, спектроскопии ЯМР и анализа температурной зависимости спектров ЯМР, позволяющих определять спиновое состояние парамагнитных соединений в растворе, ион кобальта(II) в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии и не претерпевает температурно-индуцированного спинового перехода в диапазоне температур 235–345 К.

**Ключевые слова:** бис(пиразол-3-ил)пиридин, метод Эванса, комплекс кобальта(II), рентгеноструктурный анализ, спиновое состояние, спектроскопия ЯМР

**DOI:** 10.31857/S0132344X22060020

Некоторые комплексы переходных металлов с  $3d^4$ – $3d^7$  электронной конфигурацией [1] могут существовать в двух спиновых состояниях – низкоспиновом (НС) и высокоспиновом (ВС) – и переключаться между ними под действием внешних возмущений, таких как изменение температуры [2], давления [3], приложение магнитного поля [4] или другие физические воздействия [5]. Различия в магнитных, диэлектрических, оптических и других свойствах [6] таких соединений в разных спиновых состояниях лежат в основе их использования для создания устройств сверхплотного хранения информации [7, 8], молекулярных переключателей и других устройств [4]. Чаще всего способность к переключению между НС и ВС состояниями (так называемый спиновый переход) встречается у комплексов железа(II) и кобальта(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении азотсодержащих гетероциклических лигандов [1]. Одним из наиболее изученных классов подобных лигандов являются 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридины [9], что связано с простотой их химической модификации и синтетической доступностью [10]. Эти особенности, например, позволили обнаружить четкую зависимость между природой заместителей в различных положениях 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридина и температурой спинового перехода в соответствующих комплексах железа(II) [11].

Отсутствие аналогичной зависимости для изомерных лигандов – 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинов – обусловлено наличием в первом положении пиразолильного кольца NH-групп, способных образовывать водородные связи с молекулами растворителя и/или противоионами [12]. Появление таких водородных связей вблизи атомов азота, координированных к иону металла, непредсказуемым образом влияет на его спиновое состояние [13]. Однако до недавнего времени все попытки введения заместителей в это положение 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинов приводили к комплексам металлов, находящимся исключительно в ВС-состоянии [13], что не позволяло осуществлять молекулярный дизайн соединений со спиновыми переходами на основе данного класса N-гетероциклических лигандов по аналогии с изомерными 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридинами.

Недавно мы предложили такой дизайн N-заместителя – *орто*-замещенной арильной группы, который не только не препятствует протеканию спинового перехода в комплекссах железа(II) [14] и кобальта(II) [15], но и позволяет управлять его температурой введением заместителей в другие положения 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [16, 17].

В настоящей работе мы синтезировали новый представитель данного ряда  $N,N'$ -дизамещенных лигандов – 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин (L) – и комплекс кобальта(II) на его основе  $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I) (схема 1).

Спиновое состояние полученного комплекса изучено при помощи рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР, традиционно используемой для поиска новых соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом [13].

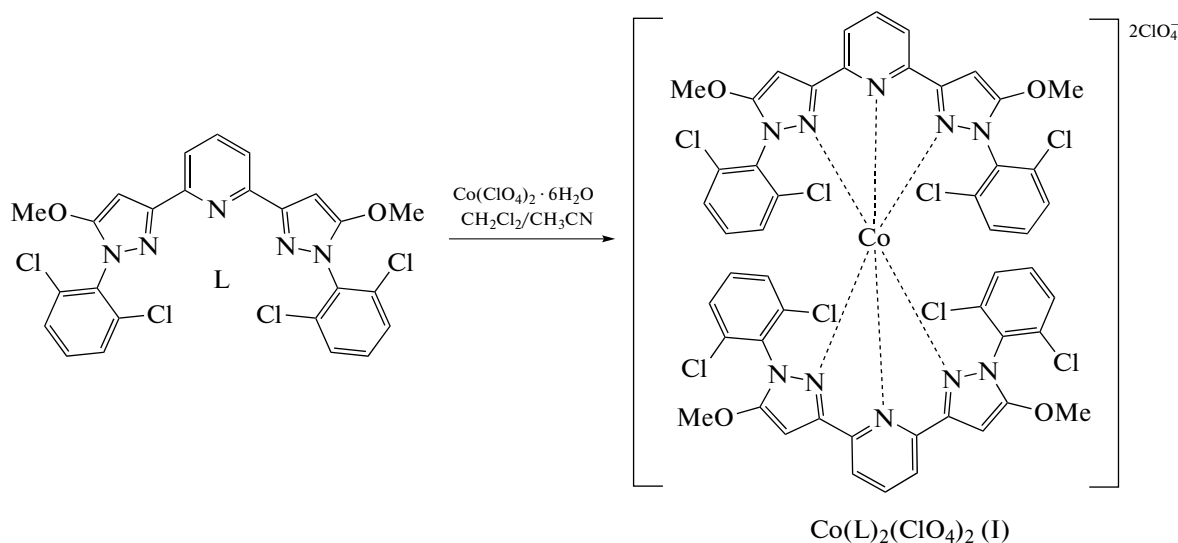


Схема 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда L и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Гексагидрат перхлората кобальта  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. 3,3'-(Пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-5-ол), используемый в качестве предшественника для синтеза лиганда L, получали по методике [14]. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

**Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L).** В колбе емкостью 50 мл растворяли 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-5-ол) (0.5 г, 0.937 ммоль) в 20 мл ДМФА и к раствору добавляли карбонат цезия (0.763 г, 2.343 ммоль) и диметилсульфат  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (186 мкл, 1.969 ммоль). Полученную суспензию перемешивали при 70°C в течение 8 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 70 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Полученный продукт

использовали без дополнительной очистки. Выход 448 мг (85%).

Найдено, %:	C 53.55;	H 3.09;	N 12.53.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}_4$			
вычислено, %:	C 53.50;	H 3.05;	N 12.48.

ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 3.97 (с., 6H, OMe), 6.59 (с., 2H, Pz-CH), 7.59 (т., 2H,  $3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, *n*-Ph), 7.70 (д., 4H,  $3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, *m*-Ph), 7.83 (с., 3H, *n*-Py + *m*-Py). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ; 101 МГц;  $\delta$ , м.д.): 59.97 (с., Me), 84.13 (с., 4-Pz), 118.80 (с., 3-Py), 129.49 (с., 4-Ph), 132.74 (с., 3-Ph), 133.25 (с., 2-Ph), 134.74 (с., 1-Ph), 137.89 (с., 4-Py), 151.47 (с., 3-Pz), 152.40 (с., 5-Pz), 157.32 (с., 2-Py). HR-MS (ESI+).  $m/z$ :  $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_2]^+$ , рассчитано 582.0029; найдено 582.0014.

**Синтез  $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I).** К раствору 0.0112 г (0.02 ммоль) лиганда L в смеси 0.3 мл хлористого метилена и 0.1 мл ацетонитрила добавляли раствор  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0037 г, 0.01 ммоль) в 0.1 мл ацетонитрила. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем хлористый метилен отгоняли с помощью ротационного испарителя. Остаток после отгонки выдерживали в течение 12 ч при температуре  $-18^\circ\text{C}$ . Образовавшийся кристаллический осадок отде-

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

Параметр	Значение
Брутто формула	$C_{50}H_{34}N_{10}O_{12}Cl_{10}Co$
<i>M</i>	1380.30
<i>T</i> , К	120
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	22.2478(14)
<i>b</i> , Å	24.8150(16)
<i>c</i> , Å	22.6356(16)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	149.147(2)
$\gamma$ , град	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6409(8)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.431
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	7.47
<i>F</i> (000)	2788
$2\theta_{max}$ , град	56
Число измеренных отражений	73821
Число независимых отражений	15457
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	11423
Количество уточняемых параметров	772
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0598
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1836
GOOF	1.036
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>	1.336/–1.664

ляли от жидкой фазы декантированием и высушивали на воздухе. Выход 11 мг (80%).

Масс-спектр (ESI), *m/z*: [Co(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, рассчитано 590.5, найдено 590.8; [Co(L)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>, рассчитано 1279.9, найдено 1279.9. ЯМР <sup>1</sup>H (ацетонитрил-*d*<sub>3</sub>; 300 МГц; 292 К;  $\delta$ , м.д.): –3.02 (уш.с., 2H, *n*-Py), 1.47 (уш.с., 8H, *m*-Ph), 2.06 (уш.с., 4H, *n*-Ph), 13.88 (уш.с., 12H, Me), 19.21 (уш.с., 4H, Pz), 56.66 (уш.с., 4H, *m*-Py).

**РСА** монокристаллов комплекса I, полученных методом медленного испарения растворителя (смеси ацетонитрила и хлористого метилена в соотношении 2 : 1 по объему) на воздухе, проведен на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [18] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [19] в анизотропном приближении по  $F_{hkl}^2$ . Положения атомов водорода рассчитаны геомет-

рически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (ацетонитрила) описаны в виде диффузного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [19]. Основные кристаллографические данные структуры I представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2121030; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Масс-спектрометрический анализ комплекса I выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Шимадзу, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с *m/z* в диапазоне 50–2000). Температуры линии десольватирования и нагревательного блока составляли 250 и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот



(99.5%), в качестве подвижной фазы – ацетонитрил (99.9+%, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 3 мкл (концентрация 0.2 мг/мл, растворитель – ацетонитрил).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали в ацетонитриле- $d_3$  и ДМСО- $d_6$  на спектрометрах Bruker Avance 300 и 400 с рабочими частотами для протонов 300.15 и 400 МГц соответственно. Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя ( $^1\text{H}$  – 1.94 м.д. для ацетонитрила- $d_3$ ,  $^1\text{H}$  – 2.5 и  $^{13}\text{C}$  39.52 м.д. для ДМСО- $d_6$ ) или сигнала 1% примеси  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $^1\text{H}$  – 0.0 м.д.). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра – 250 м.д., время регистрации – 0.2 с, длительность релаксационной задержки – 0.6 с, длительность импульса – 9.5 мкс, количество накоплений – 64. Полученные спады свободной индукции для повышения соотношения сигнал/шум обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в ацетонитриле- $d_3$  оценивали с помощью метода Эванса [20] в интервале температур 235–345 К с использованием ампулы для спектроскопии ЯМР с коаксиальной вставкой. Внутреннюю (контрольную) ампулу заполняли ацетонитрилом- $d_3$  с добавлением 1%

$\text{Me}_4\text{Si}$ , а внешнюю ампулу – раствором парамагнитного комплекса ( $5.1 \text{ мг/см}^3$ ) в ацетонитриле- $d_3$  с той же концентрацией  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Молярную магнитную восприимчивость рассчитывали по разнице между химическим сдвигом  $\text{Me}_4\text{Si}$  в чистом ацетонитриле- $d_3$  и его сдвигом в растворе комплекса ( $\Delta\delta$  в Гц) в ацетонитриле- $d_3$  с использованием следующего уравнения:

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f c} - \chi_M^{\text{dia}},$$

где  $M$  – молекулярная масса комплекса, г/моль;  $\nu_0$  – частота спектрометра, Гц;  $S_f$  – коэффициент формы магнита ( $4\pi/3$ );  $c$  – концентрация комплекса, г/см $^3$ ;  $\chi_M^{\text{dia}}$  – молярный диамагнитный вклад в парамагнитную восприимчивость, рассчитанный с использованием констант Паскаля [21]. Концентрацию  $c$  пересчитывали для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя  $\rho$ :  $c_T = m_s \rho / m_{\text{sol}}$ , где  $m_s \rho$  – масса комплекса,  $m_{\text{sol}}$  – масса раствора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L) (схема 1) исходный 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-5-ол), полученный по методике [14], вводили в реакцию метилирования диметилсульфатом в присутствии карбоната цезия (схема 2).



Схема 2.

В связи с низкой растворимостью лиганда L в чистом ацетонитриле в качестве растворителя для проведения последующей реакции с гексагидратом перхлората кобальта(II) использовали смесь хлористого метилена и ацетонитрила в объемном соотношении 3 : 2. В результате получили гомолептический комплекс  $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I) (схема 1), охарактеризованный при помощи масс-спектрометрии (рис. 1), спектроскопии ЯМР (рис. 2) и РСА монокристалла (рис. 3). Последний, в частности, позволил определить спиновое состояние иона кобальта(II), который оказался высокоспиновым при температуре 120 К. При этом расстояния  $\text{Co}-\text{N}$  с атомами азота двух бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов (КЧ 6)

(табл. 2) характерны для комплексов кобальта(II) в ВС-состоянии ( $2.0-2.2 \text{ \AA}$  [1]).

Согласно данным РСА, координационное окружение иона кобальта(II) в комплексе I близко к октаэдрическому (рис. 4). Так, значения угла  $\theta$  между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов и угла  $\text{N}(\text{Py})\text{CoN}(\text{Py})$ , равные  $90^\circ$  и  $180^\circ$  в случае идеального октаэдра, составляют  $89.39(3)^\circ$  и  $178.56(11)^\circ$ . Более точно форму координационного полиэдра  $\text{CoN}_6$  характеризуют так называемые “меры симметрии” [22], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (ОС-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим много-

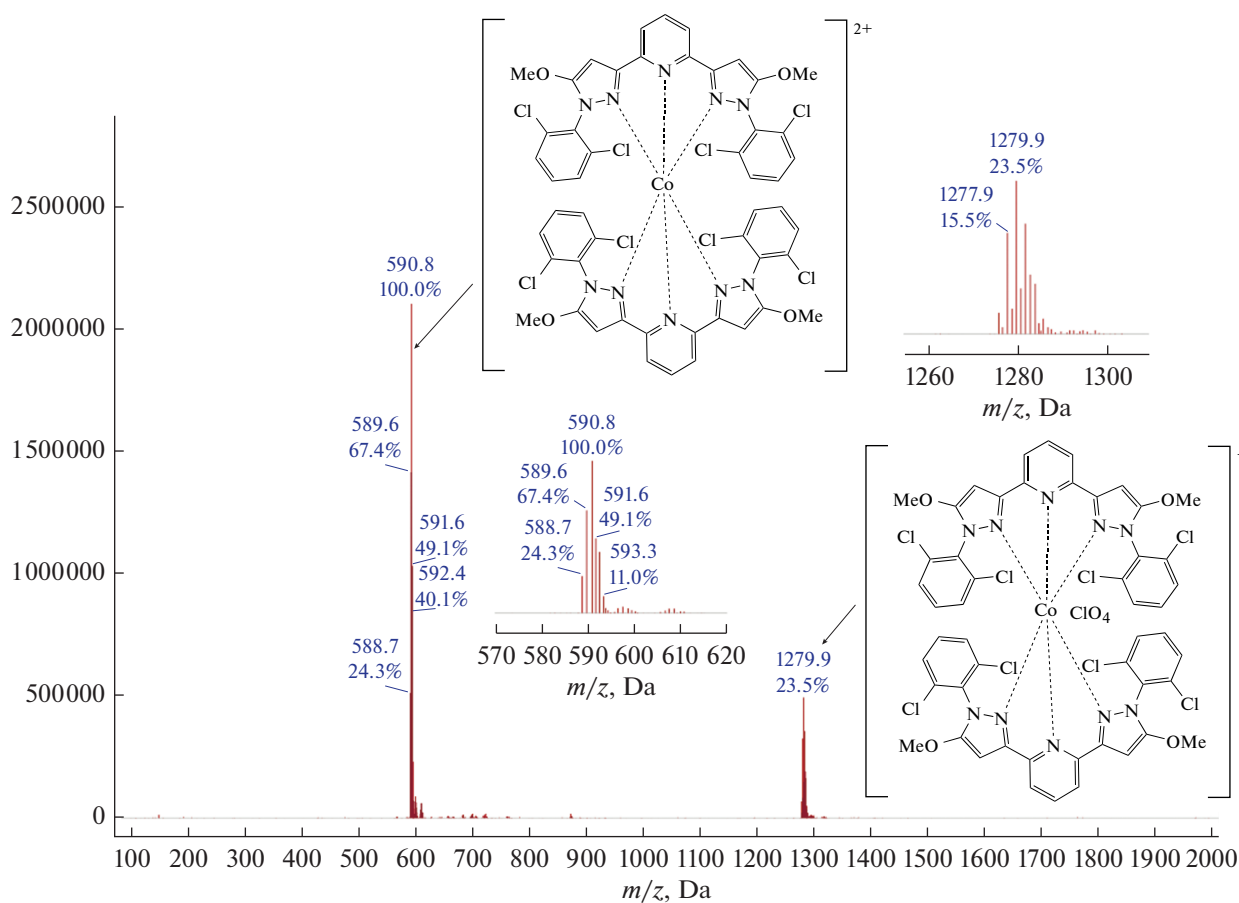


Рис. 1. Масс-спектр комплекса I с ионизацией электрораспылением (ESI, положительные ионы).

гранником. В комплексе I величина октаэдрической “меры симметрии”  $S(\text{OC-6})$ , оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Sharc 2.1 [22], составляет 3.325 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение от еще одного идеального полиэдра с шестью вершинами — тригональной призмы (TP-6), традиционно встречающейся у ВС-комплексов железа(II) с N-гетероцикличе-

скими лигандами [23] — принимает заметно более высокое значение 11.244 (табл. 2).

Незначительное отклонение формы координационного полиэдра иона кобальта(II) в комплексе I от идеального октаэдра, в первую очередь, вызвано “жесткостью” бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [24]. Например, аналогичные значения “мер симметрии” ранее наблюдались для ВС-комплексов кобальта(II) с другими бис(пиразол-3-ил)пиридинами [25, 26]. Образованию подобной

Таблица 2. Основные геометрические параметры для комплекса I по данным PCA при 120 K\*

Параметр	I
Co–N(Py), Å	2.025(3)/2.030(3)
Co–N(Pz), Å	2.107(3)–2.131(3)
$\theta$ , град	89.39(3)
N(Py)CoN(Py), град	178.56(11)
S(TP-6)	11.244
S(OC-6)	3.325

\*  $\theta$  — двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов. S(TP-6) и S(OC-6) — отклонения формы полиэдра  $\text{CoN}_6$  от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

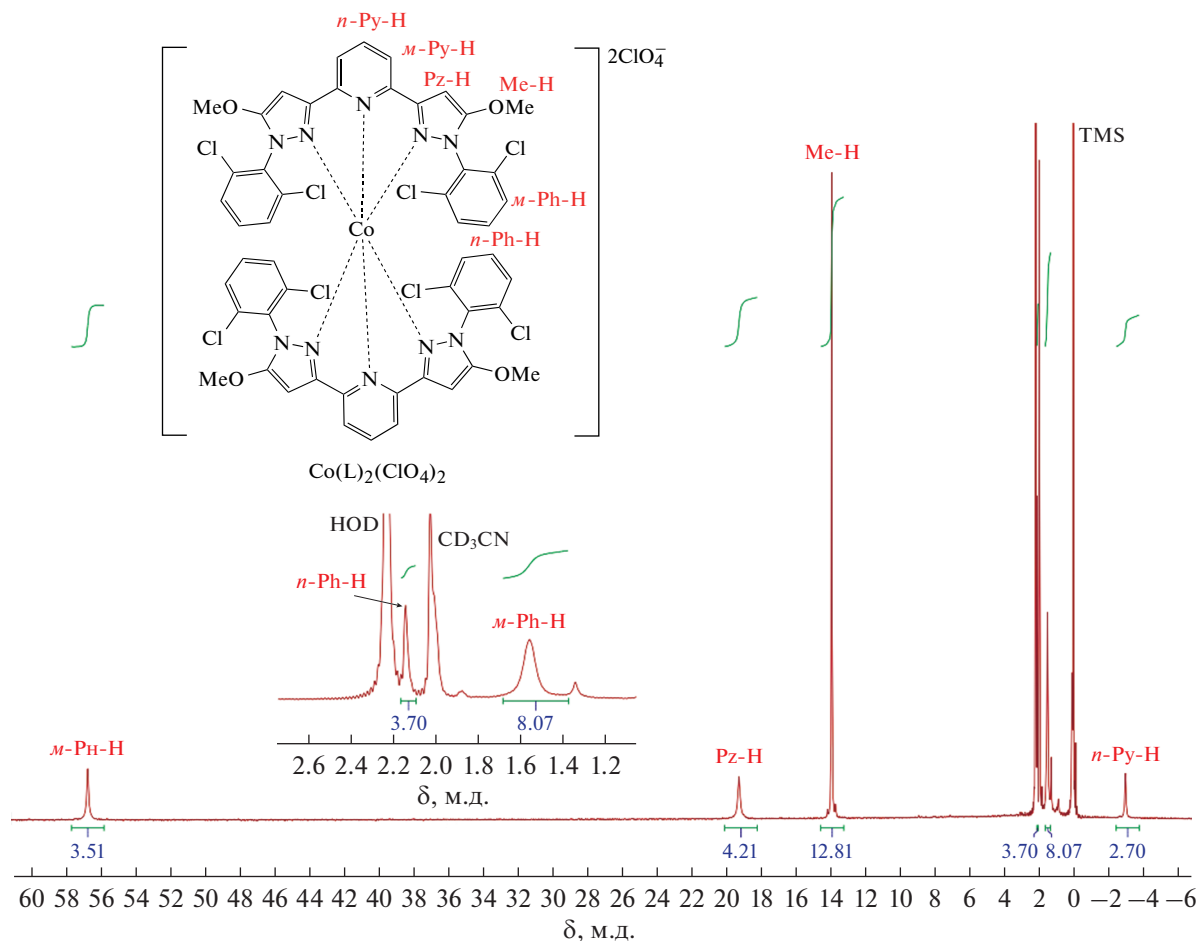


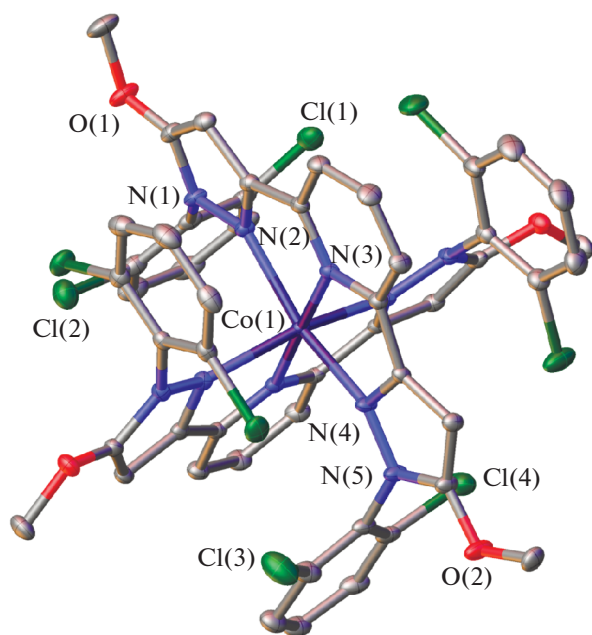
Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I в растворе ацетонитрила- $\text{d}_3$  при комнатной температуре.

жесткой структуры способствуют внутримолекулярные стеклинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами пиридина и N-арильных заместителей с углом между ними в  $2.68(13)^\circ$ – $5.17(12)^\circ$  и расстоянием между их центроидами в  $3.641(2)$ – $3.725(2)$  Å. Кроме того, атомы хлора в орто-положениях указанных заместителей попарно участвуют в образовании внутримолекулярных галогенных связей ( $\text{Cl}\dots\text{Cl}$   $3.1912(17)$ – $3.2865(15)$  Å,  $\text{ClCl}$   $133.18(14)^\circ$ – $140.47(13)^\circ$ ) [27].

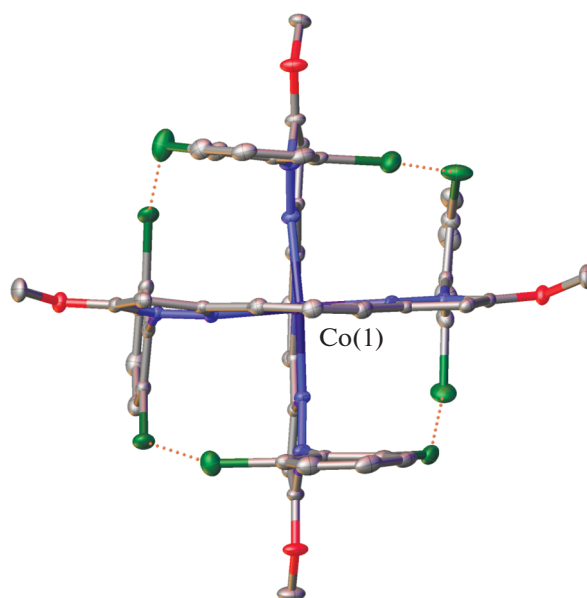
Атомы хлора Cl(2A) и Cl(4A) также образуют межмолекулярную галогенную связь ( $\text{Cl}\dots\text{Cl}$   $3.3460(13)$  Å,  $\text{ClCl}$   $153.27(13)^\circ$ ), объединяющую катионы  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$  в бесконечные цепочки вдоль диагонали кристаллографической плоскости *ac* (рис. 5). Эти цепочки связаны между собой в плотный трехмерный каркас более слабыми взаимодействиями, включая галогенные связи  $\text{Cl}(1)\dots\text{Cl}(1\text{A})$  и  $\text{Cl}(4)\dots\text{Cl}(3\text{A})$  ( $\text{Cl}\dots\text{Cl}$   $3.5236(14)$ ,  $4.756(2)$  Å,  $\text{ClCl}$   $159.71(12)^\circ$ ,  $168.51(14)^\circ$ ) и контакты  $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{Cl}$  ( $\text{C}\dots\text{Cl}$   $3.676(4)$  Å,  $\text{CHCl}$   $145.0(2)^\circ$ ) между соседними катионами  $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$ , а также  $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{O}$  контакты с

окружающими их перхлорат-анионами ( $\text{C}\dots\text{O}$   $3.189(10)$ – $3.432(3)$  Å,  $\text{CHO}$   $133.4(3)^\circ$ – $165.2(3)^\circ$ ).

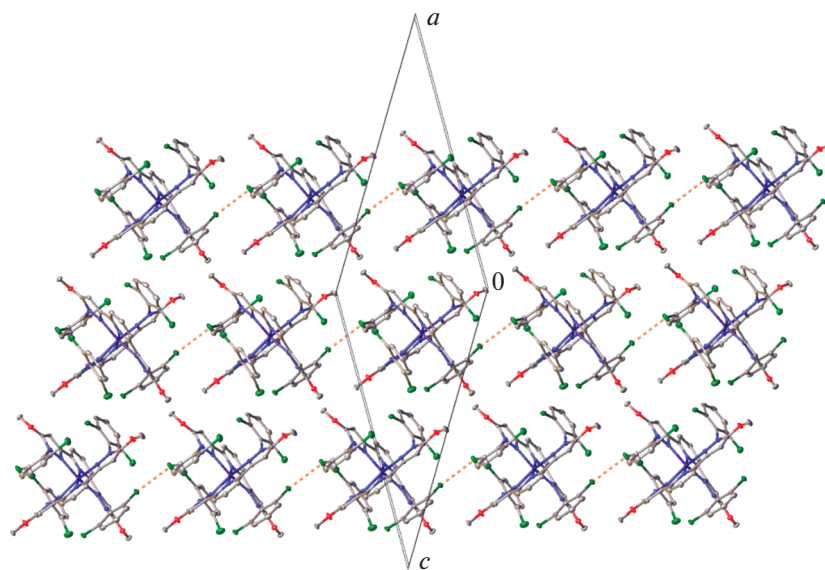
Таким образом, ион кобальта(II) в комплексе I находится в ВС-состоянии в кристалле при 120 К, как однозначно следует из данных его РСА при этой температуре. Поскольку эффекты кристаллической упаковки в виде описанных выше межмолекулярных взаимодействий могут в некоторых случаях приводить к отсутствию спинового перехода [23, 28], спиновое состояние данного комплекса было исследовано в растворе при помощи традиционно используемого для этих целей метода Эванса спектроскопии ЯМР [13]. Для проведения такого эксперимента в ампулу для спектроскопии ЯМР, содержащую раствор парамагнитного комплекса и стандартного соединения (например, тетраметилсилана (ТМС)) в известной концентрации, помещают специальную коаксиальную вставку, содержащую раствор ТМС в том же растворителе. Разница в значениях химического сдвига ТМС в спектре ЯМР, зарегистрированном от этих двух растворов одновременно, позволяет рассчитать магнитную воспри-



**Рис. 3.** Общий вид комплекса I. Здесь и далее перхлорат-анионы и атомы водорода не показаны, остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 30\%$ ). Нумерация приведена только для иона металла и избранных гетероатомов.



**Рис. 4.** Проекция комплекса I в перпендикулярном направлении, иллюстрирующая близкую к октаэдрической форму координационного полиэдра иона кобальта(II). Штрих-пунктиром обозначены внутримолекулярные галогенные связи.



**Рис. 5.** Фрагмент кристаллической упаковки для комплекса I, иллюстрирующий образование в кристалле бесконечных цепочек за счет галогенных связей (обозначены штрих-пунктиром).

имчивость раствора исследуемого парамагнитного соединения. Тем самым можно однозначно установить спиновое состояние иона металла и его возможное изменение с температурой при регистрации спектров при разных температурах.

Для раствора комплекса I в ацетонитриле- $d_3$  рассчитанное таким образом значение  $\chi T$  (рис. 6) лишь незначительно отклоняется от величины  $2.7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ , соответствующей иону кобальта(II) в ВС-состоянии ( $S = 3/2$ ) во всем исследо-

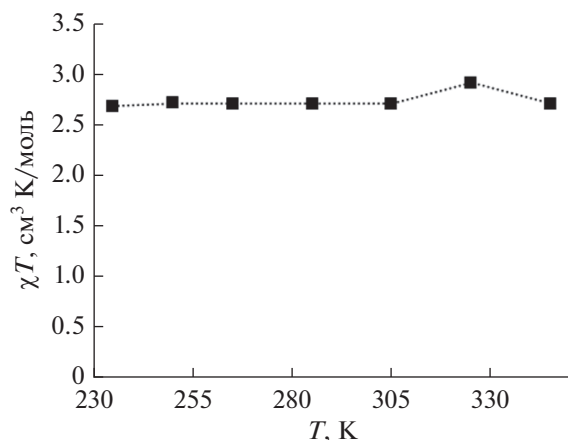


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе ацетонитрила- $d_3$  по данным спектроскопии ЯМР (метода Эванса).

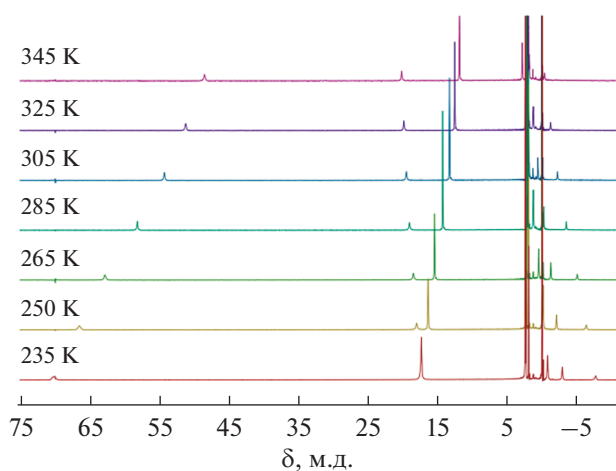


Рис. 7. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , зарегистрированные при различных температурах для раствора комплекса I в ацетонитриле- $d_3$ .

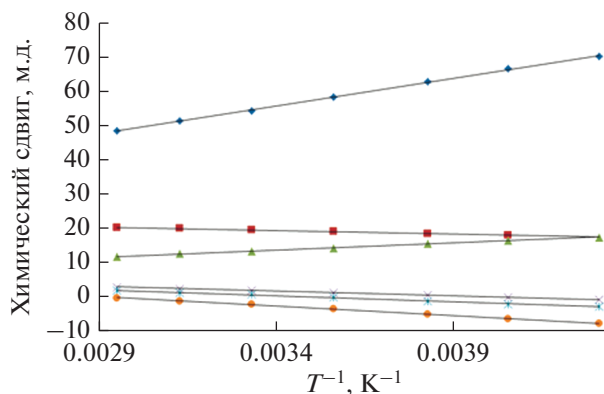


Рис. 8. Зависимость химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I от обратной температуры.

ванном диапазоне температур 235–345 К, доступных для выбранного растворителя.

Данные о ВС-состоянии иона кобальта(II) в комплексе I, полученные с помощью метода Эванса, дополнительно подтверждаются линейным характером зависимости химических сдвигов сигналов комплекса в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (зарегистрированных при разных температурах) от обратной температуры (рис. 7, 8). Так, наблюдаемое значение химических сдвигов  $\delta_{\text{H}}$  ядер в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  для соединений, которые могут существовать в двух спиновых состояниях, является средневзвешенным значением сдвигов этих же ядер для чистых НС- и ВС-состояний ( $\eta_{\text{НС}}$  и  $\eta_{\text{ВС}}$  — заселенности состояний):

$$\delta_{\text{H}} = \eta_{\text{НС}} \delta_{\text{НС}} + \eta_{\text{ВС}} \delta_{\text{ВС}}$$

Для комплекса кобальта(II) с парамагнитным НС-состоянием наблюдаемый химический сдвиг ( $\delta_{\text{H}}$ ) каждого ядра можно представить в виде суммы диамагнитного ( $\delta_{\text{диа}}$ ) и парамагнитного ( $\delta_{\text{пар}}$ ) вкладов [15]:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}} &= \eta_{\text{НС}} (\delta_{\text{диа}}^{\text{НС}} + \delta_{\text{пар}}^{\text{НС}}) + \eta_{\text{ВС}} (\delta_{\text{диа}}^{\text{ВС}} + \delta_{\text{пар}}^{\text{ВС}}) \approx \\ &\approx \delta_{\text{диа}} + \eta_{\text{НС}} \delta_{\text{пар}}^{\text{НС}} + \delta_{\text{пар}}^{\text{ВС}} (1 - \eta_{\text{ВС}}) = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{пар}} \end{aligned}$$

Диамагнитный вклад  $\delta_{\text{диа}}$ , который одинаков для НС- и ВС-состояний, приблизительно равен химическому сдвигу соответствующего ядра в свободном лиганде.

Для парамагнитных комплексов металлов, не претерпевающих температурно-индуцированный спиновый переход, парамагнитный химический сдвиг линейно зависит от обратной температуры (закон Кюри):  $\delta_{\text{пар}}^{\text{ВС}} = A + BT^{-1}$ . Напротив, спиновый переход приводит к заметным отклонениям химических сдвигов некоторых ядер от линейной зависимости [15]. Из полученных нами данных видно, что подобные отклонения не наблюдаются в случае комплекса I, что подтверждает отсутствие у него спинового перехода во всем исследованном диапазоне температур.

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый комплекс кобальта(II) с N,N'-дизамещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином. Согласно результатам проведенного для него низкотемпературного рентгенодифракционного исследования (в первую очередь, длинам связей Co–N), ион кобальта(II) в указанном комплексе находится в ВС-состоянии даже при 120 К. Он также не претерпевает температурно-индуцируемого спинового перехода в растворе ацетонитрила в диапазоне температур 235–345 К, что подтверждается данными традиционно используемого для этой цели метода Эванса [13] и анализа температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР [15]. Однако можно предположить, что замена иона

кобальта(II) на ион железа(II), который в окружении 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов с аналогичными N-арильными заместителями может менять свое спиновое состояние под действием температуры [14], позволит получить такой комплекс с температурно-индуцированным спиновым переходом.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01456).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester (UK): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
2. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 23. P. 2819.
3. Gütlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 17. P. 1811.
4. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
5. Unruh D., Homenya P., Kumar M. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 36. P. 14008.
6. Kahn O., Kröber J., Jay C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 718.
7. Ferrando-Soria J., Vallejo J., Castellano M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 17.
8. Villalva J., Develioglu A., Montenegro-Pohlhammer N. et al. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1578.
9. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
10. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
11. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
12. Halcrow M.A. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 4119.
13. Halcrow M.A. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
14. Nikovskiy I., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
15. Pankratova Y., Aleshin D., Nikovskiy I. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 11. P. 7700.
16. Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al. // Crystals. 2021. V. 11. № 8. P. 922.
17. Melnikova E.K., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 9. P. 793.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
20. Evans D.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 2003.
21. Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
22. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
23. Kershaw Cook L., Mohammed R., Sherborne G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289. P. 2.
24. Alvarez S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 22. P. 6795.
25. Pavlov A.A., Belov A.S., Savkina S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 489. <https://doi.org/10.1134/S1070328418080067>
26. Pavlov A.A., Nikovskii I.A., Polezhaev A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 402. <https://doi.org/10.1134/S1070328419060046>
27. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
28. Craig G.A., Costa J.S., Roubeau O. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 37. P. 11703.

УДК 545.96;547.778.3

## ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС РУТЕНИЯ С 3,3',5,5'-ТЕТРАМЕТИЛ-1,1'-БИФЕНИЛ-4,4'-БИПИРАЗОЛОМ И 2,2'-ДИКАРБОКСИБИПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. М. А. Лаврова<sup>1, \*</sup>, А. М. Лунев<sup>1</sup>, В. Е. Гончаренко<sup>1, 2</sup>,  
И. В. Тайдаков<sup>2</sup>, В. Д. Долженко<sup>1</sup>, Ю. А. Белоусов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

\*e-mail: mariia.lavrova@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Новый комплекс  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]\text{PF}_6$  (I) получен последовательным взаимодействием  $[\text{Ru}-p\text{-суперне}]_2\text{Cl}_4$  с 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразолом (L) и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином в среде метанол–хлороформ. Состав комплекса I подтвержден методами ЯМР и элементным анализом, изучены оптические и люминесцентные свойства комплекса. Лиганд L впервые охарактеризован методом PCA (CIF file CCDC № 2118676). Для интерпретации спектров поглощения и испускания проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Комплекс I перспективен для применения в качестве фотосенсибилизатора.

**Ключевые слова:** циклометаллирование, рутений, ячейки Гретцеля, бипиразол

**DOI:** 10.31857/S0132344X22060032

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) рутения(II) находят применение в качестве противораковых препаратов [1], в материалах для фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  [2], восстановления [3] и окисления [4] воды, а также в качестве красителей [5, 6] в ячейках Гретцеля (DSSC).

В состав комплексов для DSSC должны входить “якорный” лиганд с кислотными группами, способными ковалентно связываться с поверхностью диоксида титана, используемого в фотоанодах ячеек Гретцеля, и “донорный” лиганд, отвечающий за эффективное поглощение солнечного света [5, 6]. Наиболее изученными комплексами для DSSC являются тиоцианатные комплексы рутения(II) [7]. В их состав входят монодентатные лиганды, что приводит к лабильности комплексов. Для повышения термодинамической и кинетической стабильности комплексов предложено вводить в них вместо монодентатных лигандов бидентатный циклометаллированный лиганд, что приводит к образованию ковалентной связи металл–углерод [8]. Однако при использовании комплексов с циклометаллированным фрагментом уменьшается эффективность работы солнечных элементов по сравнению с элементами на основе тиоцианатных комплексов.

Ранее мы исследовали комплексы рутения(II) на основе 2-арилбензимидазолов. С помощью модификации арильного фрагмента различными донорными и акцепторными заместителями мы исследовали влияние природы заместителя на фотофизические и электрохимические свойства комплексов, а также на эффективность их работы в ячейке [9].

Фенилпиразольные лиганды схожи с бензимидазольными, однако гораздо хуже исследованы [10–19]. ЦМК рутения на основе производных 1-фенил- и 3-фенил-пиразолов были исследованы в качестве противоопухолевых препаратов [13, 16, 17], катализаторов C–C алкилирования [10], циклотримеризации [14] и восстановления кетон [12], фотокатализаторов восстановления муравьиной кислоты [11].

С высокими выходами 1-фенилпиразолы получают конденсацией  $\beta$ -дикетон с фенилгидразином [20, 21]. Вариации заместителей возможны как при введении заместителя в исходный дикетон [21, 22], так и в исходный гидразин [23]. Несмотря на синтетическую доступность [24], среди бипиразольных лигандов хорошо исследованы только незамещенные бипиразолы, тогда как для N-фенилзамещенных бипиразолов комплексы не по-

лучены за более чем 40 лет с публикации методики синтеза лиганда [25].

Лиганд 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразол (**L**) потенциально может образовывать как моноядерные, так и биядерные комплексы благодаря наличию двух координационных сайтов. Моноядерные комплексы с данным лигандом должны эффективно поглощать солнечное излучение ввиду наличия большого числа электрон-донорных групп. К недостаткам моноядерных комплексов металлов можно отнести возможность обратного переноса электрона из зоны проводимости  $\text{TiO}_2$ , а также локализация процессов переноса электрона и восстановления.

Использование биядерных комплексов в DSSC позволяет пространственно разделить эти процессы, что снизит нежелательные переходы [25]. В биядерных комплексах возможен перенос электрона, причем это осуществляется под действием длинноволнового света с высокими коэффициентами экстинкции. Этот процесс будет конкурировать с обратным переносом, снижая его влияние. Кроме того, восстановление будет происходить на атоме металла, расположенном на большем расстоянии от поверхности  $\text{TiO}_2$ , что препятствует рекомбинации заряда [25].

Цель настоящей работы – синтез и исследование фотофизических свойств ЦМК комплекса рутения(II) на основе лигандов **L** и **Dmdcbp**.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе коммерчески доступные реагенты и растворители:  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ ,  $\text{I}_2$  (х. ч.),  $\text{KPF}_6$  (х. ч.),  $\text{NaOH}$  (ос. ч.), ацетилацетон, фенилгидразин, диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (**Dmdcbp**).

ЭСП измеряли в  $\text{CH}_3\text{CN}$  с помощью прибора СФ-2000 в кварцевых кюветах длиной 1 см (в диапазоне 400–900 нм). Спектры фотолюминесценции (**ФЛ**) растворов измеряли с помощью люминесцентного спектрометра Shimadzu RF-1501. Измерения проводили в кварцевых кюветах диаметром 1 см при комнатной температуре. Спектры ЯМР регистрировали при 25°C на приборе Bruker Avance 400, химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов растворителя. Масс-спектры высокого разрешения (**HRMS**) регистрировали на приборе Bruker maXis Q-TOF (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany).

**Синтез ацетилацетоната натрия (NaAcac).** 3.7 г  $\text{NaOH}$  растворяли в 5 мл воды и добавляли 18 мл этанола и полученный раствор добавляли (скорость 1 мл/мин) к 9.16 г ацетилацетона при перемешивании в конической колбе на 100 мл. Образовался желтоватый осадок, который охлаждали, затем отфильтровывали при пониженном давлением на

стеклянном фильтре и промывали малым количеством ледяного метанола. Выход 11.67 г  $\text{Na}(\text{Acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (81%).

**Синтез 3,4-диацетилгексан-2,5-диона** [26]. Раствор 9.14 г иода в 40 мл ДМФА добавляли (скорость 3 мл/мин) к раствору 11.67 г  $\text{Na}(\text{Acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 58 мл ДМФА при интенсивном перемешивании. Полученный красно-коричневый раствор вылили в 400 мл ледяной воды, смесь перемешивали в течение 15 мин, выпавший белый осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали водой. Выход 4.66 г (65%).

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 2.01 (с., 12 H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 23 (с.), 108 (с.), 192 (с.).

**Синтез 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразола (**L**)** [27]. Раствор 1.26 г ( $\rho = 1.01$  г/мл – 1.15 мл) фенилгидразина и 1.15 г диацетилацетона в 11.5 мл этанола кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. При кипячении раствор стал прозрачным и оранжевым. Раствор упаривали досуха, сухой остаток перекристаллизовывали из циклогексана, при охлаждении выпадали бесцветные кристаллы. Полученный осадок промывали 1 мл циклогексана и высушивали. Выход 1.85 г (93%).

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 2.21 (с., 6 H), 2.21 (с., 6 H), 7.33–7.39 (м, 2 H), 7.45–7.55 (м., 8 H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 11 (с.), 12 (с.), 112 (с.), 124 (с.), 127 (с.), 129 (с.), 137 (с.), 139 (с.), 148 (с.).

**Синтез  $[\text{RuL}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ .** В пробирку с плотно закручивающейся пробкой помешали 0.165 г (0.48 ммоль) **L**, 0.0094 г (0.24 ммоль)  $\text{NaOH}$  и 0.089 г (0.48 ммоль)  $\text{KPF}_6$ , смесь растворяли в 5 мл предварительно аргонированного ацетонитрила при нагревании и пропускании аргона. 0.0735 г (0.12 ммоль)  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$  растворяли в 2 мл хлористого метилена и полученный раствор добавляли к реакционной смеси. Образовался темно-красный раствор. Пробирку термостатировали 72 ч при 45°C. Полученный темно-коричневый раствор упаривали досуха и остаток растворяли в метиле. Провели очистку колоночной хроматографией (силикагель, элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--CH}_3\text{CN}$  (10 : 1)). Собрали желтую фракцию. Осадок высаливали гексаном и упаривали досуха. Выход 0.15 г (83% в расчете на  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})_2\text{Cl}_2]_2$ ).

**Синтез  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]\text{PF}_6$  (**I**).** 0.15 г (0.2 ммоль)  $[\text{RuL}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  и 0.109 г (0.4 ммоль) **Dmdcbp** в смеси 5 мл  $\text{MeOH}$  и 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в темноте в течение 24 ч. Образовавшийся черный раствор упаривали досуха. Полученное вещество очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--CH}_3\text{CN}$  (85 : 1)). Для хорошего разде-



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

Параметр	Структура
Брутто-формула	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>
<i>M</i>	342.43
Температура съемки, К	293(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , Å	10.258(2)
<i>b</i> , Å	7.8910(16)
<i>c</i> , Å	11.334(2)
β, град	99.02(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	906.1(3)
<i>Z</i>	2
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.255
μ(MoK <sub>α</sub> ), мм <sup>-1</sup>	0.076
<i>F</i> (000)	364
θ <sub>мин</sub> –θ <sub>макс</sub> , град	2.491–29.999
Всего отражений	6872
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5087 (0.0253)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4568
Число параметров	240
<i>R</i> -факторы (по отражениям с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0500, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1118
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0580, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1151
GOOF	1.058
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> , e/Å <sup>3</sup>	0.342/–0.336

ления элюирование проводили медленно. Собирали окрашенную фракцию. Далее проводили перекристаллизацию: вещество растворяли в 10 мл смеси метилен–гексан (3 : 2 по объему) и оставляли в холодильнике на 24 ч. Из раствора выпадали черные кристаллы, которые отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали гексаном и высушивали в вакууме. Выход 0.206 г (91%).

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 1.96 (с., 3 H), 2.18 (м, 6 H), 2.65 (с., 3 H), 4.03 (м., 12 H), 6.80 (т., *J* = 6.85 Гц, 1 H) 7.00 (уш.с., 1 H) 7.37–7.50 (м., 5 H), 7.56–7.60 (м., 1 H), 7.71–7.75 (м., 1 H), 7.75–7.91 (м., 3 H), 7.95–7.99 (м., 1 H), 8.03–8.10 (м., 1 H), 8.26 (д., *J* = 7.89 Гц, 1 H), 8.28–8.38 (м., 1 H), 8.78 (т., *J* = 10.12 Гц, 2 H), 8.89–8.97 (м., 2 H). HRMS, *m/z*: найдено 987.2393, рассчитано для C<sub>50</sub>H<sub>45</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ru<sup>+</sup> 987.2412, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

РСА монокристалла L проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest с детектором Photon III (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, ω-сканирование)

при температуре 293(2) К. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным анизотропным МНК по *F*<sup>2</sup> с использованием программных пакетов SHELXTL и Olex2 [28–30]. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели наездника. Лиганд L кристаллизуется в хиральной пространственной группе, однако абсолютная конфигурация структуры не была определена из-за слабого аномального рассеяния рентгеновских лучей, вызванного отсутствием в структуре тяжелых атомов. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1.

Координаты атомов, длины связей, валентные углы и параметры теплового смещения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2118676; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантово-химические расчеты проводили в программном пакете FireFly [31] с использовани-

ем функционала V3LYP. Для атома рутения использовали базис Stuttgart RSC 1997 с псевдопотенциалом. Для всех остальных атомов (C, N, H и O) использовали базисный набор 6-311G(d,p). Эта комбинация базисных наборов и функционала дает хорошую корреляцию с экспериментом [32]. Начальные координаты молекулы лиганда L основаны на его кристаллической структуре, а расположение молекул диметилового эфира дикарбоксибипиридина взяты из структуры комплекса с другим C<sup>N</sup>-донорным лигандом [9]. Для оценки длины волны испускания оптимизирована геометрия триплетного состояния, а также рассчитана энергия синглетного состояния в данной геометрии. Затем оптимизирована геометрия синглетного состояния для проведения одноточечного расчета TD-DFT, чтобы получить энергии возбуждения для моделирования спектра поглощения комплекса. Для оптимальных геометрий рассчитаны частоты колебаний, мнимых частот не обнаружено (малые мнимые частоты до  $-10 \text{ см}^{-1}$ , вызванные неточностями в сетке инте-

грирования, игнорировали). Визуализацию выполняли с помощью программы ChemCraft v. 1.8.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура лиганда представлена на рис. 1. Кристаллы получены охлаждением раствора лиганда в горячем ДМСО, однако они не содержат в своем составе молекул растворителя. Примечательно, что в полученной структуре все ароматические фрагменты лежат в разных плоскостях, а значит, не сопряжены друг с другом. Значения торсионных углов между плоскостями пиразольного фрагмента и фенильного заместителя составляют: N(1)–N(2)–C(6)–C(5)  $128.5(2)^\circ$  и N(4)–N(3)–C(17)–C(18)  $142.1(2)^\circ$ , а между пиразольными фрагментами – C(10)–C(9)–C(12)–C(15)  $48.8(4)^\circ$ . При рассмотрении упаковки молекул в ячейке не обнаруживается каких-либо  $\pi$ -стекинг-взаимодействий.

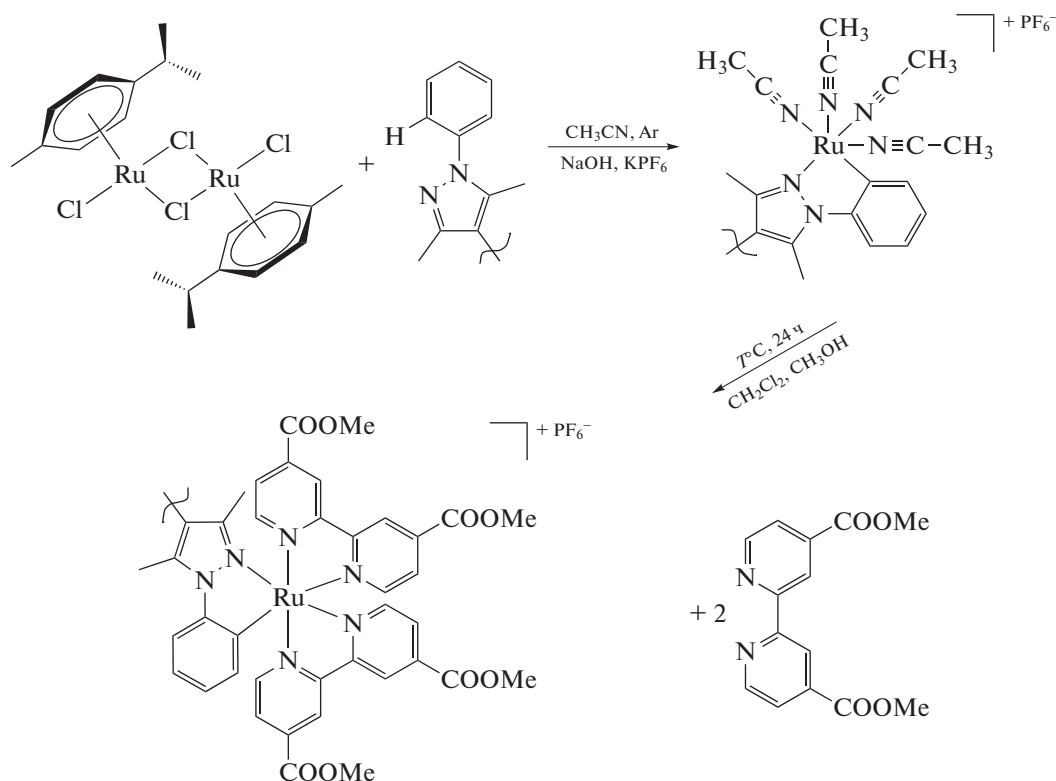


Схема 1.

Синтез комплекса  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]\text{PF}_6$  (I) протекает в две стадии (схема 1). На первой стадии проводили циклометаллирование, на второй вводили диметилловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (Dmdcbp). В результате первой стадии образуется продукт, который легко окисляется на

воздухе, поэтому его использовали во второй стадии без промежуточной характеристики. По данным литературы [5], образуется комплекс с четырьмя молекулами ацетонитрила, поэтому мы предполагаем аналогичный состав.

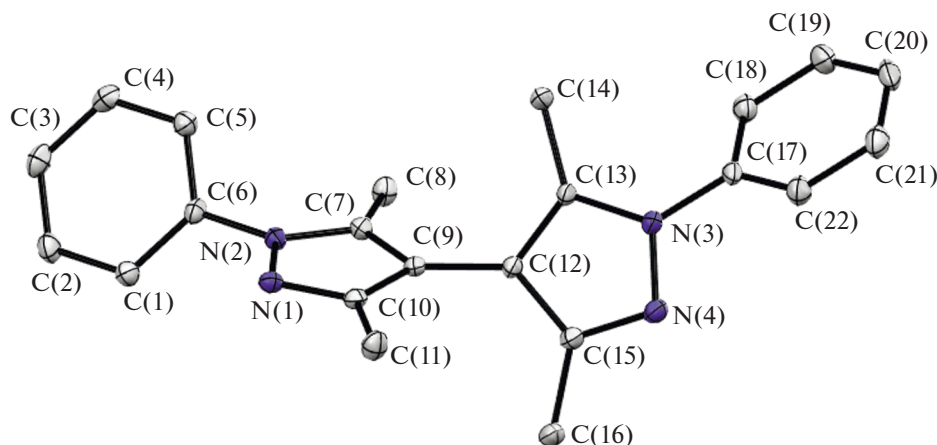


Рис. 1. Молекулярная структура L. Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды представлены с вероятностью 50%.

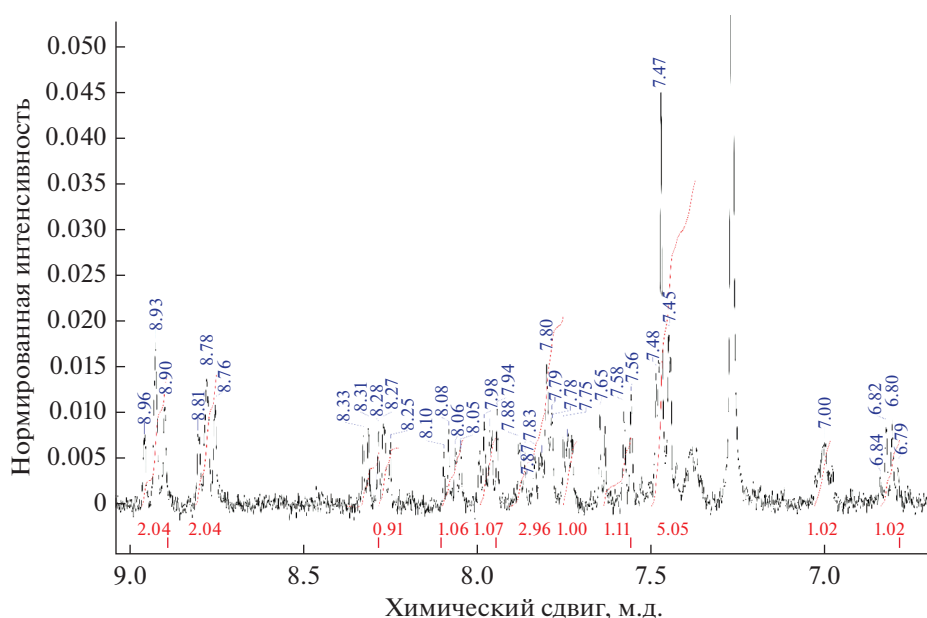


Рис. 2. Ароматическая часть спектра ЯМР комплекса I.

Полученный на второй стадии синтеза комплекс I моноядерный, т.е. бипиразольный лиганд координирован к металлу только одной своей половиной, что подтверждается количеством и соотношением сигналов в его спектре ЯМР. Сигналы в области 6.5–7.0 м.д. указывают на наличие ковалентной связи рутений–углерод (рис. 2). Наиболее интенсивный сигнал в масс-спектре отвечает катиону  $[\text{RuL}(\text{Dmdbcpr})_2]^+$ , что подтверждается данными изотопного распределения (рис. 3).

Для комплекса I определены молярные коэффициенты поглощения. Полученный спектр разложили на гауссовы составляющие с помощью

МНК (рис. 4). Согласно данным расчетов TDDFT (Time-dependent density functional theory, времязависимая теория функционала электронной плотности), электронные переходы в видимой области соответствуют переходам MLCT (metal-to-ligand charge-transfer, перенос заряда с металла на лиганд).

Комплекс эффективно поглощает в видимой области – длинноволновая полоса с максимумом поглощения 735 нм, характеризуется достаточно высоким значением экстинкции ( $\epsilon = 1800 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), что превышает значение в данной области для классических красителей N3 и black dye [5].

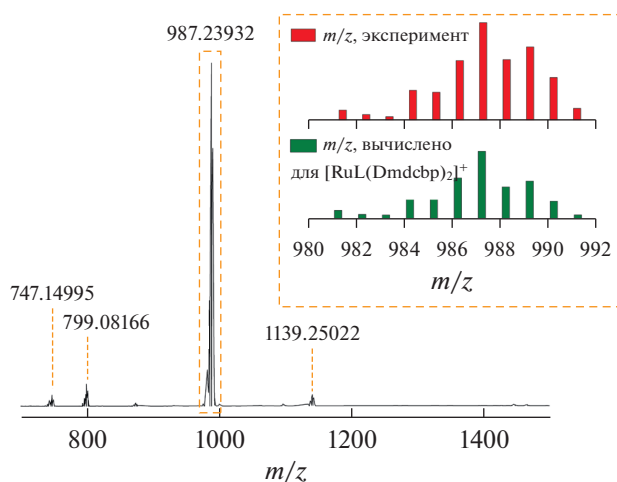


Рис. 3. HRMS-спектр комплекса I. Во врезке увеличенный фрагмент, отвечающий пику при  $m/z = 987.23932$  и расчетные данные для катиона  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]^+$ .

Спектры ФЛ комплекса I измеряли для разбавленного раствора в ацетонитриле (рис. 5). Из положения полосы испускания оценили энергию возбужденного состояния, она составляет  $11\,500\text{ см}^{-1}$ .

Электронное строение комплекса изучали с помощью метода DFT. Основной вклад в верхние занятые орбитали комплекса (ВЗМО) вносят  $d$ -орбитали металла и  $\pi$ -орбитали  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -донорного лиганда (табл. 2). В рассмотренном комплексе симметричный лиганд L, способный выполнять мостиковую функцию, координирован только через один координационный сайт. Интересно, что орбиталь H локализована на лиганде L, а орбита-

ли (H-1, H-2, H-3) на металле (рис. 6). Низколежащие свободные орбитали (НСМО) локализованы на дикарбоксибипиридиновых лигандах с участием  $d$ -орбиталей металла.

Для моделирования ЭСП методом TDDFT рассчитаны характеристики 25 возбужденных состояний. На рис. 3 во врезке представлены положения, интенсивности переходов и огибающая при фиксированной ширине линия поглощения отдельных переходов.

Длину волны испускания ( $\lambda_{0-0}$ ), оценивали по разности энергии триплетного и синглетного состояния для оптимизированной геометрии в три-

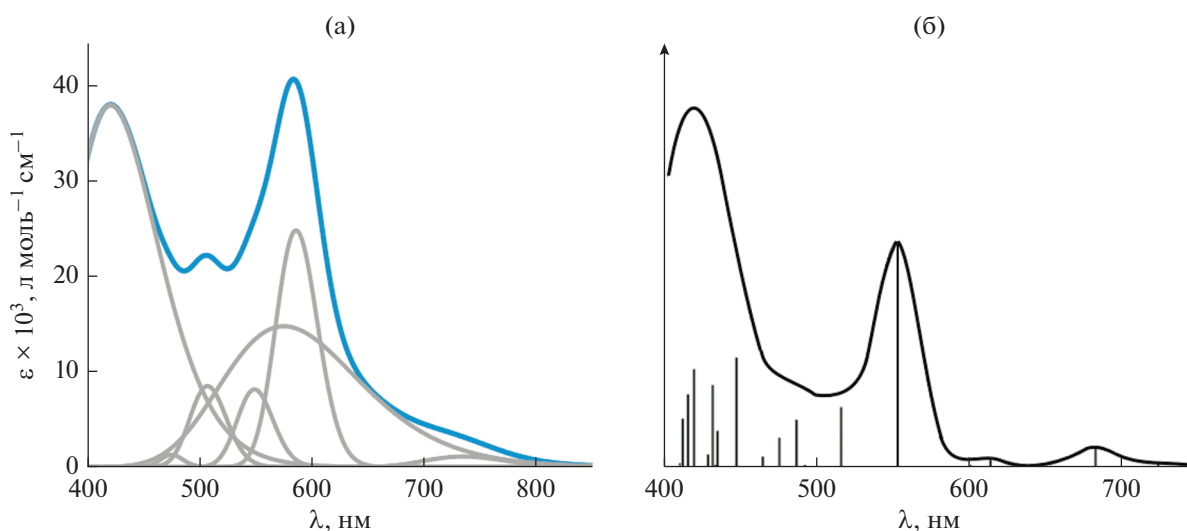


Рис. 4. Спектр поглощения комплекса I в ацетонитриле с разложением на гауссовы составляющие (а); результаты расчета вертикальных переходов методом TDDFT (б).

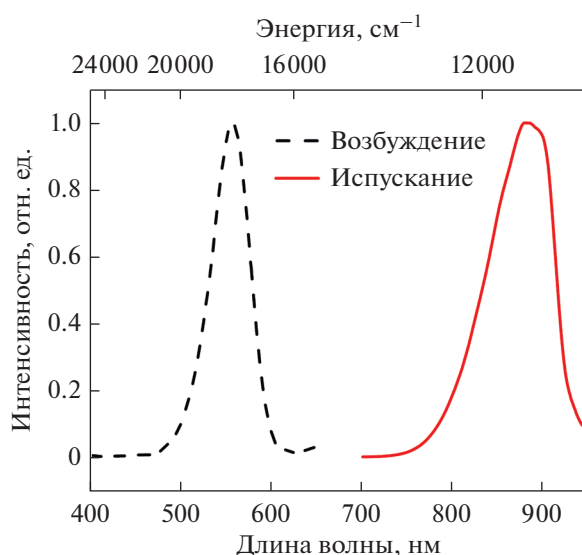


Рис. 5. Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}} = 890$  нм) и испускания ( $\lambda_{\text{исп}} = 550$  нм) раствора  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]\text{PF}_6$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

плетном состоянии ( $\Delta\text{SCF}$ ). Рассчитанное значение 930 нм смещено в длинноволновую область относительно эксперимента, что согласуется с данными литературы [33]. ВЗМО триплетного со-

стояния локализована на якорных лигандах, содержащих карбоксильные группы (рис. 7)

Таким образом можно заключить, что комплекс  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]\text{PF}_6$  соответствует основным требо-

Таблица 2. Некоторые расчетные спектральные характеристики комплекса  $[\text{RuL}(\text{Dmdcbp})_2]^+$ : возбужденные состояния, длины волн ( $\lambda$ , нм), силы осцилляторов и отнесение электронных переходов с вкладом соответствующей конфигурации

Состояние	$\lambda$ , нм	Сила осциллятора	Основные вклады от переходов МО			
$S^2$	725	0.012	ВЗМО	→	НСМО + 1	73.7%
$S^5$	553	0.13	ВЗМО-3	→	НСМО	13.4%
			ВЗМО-2	→	НСМО	22.9%
			ВЗМО-2	→	НСМО + 1	15.5%
			ВЗМО-1	→	НСМО	32.1%
$S^6$	516	0.035	ВЗМО-2	→	НСМО + 1	36.4%
			ВЗМО-1	→	НСМО	11.3%
			ВЗМО-1	→	НСМО + 1	13.0%
			ВЗМО	→	НСМО + 3	12.4%
$S^8$	487	0.028	ВЗМО-3	→	НСМО	35.6%
			ВЗМО	→	НСМО + 2	39.1%
$S^{12}$	447	0.064	ВЗМО-3	→	НСМО + 1	33.5%
			ВЗМО	→	НСМО + 3	13.1%
			ВЗМО	→	НСМО + 4	22.3%

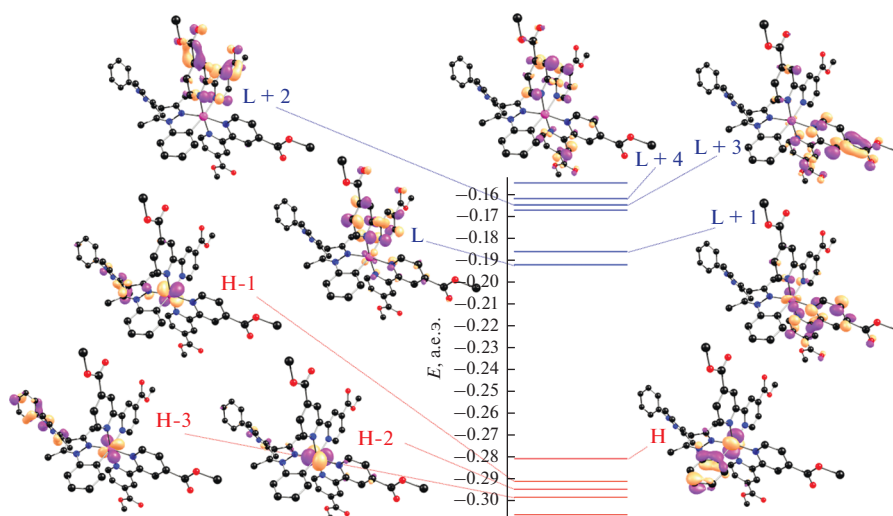


Рис. 6. Схема МО комплекса  $[\text{RuL}(\text{Dmdbcpr})_2]^+$  и изображения граничных орбиталей.

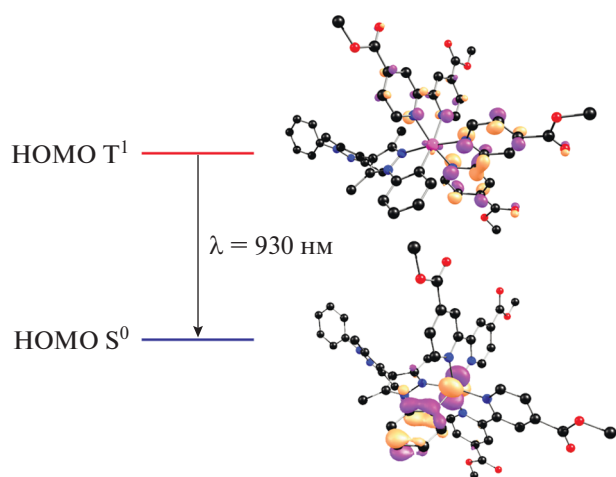


Рис. 7. Изображение ВЗМО основного синглетного и нижнего триплетного состояний комплекса  $[\text{RuL}(\text{Dmdbcpr})_2]^+$  по данным DFT расчета.

ваниям [5], предъявляемым к фотосенсибилизаторам для DSSC: обладает высоким поглощением в видимой области, ВЗМО-орбитали локализованы на донорном лиганде L и металле, а НСМО – на акцепторном якорном лиганде Dmdbcpr.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90285).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang H., Zhang P., Chen H. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 715.
2. Ono T., Qu S., Gimbirt-Surinach C. et al. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 5932.
3. Yuan Y.J., Yu Z.T., Chen D.Q. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 603.
4. Tseng H., Zong R., Muckerman J.T., Thummel R. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 11763.
5. Aghazada S., Nazeeruddin M.K. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 52.
6. Mauri L., Colombo A., Dragonetti C. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 7638.
7. Zakeeruddin S., Nazeeruddin M., Humphry-Baker R., Grätzel M. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 296. P. 250.
8. Bomben P.G. Cycloruthenated Chromophores for the Dye-Sensitized Solar Cells. Calgary, 2012.
9. Lavrova M.A., Mishurinskiy S.A., Smirnov D.E. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 16935.
10. Korvorapun K., Moselage M., Struwe J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 18795.
11. Nakahara Y., Toda T., Matsunami A. et al. // Chem. Asian J. 2018. V. 13. P. 73.
12. Toda T., Saitoh K., Yoshinari A. et al. // Organometallics. 2017. V. 36. P. 1188.
13. Novohradsky V., Yellol J., Stuchlikova O. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 15294.
14. Grigg R., Kilner C., Senthilnathanan M. et al. // Arkivoc. 2007. V. 2007. P. 145.
15. Alharis R.A., McMullin C.L., Davies D.L. et al. // Faraday Discuss. 2019. V. 220. P. 386.

16. *Ballester F.J., Ortega E., Porto V. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 1140.
17. *Kamatchi T.S., Kalaivani P., Fronczek F.R. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 46531.
18. *Boutadla Y., Davies D.L., Jones R., Singh K.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 3438.
19. *Toda T., Suzuki S., Kuwata S.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 1028.
20. *Reddy C.S., Kumar G.R., Devi M.V., Nagaraj A.* // Acta Chim. Slov. 2011. V. 58. P. 576.
21. *Svistunova I.V., Shapkin N.P., Nikolaeva O.V., Apasnasenko O.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. P. 756.
22. *Chambers D., Denny W.A., Buckleton J.S., Clark G.R.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4736.
23. *Texier-Boullet F., Klein B., Hamelim J.* // Synthesis. 1986. V. 1986. P. 409.
24. *Mosby W.L.* // J. Chem. Soc. 1957. P. 3997.
25. *Anon I.* // Bulletin de la Societe Chimique de France. 1975. P. 1371.
26. *Ponomarova V.V., Komarchuk V.V., Boldog I. et al.* // CrystEngComm. 2013. V. 15. P. 8280.
27. *Imai Y., Nakajima T., Ueda M.* // J. Polym. Sci. 1981. V. 19. P. 1421.
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
30. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
31. *Alex A. Granovsky, Firefly version 8.* <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
32. *Derrat H.S., Robertson C.C., Meijer A.J.H.M., Thomas J.A.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 12300.
33. *Soupart A., Dixon I.M., Alary F., Heully J.L.* // Theor. Chem. Acc. 2018. P. 137.

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИ(*мета*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3, CH=CHPh, C≡CPh) И [(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O

© 2022 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Взаимодействием три(*мета*-толил)сурьмы с 3-фторфенилуксусной, коричной и фенилпропиоловой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1 : 2 : 1 соответственно) в эфире синтезированы дикарбоксилаты три(*мета*-толил)сурьмы (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3]<sub>2</sub> (I), (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH=CHPh]<sub>2</sub> (II) и (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C≡CPh]<sub>2</sub> (III) соответственно. В аналогичных условиях реакция три(*мета*-толил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой приводит к образованию  $\mu$ -оксо-бис[три(*мета*-толил)(трифторметансульфонато)сурьмы] [(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O (IV). Атомы Sb в I–IV имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

**Ключевые слова:** бис(3-фторфенилацетат), дигиннамат, бис(фенилпропионат) три(*мета*-толил)сурьмы,  $\mu$ -оксо-бис[три(*мета*-толил)(трифторметансульфонато)сурьма], синтез, строение, дифракционные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X22060056

Известно, что дикарбоксилаты триарилсурьмы способны оказывать противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие, обладают электрохимическими, фотолюминесцентными и фотокаталитическими свойствами [1–16]. К настоящему времени наиболее изучены дикарбоксилаты трифенил- и три(*пара*-толил)сурьмы [17]. Гораздо в меньшей степени известно о подобных *орто*- и *мета*-толильных производных сурьмы [18, 19]. В настоящей работе осуществлен синтез и выявлены особенности строения новых производных три(*мета*-толил)сурьмы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 3-фторфенилхлоруксусную, коричную, фенилпропиоловую, трифторметансульфоновую кислоты и *трет*-бутилгидропероксид (Alfa Aesar). Три(*мета*-толил)сурьму получали по методике, описанной в [18]. Растворители квалификации “х. ч.” перед проведением синтеза высушивали над хлоридом кальция и перегоняли.

Синтез бис(3-фторфенилацетато)три(*мета*-толил)сурьмы (I) проводили по методике, описанной в [20]. Выход бесцветных кристаллов 91%,  $T_{пл} = 63^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3084 сл, 3055 сл, 2968 сл, 2924 ср, 2856 сл, 1662 о.с, 1614 ср, 1591 с,

1487 с, 1471 ср, 1449 ср, 1292 о.с, 1244 с, 1140 с, 1099 ср, 1074 сл, 1045 сл, 991 ср, 964 ср, 923 ср, 889 сл, 868 ср, 829 сл, 770 о.с, 721 с, 687 с, 638 ср, 580 ср, 549 сл, 521 сл, 472 сл, 424 с.

Найдено, %: C 63.65; H 4.98.

Для C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Sb

вычислено, %: C 63.78; H 4.90.

Соединения II–IV синтезировали по аналогичной методике.

(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH=CHPh]<sub>2</sub> · PhH (II): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 84%,  $T_{пл} = 140^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3086 сл, 3055 сл, 3024 сл, 2914 сл, 1641 о.с, 1587 о.с, 1477 ср, 1448 ср, 1337 о.с, 1288 ср, 1202 ср, 1173 сл, 1101 ср, 1070 сл, 1036 сл, 988 с, 974 с, 885 сл, 872 ср, 773 о.с, 738 ср, 715 сл, 683 о.с, 590 ср, 548 ср, 507 ср, 486 ср, 426 с.

Найдено, %: C 70.22; H 5.47.

Для C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>Sb

вычислено, %: C 70.31; H 5.34.

(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C≡CPh]<sub>2</sub> (III): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 88%,



$T_{\text{разл}} = 152^{\circ}\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3082 сл, 3051 сл, 2974 сл, 2924 сл, 2255 сл, 2210 с, 1626 о.с, 1614 с, 1595 ср, 1570 сл, 1535 сл, 1491 с, 1475 ср, 1444 ср, 1398 сл, 1319 о.с, 1314 о.с, 1215 с, 1175 ср, 1123 сл, 1099 ср, 1072 сл, 1040 сл, 1026 сл, 991 ср, 939 ср, 920 ср, 885 сл, 847 сл, 829 сл, 779 с, 760 о.с, 687 о.с, 615 с, 534 ср, 511 ср, 426 с.

Найдено, %: С 68.26; Н 4.65.

Для  $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{Sb}$

вычислено, %: С 68.32; Н 4.53.

$[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$  (IV): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 38%,  $T_{\text{разл}} = 110^{\circ}\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3051 сл, 2924 ср, 2854 сл, 1591 ср, 1474 с, 1450 сл, 1408 сл, 1383 сл, 1329 с, 1254 ср, 1234 с, 1200 о.с, 1175 с, 1167 с, 1097 ср, 1034 с, 1005 о.с, 876 сл, 827 сл, 770 о.с, 760 с, 685 с, 633 о.с, 579 сл, 517 ср, 503 сл, 424 с.

Найдено, %: С 47.69; Н 3.95.

Для  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{F}_6\text{S}_2\text{Sb}_2$

вычислено, %: С 47.83; Н 3.80.

ИК-спектры соединений I–IV записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

РСА кристаллов I–IV проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены

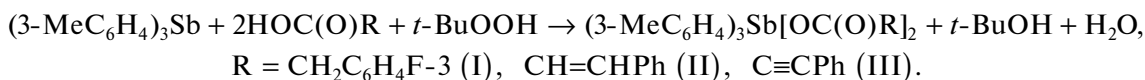
по программам SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [22] и OLEX2 [23]. Структуры I–IV определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2049792 (I), 2050081 (II), 2049694 (III), 2050999 (IV); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что окисление триарилсурьмы пероксидом водорода или *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот приводит к синтезу дикарбоксилатов триарилсурьмы общей формулы  $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  [16–20].

Мы установили, что взаимодействие три(мета-толил)сурьмы с 3-фторфенилуксусной, коричной и фенилпропиоловой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1 : 2 : 1 соответственно, в диэтиловом эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием дикарбоксилатов три(мета-толил)сурьмы  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3]_2$  (I),  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2$  (II) и  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}]_2$  (III) с выходом до 91%.



Соединение II после перекристаллизации из смеси бензол–октан (3 : 1 объемн.) выделяли в виде сольвата с бензолом  $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHPh}]_2 \cdot \text{PhH}$ .

Подобная реакция с трифторметансульфоновой кислотой привела к образованию  $\mu$ -оксо-бис[три(мета-толил)(трифторметансульфонато)сурьмы]  $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$  (IV) с выходом 38%.



Установлено, что изменение мольного соотношения исходных реагентов (1 : 1 : 1 вместо 1 : 2 : 1) сопровождалось повышением выхода целевого продукта до 80%. Очевидно, что образование соединения сурьмы мостикового типа можно объяснить стерическими затруднениями, которые

вызваны объемными трифторметансульфонатными заместителями у атома металла.

Соединения I–IV представляют собой устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха бесцветные кристаллические вещества с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях.

В ИК-спектрах соединений I, II, III и IV наблюдаются интенсивные полосы при 424, 426, 426 и 424 ( $\text{Sb}-\text{C}$ ), 1487, 1477, 1491 и 1474 ( $\text{Ar}$ ), 2924, 2914, 2924 и 2924  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{H}-\text{C}_{\text{Alk}}$ ), 3055, 3055, 3051 и 3051  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ) соответственно. В области валентных колебаний карбонильных групп в спектрах соединений I, II, III наблюдаются полосы при 1662, 1641 и 1626  $\text{см}^{-1}$ . В ИК-спектрах III и IV присутствуют полосы (2210 и 1234  $\text{см}^{-1}$ ), которые

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
<i>M</i>	715.41	767.53	685.39	1104.40
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	19.728(19)	9.129(3)	10.593(17)	12.624(8)
<i>b</i> , Å	10.271(7)	10.762(5)	12.75(3)	14.937(9)
<i>c</i> , Å	16.106(11)	20.376(7)	13.56(3)	24.837(15)
$\alpha$ , град	90.00	100.25(2)	65.29(10)	90.00
$\beta$ , град	96.22(3)	98.031(13)	73.95(7)	90.23(2)
$\gamma$ , град	90.00	94.178(19)	81.20(7)	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3244(4)	1940.7(12)	1598(6)	4683(5)
<i>Z</i>	4	2	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.465	1.313	1.425	1.566
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.901	0.752	0.903	1.313
<i>F</i> (000)	1456.0	788.0	696.0	2200.0
Размер кристалла, мм	0.64 × 0.3 × 0.15	0.38 × 0.32 × 0.18	0.48 × 0.29 × 0.09	0.45 × 0.23 × 0.08
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	6.22–55.84	5.62–54.3	5.22–58.9	5.7–49.5
Интервалы индексов отражений	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Измерено отражений	20531	47743	32614	100440
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3866 (0.0302)	8578 (0.0268)	6971 (0.0629)	7981 (0.0576)
Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3080	7939	5605	6334
Переменных уточнения	207	454	400	556
GOOF	1.082	1.091	1.341	1.043
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0471, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1248	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0226, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0541	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0945, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2654	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0386, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0937
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0615, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1382	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0260, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0561	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1314, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3108	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0555, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1054
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	1.16/–1.74	0.27/–0.52	2.18/–2.50	1.91/–0.87

можно отнести к колебаниям групп C≡C и S=O соответственно.

По данным PCA, в молекулах I–III атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1–3). В V-образной биядерной молекуле IV (угол SbOSb составляет 138.84(18)°) атомы металла имеют тригонально-бипирамидальное окружение с алкансульфонатным лигандом и мостиковым атомом кислорода в аксиальных положениях (рис. 4).

Суммы валентных углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 359.99° (I), 359.97° (II),

359.9° (III) и 357.7°, 356.55° (IV). Атом Sb в I лежит в экваториальной плоскости [C<sub>3</sub>], выходит из нее на 0.02 Å к атому O(1) в II, на 0.027 Å к атому O(3) в III и на 0.188, 0.226 Å к мостиковому атому O(1) в IV. Углы OSbC отклоняются от теоретического значения не более чем на 3°: 87.84(7)°–91.76(15)° (I), 87.66(6)°–91.69(6)° (II), 88.7(3)°–92.7(3)° (III). В IV аналогичные отклонения значительно выше (80.52(17)°–98.42(17)°). Аксиальные углы OSbO (175.68(14)° в I, 175.84(4)° в II, 177.73(19)° в III и 178.48(14)°, 174.17(13)° в IV) несколько отличаются от идеального значения 180°. Длины связей Sb–C имеют близкие значения: 2.107(4)–2.119(5) Å в I, 2.1112(17)–2.1249(18) Å в II, 2.095(10)–2.112(9) Å в

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

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Sb(1)–O(1)	2.107(4)	O(1)Sb(1)O(1) <sup>#</sup>	175.68(14)
Sb(1)–O(1) <sup>#</sup>	2.107(4)	O(1)Sb(1)C(1)	91.76(15)
Sb(1)–C(1)	2.112(3)	O(1)Sb(1)C(1) <sup>#</sup>	89.80(14)
Sb(1)–C(1) <sup>#</sup>	2.112(3)	O(1) <sup>#</sup> Sb(1)C(1)	89.79(14)
Sb(1)–C(11)	2.119(5)	O(1)Sb(1)C(11)	87.84(7)
O(1)–C(28)	1.303(5)	C(1) <sup>#</sup> Sb(1)C(1)	137.87(19)
O(2)–C(28)	1.209(6)	C(1)Sb(1)C(11)	111.06(9)
C(23)–F(1)	1.331(8)	C(1) <sup>#</sup> Sb(1)C(11)	111.06(9)
Sb(1)⋯O(1)	3.169(5)		
Преобразования симметрии: <sup>#</sup> $-1 - x, y, 3/2 - z$ .			
II			
Sb(1)–C(1)	2.1249(18)	C(1)Sb(1)O(1)	87.66(6)
Sb(1)–O(1)	2.1389(12)	C(11)Sb(1)C(1)	107.20(7)
Sb(1)–C(11)	2.1112(17)	C(11)Sb(1)O(1)	91.69(6)
Sb(1)–O(3)	2.1137(12)	C(11)Sb(1)O(3)	89.60(6)
Sb(1)–C(21)	2.1116(18)	C(11)Sb(1)C(21)	146.87(8)
O(1)–C(39)	1.311(2)	O(3)Sb(1)C(1)	88.18(6)
O(2)–C(39)	1.229(2)	O(3)Sb(1)O(1)	175.84(4)
O(3)–C(49)	1.307(2)	C(21)Sb(1)C(1)	105.90(8)
O(4)–C(49)	1.229(2)	C(21)Sb(1)O(1)	91.07(6)
Sb(1)⋯O(2)	2.790(1)	C(21)Sb(1)O(3)	90.01(6)
Sb(1)⋯O(4)	2.879(1)	C(39)O(1)Sb(1)	107.96(10)
III			
Sb(1)–C(1)	2.112(9)	C(1)Sb(1)O(3)	90.0(3)
Sb(1)–C(21)	2.099(8)	C(1)Sb(1)O(1)	89.9(3)
Sb(1)–C(11)	2.095(10)	C(21)Sb(1)C(1)	108.2(3)
Sb(1)–O(3)	2.129(7)	C(21)Sb(1)C(11)	108.5(4)
Sb(1)–O(1)	2.120(7)	C(21)Sb(1)O(3)	89.0(3)
O(3)–C(49)	1.309(10)	C(21)Sb(1)O(1)	88.9(3)
O(1)–C(39)	1.275(10)	C(11)Sb(1)C(1)	143.2(3)
O(2)–C(39)	1.232(11)	C(11)Sb(1)O(3)	88.7(3)
O(4)–C(49)	1.227(10)	C(11)Sb(1)O(1)	92.7(3)
Sb(1)⋯O(2)	2.990(9)	O(1)Sb(1)O(3)	177.73(19)
Sb(1)⋯O(4)	2.872(9)		
IV			
Sb(1)–O(1)	1.946(3)	O(1)Sb(1)O(5)	178.48(14)
Sb(1)–O(5)	2.368(3)	O(1)Sb(1)C(21)	92.46(16)
Sb(1)–C(21)	2.094(5)	O(1)Sb(1)C(11)	98.42(17)
Sb(1)–C(1)	2.116(5)	C(21)Sb(1)O(5)	87.05(16)
Sb(1)–C(11)	2.099(5)	C(21)Sb(1)C(1)	119.8(2)
Sb(2)–O(1)	1.950(3)	C(21)Sb(1)C(11)	115.8(2)
Sb(2)–O(2)	2.396(3)	C(1)Sb(1)O(5)	87.01(18)

Таблица 2. Окончание

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(2)–C(31)	2.091(5)	C(11)Sb(1)O(5)	80.52(17)
Sb(2)–C(51)	2.108(5)	C(11)Sb(1)C(1)	122.1(2)
Sb(2)–C(41)	2.084(5)	O(1)Sb(2)O(2)	174.17(13)
S(1)–O(2)	1.435(4)	Sb(1)O(1) Sb(2)	138.84(18)
S(1)–O(3)	1.508(6)	O(1)Sb(2)C(51)	95.01(17)
S(1)–O(4)	1.379(5)	O(1)Sb(2)C(41)	100.12(16)
S(1)–C(38)	1.772(8)	C(31)Sb(2)O(2)	81.97(16)
S(2)–O(5)	1.450(4)	C(31)Sb(2)C(51)	120.76(18)
S(2)–O(6)	1.428(5)	C(41)Sb(2)O(2)	85.31(15)
S(2)–O(7)	1.422(4)	C(41)Sb(2)C(31)	117.83(18)
S(2)–C(8)	1.808(10)	C(41)Sb(2)C(51)	117.96(19)
F(2)–C(38)	1.395(12)	O(2)S(1)O(3)	110.4(3)

III и 2.091(5)–2.116(5) Å в IV. Расстояния Sb–O (2.107(4) Å в I, 2.1137(12), 2.1389(12) Å в II, 2.120(7), 2.129(7) Å в III) несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.05 Å [20]), длины связей Sb–O(1) (1.946(3), 1.950(3) Å) в IV значительно короче терминальных связей Sb–O (2.368(3), 2.396(3) Å), как и в подобных биядерных соединениях с линейным строением центрального фрагмента [24–26].

В I–III карбоксилатные лиганды имеют выраженный анизобидентатный характер связывания. Внутримолекулярные расстояния Sb⋯O(=C) составляют 3.169(5) Å в I, 2.790(1), 2.879(1) Å в II и 2.872(9), 2.990(9) Å в III, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3.58 Å [27]), и приближаются к значениям, наблюдаемым в дикарбоксилатах трифенилсурьмы, содержащих электроноакцепторные заме-

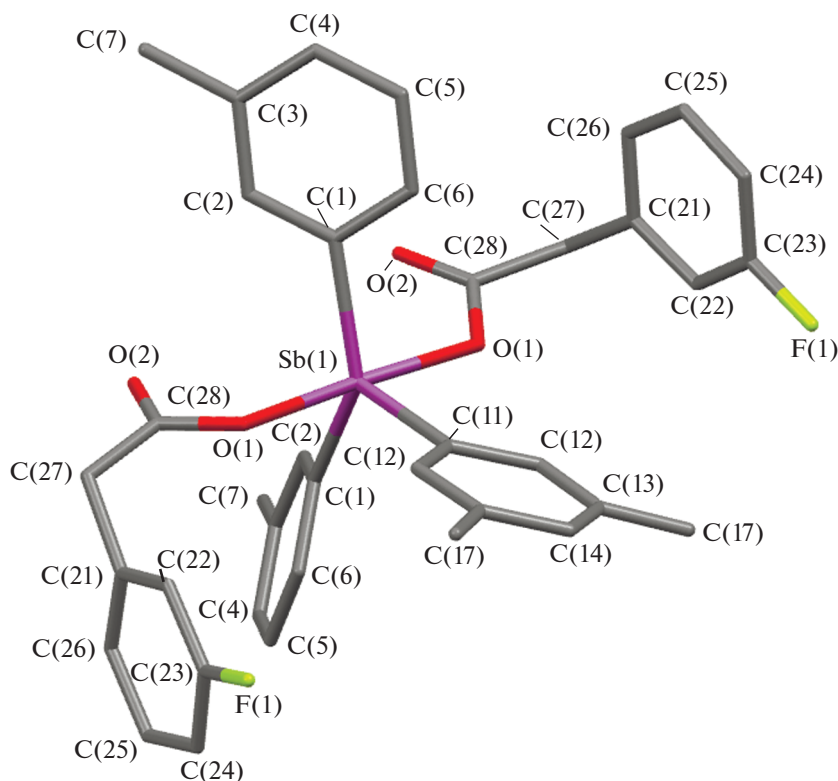


Рис. 1. Строение молекулы I (атомы водорода здесь и на рис 3, 4 не показаны).

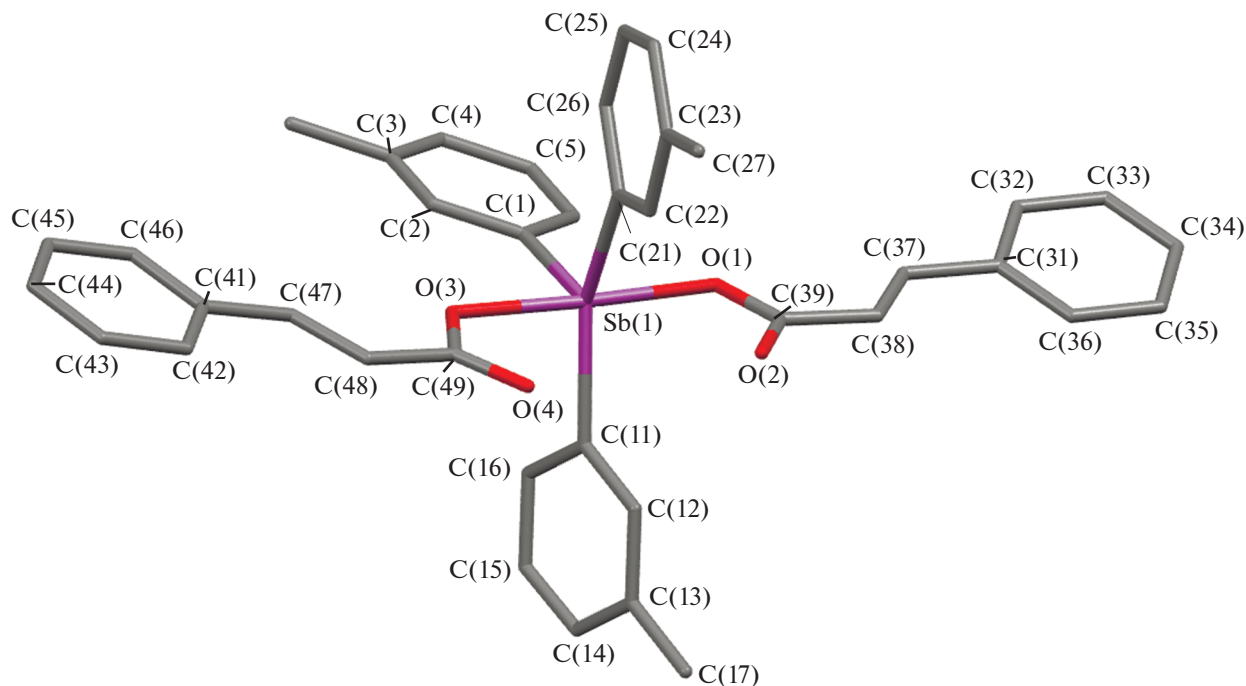


Рис. 2. Строение молекулы II (атомы водорода и сольватная молекула бензола не показаны).

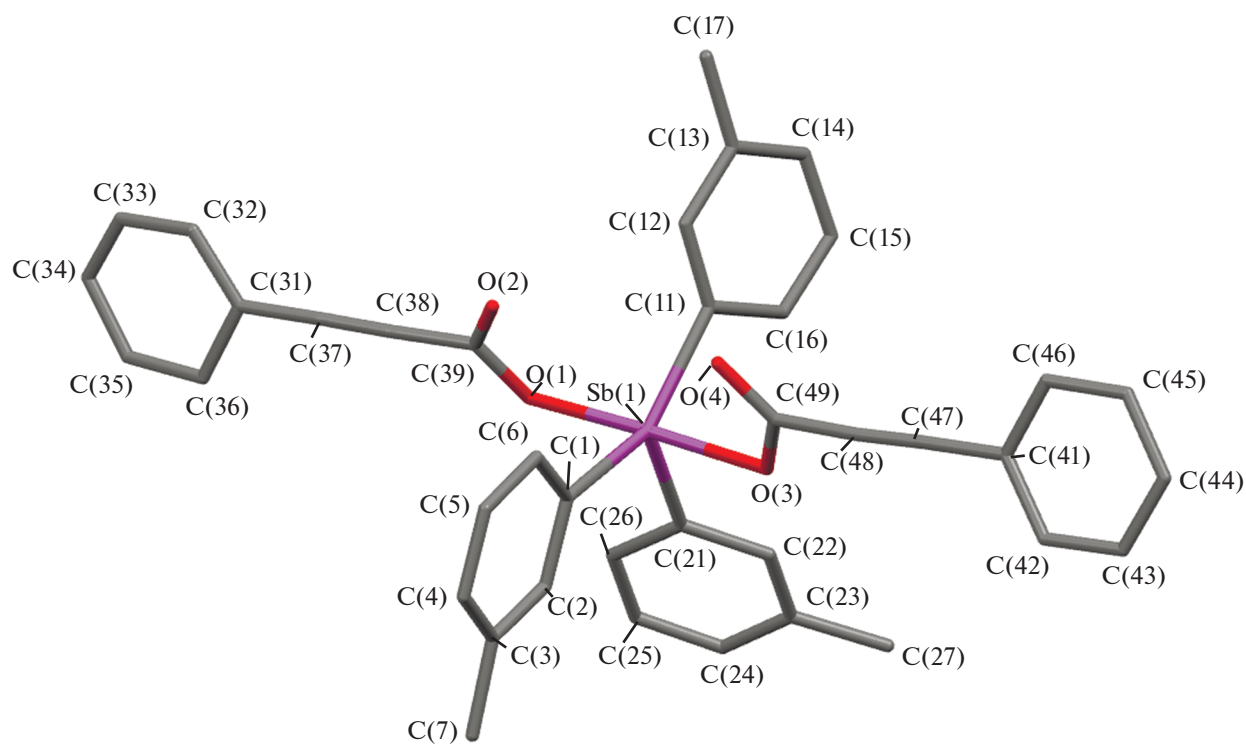


Рис. 3. Строение молекулы III.

стителю в карбоксилатных лигандах (например, 3.055 Å в  $\text{Rh}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$  [28]). В карбоксильных группах молекул I–III значения одинарной и

двойной связей углерод–кислород различаются: 1.303(5) и 1.209(6) Å (I), 1.311(2), 1.307(2) и 1.229(2), 1.229(2) Å (II), 1.275(10), 1.309(10) и 1.232(11),

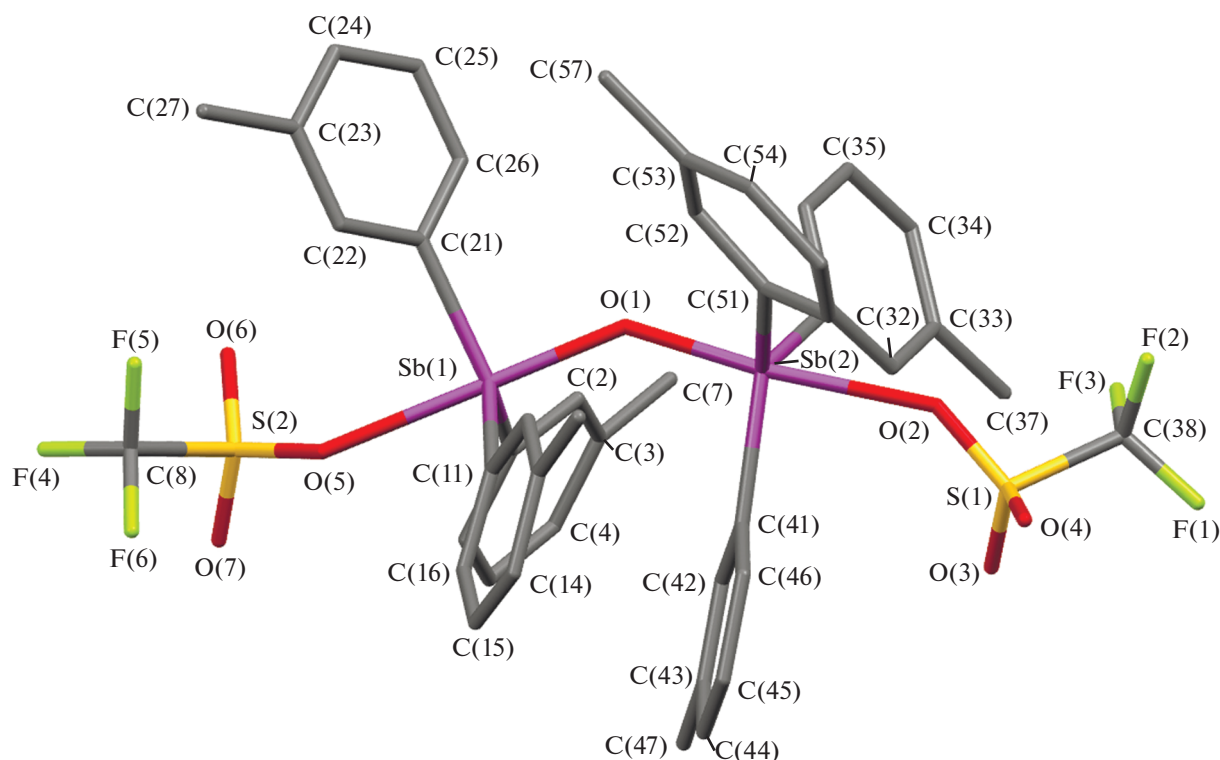


Рис. 4. Строение молекулы IV.

1.227(10) Å (III). В сульфатной группе молекулы IV одинарные связи S—O (1.508(6), 1.450(4) Å) длиннее двойных связей S=O (1.379(5)–1.435(4) Å).

Карбоксилатные лиганды в молекулах I, II и III расположены относительно фрагмента  $\text{SbC}_3$  таким образом, что внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  формируются внутри одного экваториального угла, значения которого возрастают до  $137.87(19)^\circ$ ,  $146.87(8)^\circ$  и  $143.2(3)^\circ$  соответственно, при этом можно отметить зависимость между прочностью контакта  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  и величиной угла. В кристалле IV внутримолекулярные контакты отсутствуют.

Структурная организация кристаллов I–IV обусловлена множественными межмолекулярными водородными связями (Å)  $\text{H}\cdots\text{O}$  2.68,  $\text{H}\cdots\text{F}$  2.57 в I,  $\text{H}\cdots\text{O}$  2.7,  $\text{H}\cdots\text{C}$  2.82, 2.85 в II,  $\text{H}\cdots\text{C}$  2.82, 2.85 в III и  $\text{H}\cdots\text{O}$  2.38–2.67 в IV.

Таким образом, в полученных из три(*мета*-толил)сурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (молярное соотношение 1 : 2 : 1) соединениях I–III наблюдаются характерные невалентные взаимодействия карбонильных атомов кислорода с центральным атомом металла. Электроноакцепторные атомы фтора в карбоксилатных лигандах соединения I ослабляют в нем внутримолекулярные взаимодействия  $\text{Sb}\cdots\text{O}(=\text{C})$  по сравнению с II и III. Введение в реакцию окислительного присоединения три(*ме-*

*та*-толил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, независимо от соотношения исходных реагентов, приводит лишь к образованию соединения сурьмы мостикового типа с аномально короткими связями между мостиковым атомом кислорода и атомами сурьмы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002>
2. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 6. P. 465. <https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
3. Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. № 5. P. e3606. <https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
4. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 48. P. 16733. <https://doi.org/10.1039/c3dt51382c>
5. Ma Y.Q., Yu L., Li J.S. // Heteroat. Chem. 2002. V. 13. № 4. P. 299. <https://doi.org/10.1002/hc.10033>
6. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. № 5. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>

7. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 9. P. 662.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.491>
8. Li J.S., Liu R.C., Chi X.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 7. P. 2176.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.012>
9. Ma Y., Li J., Xuan Z., Liu R. // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 620. № 1–2. P. 235.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00799-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00799-3)
10. Li J.S., Ma Y.Q., Cui J.R., Wang R.Q. // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15. № 7. P. 639.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.200>
11. Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 134. P. 742.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
12. Lowe K., Powell R. // J. Fluor. Chem. 2001. V. 109. № 1. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00371-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00371-2)
13. Smart B.E. // J. Fluor. Chem. 2001. V. 109. № 1. P. 3.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00375-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00375-X)
14. Park B.K., Kitteringham N.R. // Drug Metab. Rev. 1994. V. 26. № 3. P. 605.  
<https://doi.org/10.3109/03602539408998319>
15. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 203. P. 110932.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110932>
16. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 25 (Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 22).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010039>
17. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1125 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1060).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070242>
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1352 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1115).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614100167>
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 333 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 635).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841810010X>
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. Preut H., Westhoff T., Huber F. // Acta Crystallogr. C. 1989. V. 41. P. 358.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270185003900>
25. Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 89 (Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. P. 83).  
<https://doi.org/10.1023/A:1022325831721>
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346.
27. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.  
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 5. С. 356 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. P. 333).  
<https://doi.org/10.1023/A:1015517216693>

УДК 541.49+539.26+546.733

## НЕСИММЕТРИЧНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА Co(III) С *бис*-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОМ В ГИДРАЗОНОВОЙ И ХИНОЛОНОВОЙ ФОРМАХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

© 2022 г. Ю. П. Туполова<sup>1, \*</sup>, Д. В. Корчагин<sup>2, \*\*</sup>, В. Е. Лебедев<sup>1</sup>, Л. Д. Попов<sup>1</sup>, Г. В. Шилов<sup>2</sup>,  
И. Н. Щербаков<sup>1</sup>, В. А. Четверикова<sup>1</sup>, С. М. Алдошин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

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

\*e-mail: yptupolova@sfnedu.ru

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

Поступила в редакцию 11.09.2021 г.

После доработки 06.12.2021 г.

Принята к публикации 23.12.2021 г.

Синтезирован *бис*-гетарилгидразон ( $H_2L$ ), продукт конденсации 2-гидразинохинолина с диацетиллом, и моноядерный комплекс Co(III)  $[Co(HL)_2]Br \cdot 2DMCO$  (I). Структура металлохелата установлена методом РСА (CIF file CCDC № 2099899). Ион Co(III) в I находится в низкоспиновом состоянии и имеет слегка искаженное октаэдрическое строение координационного узла. Два монодепротонированных *бис*-хинолилгидразона в металлохелате выступают как тридентатные лиганды в различных таутомерных формах, стабилизированных межлигандной внутримолекулярной водородной связью.

**Ключевые слова:** *бис*-гетарилгидразоны, квантово-химическое моделирование, комплекс кобальта(III), РСА

**DOI:** 10.31857/S0132344X22060068

Гидразоны, содержащие гетероциклические фрагменты, и комплексные соединения на их основе являются перспективными объектами синтеза и исследования для современной химии. Это связано прежде всего с возможным практическим применением данных соединений. На основе гетарилгидразонов получают препараты биохимического и фармакологического действия, так как они проявляют широкий спектр физиологически активных свойств: обладают гипотензивной, противотуберкулезной, противоопухолевой, антивирусной, антигипертонической и другими видами активности [1–5]. Также гетарилгидразоны применяются как аналитические реагенты на ионы переходных металлов, красители и катализаторы некоторых технологических процессов [1, 6, 7].

Гетарилгидразоны – перспективные лигандные системы, которые используются для синтеза комплексных соединений с различными структурными особенностями и свойствами, имеющими важное значение при создании магнитоактивных, оптических, каталитических материалов и лекарственных препаратов [8–19]. Известно, что содержание гетероциклического фрагмента сильно влияет на комплексообразующую способность

лигандной системы. Широкий набор донорных атомов и способность менять дентатность в зависимости от условий проведения реакции обуславливает возможность существования гетарилгидразонов в различных таутомерных формах, что отражается на строении и, следовательно, свойствах образующихся комплексов [20–22]. Поэтому представляется важным установление факторов, влияющих на реализацию определенных таутомерных форм лиганда в комплексных соединениях.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новой полидентатной лигандной системы – продукта конденсации 2-гидразинохинолина с диацетиллом ( $H_2L$ ) – и гетеролептического комплекса  $[Co(HL)_2]Br \cdot 2DMCO$  (I) на его основе, в котором два монодепротонированных лиганда HL находятся в разных таутомерных формах благодаря стабилизирующей межлигандной внутримолекулярной водородной связи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали коммерчески доступные реагенты. Очистку и сушку растворителей производили по стандарт-



ным методикам. 2-Гидразинокхинолин синтезировали в соответствии с методикой [23].

**Синтез  $H_2L$ .** К горячему раствору 0.64 г (4 ммоль) 2-гидразинхинолина в 8 мл изопропанола приливали раствор 0.17 г (2 ммоль) диацетила в изопропаноле. Реакционную смесь нагревали в течение 4.5 ч с обратным холодильником. Выпавший кристаллический желтый осадок отфильтровывали и промывали изопропанолом. Полученный *бис*-хинолилгидразон перекристаллизовывали из бутанола. Выход  $H_2L$  53%.  $T_{пл} = 280^\circ C$ .

Найдено, %: C 71.64; H 5.51; N 22.53.

Для  $C_{22}H_{20}N_6$

вычислено, %: C 71.72; H 5.47; N 22.81.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3337 сл  $\nu(NH_2)$ ; 1616 с, 1606 с  $\nu(C=N)$ , 1572 сл, 1463 сл, 1429 ср, 1377 сл, 1287 сл, 1244 сл, 1154 с, 1135 сл, 1120 сл, 1017 сл, 985 сл, 944 сл, 903 сл, 828 ср, 783 сл, 760 сл.

Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д. (J, Гц)): 2.32 (с., 6H,  $CH_3$ ), 7.29 (т., 2H,  $H_{аром}^7$ , 3JHH 6.0), 7.59 (т., 2H,  $H_{аром}^8$ , 3JHH 6.0), 7.63 (м., 4H,  $H_{аром}^{4,6}$ ), 7.78 (д., 2H,  $H_{аром}^9$ , 2JHH 6.0), 8.18 (д., 2H,  $H_{аром}^3$ , 2JHH 6.0), 10.21 (с., 2H, NH).

**Синтез  $[Co(HL)_2]Br \cdot 2DMCO$  (I).** К горячей суспензии 0.15 г (4 ммоль) *бис*-хинолилгидразона ( $H_2L$ ) в 8 мл метанола приливали раствор 0.13 г (4.1 ммоль) соли  $CoBr_2 \cdot 6H_2O$  в 2 мл метанола. Раствор окрашивался в темно-коричневый цвет, через полчаса выпадал осадок. Реакционную смесь нагревали в течение 4 ч с обратным холодильником. Светло-коричневый аморфный осадок отфильтровывали, промывали метанолом. Кристаллы выращивали из DMCO. Выход 51%,  $T_{пл} > 280^\circ C$ .

Найдено, %: C 66.45; H 5.89; Co 6.74; N 9.76.

Для  $C_{48}H_{40}N_6O_2S_2Co$

вычислено, %: C 66.57; H 5.82; Co 6.81; N 9.70.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3197 сл, 3052 сл  $\nu(NH)$ , 1638 ср, 1620, 1606 ср  $\nu(C=N)$ , 1577 сл, 1518 ср, 1482 сл, 1423 сл, 1388 сл, 1325 сл, 1306 сл, 1248 сл, 1229 ср, 1176 сл, 1141 сл, 1116 ср, 1135 сл, 1012 сл, 969 сл, 943 сл, 856 сл, 819 ср, 771 ср, 747 ср, 636 сл. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д. (J, Гц)): 2.0 (с., 6H,  $CH_3$ ), 3.11 (с., 6H,  $CH_3$ ), 7.0–8.5 (м., 24H,  $H_{аром}$ ), 10.71 (с., 1H, NH), 12.41 (с., 1H, NH).

Элементный анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer 240C в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Спектры ЯМР  $^1H$  снимали на спектрометре Bruker, 300 МГц при  $20^\circ C$ . ИК-спектры регистрировали

на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$ .

Магнитную восприимчивость комплекса I определяли относительным методом Фарадея при температуре 300 К при напряженности магнитного поля 9000 Э. Калибровку установки проводили по комплексу  $Hg[Co(CNS)_4]$ .

Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [24] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризованными и диффузными функциями на всех атомах 6-311++G\*\*. Использовали программу Gaussian'09 [25]. Оптимизацию геометрии проводили без ограничения по симметрии, для всех структур нормальные колебания с мнимой частотой отсутствовали. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [26].

РСА проведен на дифрактометре XCalibur с координатным детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор рефлексов, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены при температуре 100(1) К с использованием монохроматизированного  $MoK_\alpha$ -излучения с  $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$  по программе CrysAlis PRO [27]. Структура решена прямыми методами. Позиции и тепловые параметры неводородных атомов уточнены изотропно, а затем анизотропно по методу МНК. Позиции атомов водорода получены из разностных Фурье-синтезов и уточнены в "модели наездника". Одна из сольватных молекул DMCO разупорядочена по двум позициям с заселенностью 50%. Все расчеты выполнены в программном комплексе SHELXTL [28].

Кристаллографические параметры, детали уточнения структуры соединения I приведены в табл. 1, избранные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

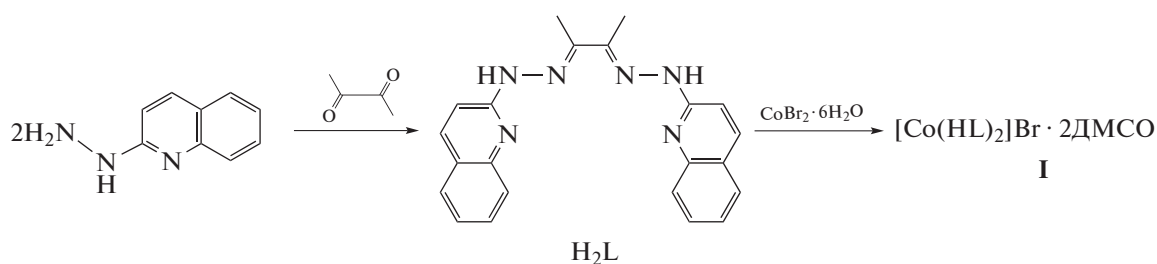
Дополнительные структурные данные для I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2099899; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Бис*-гетарилгидразон  $H_2L$  и комплекс  $Co(III)$  на его основе I были синтезированы в соответствии со схемой 1.

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

Параметры	Значения
Брутто-формула	$C_{48}H_{50}N_{12}O_2S_2BrCo$
<i>M</i>	1029.96
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
Температура, К	100.0(1)
<i>a</i> , Å	11.4216(4)
<i>b</i> , Å	11.9154(5)
<i>c</i> , Å	18.6368(8)
$\alpha$ , град	103.947(4)
$\beta$ , град	99.148(4)
$\gamma$ , град	98.326(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2385.5(2)
<i>Z</i>	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.434
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.338
<i>F</i> (000)	1064
Размер монокристалла, мм	0.4 × 0.2 × 0.15
Интервал по $\theta$ , град	2.81–29.07
Отражения собранные/ независимые ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	21 725 12752 (0.0438)
Отражения с $I > 2\sigma(I)$	2199
GOOF	1.013
Число уточняемых параметров	620
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0495/0.0975
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0.0893/0.1120
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.711/–0.591

**Схема 1.**

Состав и строение  $H_2L$  были установлены с помощью методов элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1H$  и ИК.

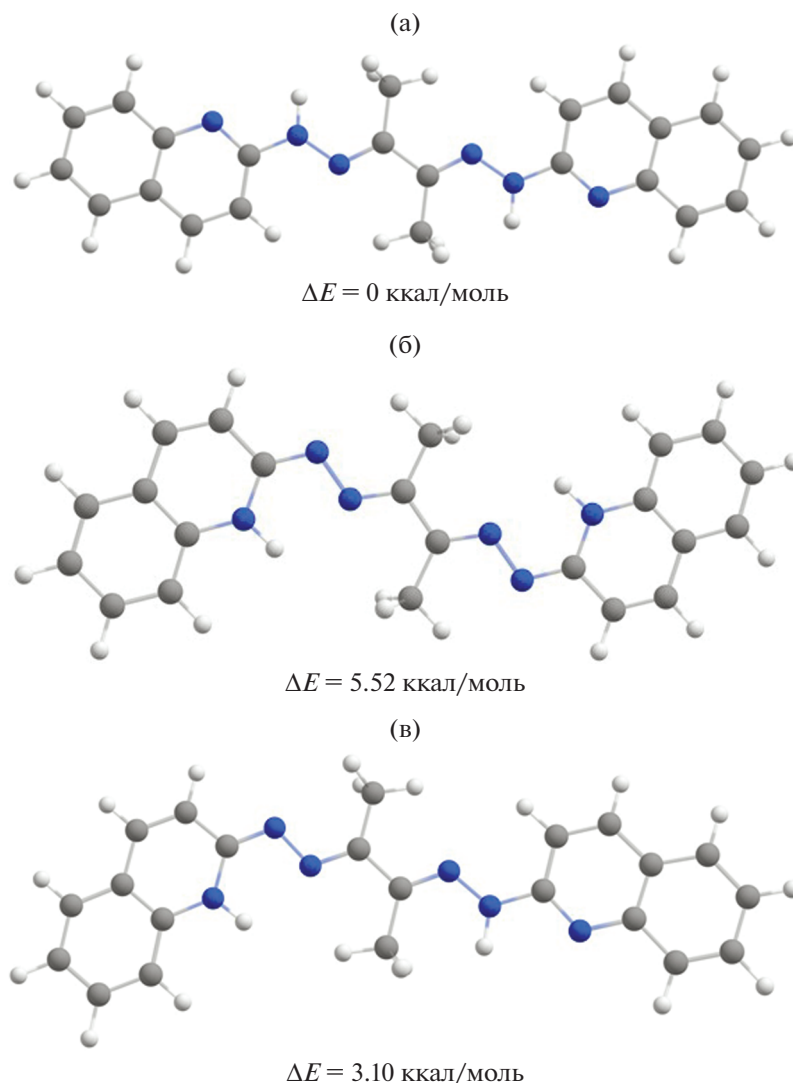
В ИК-спектре  $H_2L$  зарегистрирована полоса поглощения в области  $3337\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям NH-групп. В области  $1616$  и  $1602\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(C=N)$ , соответствующие

азометиновым группам и хинолиновым фрагментам соответственно.

В ЯМР  $^1H$  спектре  $H_2L$  зарегистрированы следующие сигналы: синглет в области 2.3 м.д. интенсивностью 6H от протонов метильных групп диацетильного фрагмента; набор сигналов в области 7.3–8.2 м.д. интенсивностью 12H от ароматических протонов хинолиновых фрагментов;

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы (град) комплекса I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–N(2)	1.869(2)	Co(1)–N(5)	1.870(2)
Co(1)–N(4)	1.937(2)	Co(1)–N(1)	1.953(2)
Co(1)–N(6)	1.982(2)	Co(1)–N(3)	1.985(2)
N(11)–C(36)	1.359(4)	N(6)–C(27)	1.354(3)
N(11)–N(4)	1.392(3)	N(1)–N(8)	1.391(3)
N(12)–N(5)	1.336(3)	N(9)–N(2)	1.348(3)
N(9)–C(9)	1.358(4)	N(7)–C(18)	1.361(4)
N(7)–C(26)	1.393(3)	N(6)–C(35)	1.388(3)
N(12)–C(27)	1.365(4)	N(10)–C(36)	1.321(3)
N(10)–C(44)	1.382(4)	N(3)–C(9)	1.354(3)
N(5)–C(4)	1.326(3)	N(3)–C(17)	1.383(3)
N(1)–C(1)	1.301(3)	N(4)–C(3)	1.309(3)
N(2)–C(2)	1.307(4)	N(8)–C(18)	1.317(3)
C(25)–C(24)	1.381(4)	C(4)–C(3)	1.438(4)
C(25)–C(26)	1.402(4)	C(4)–C(8)	1.494(4)
C(19)–C(20)	1.344(4)	C(16)–C(15)	1.371(4)
C(19)–C(18)	1.454(3)	C(16)–C(17)	1.405(4)
C(13)–C(14)	1.369(4)	C(14)–C(15)	1.406(4)
C(13)–C(12)	1.403(4)	C(30)–C(31)	1.417(4)
C(29)–C(28)	1.349(4)	C(30)–C(35)	1.423(4)
C(29)–C(30)	1.427(4)	C(1)–C(2)	1.448(3)
C(1)–C(5)	1.487(4)	C(24)–C(23)	1.402(4)
C(3)–C(7)	1.487(4)	C(37)–C(36)	1.438(4)
C(26)–C(21)	1.411(4)	C(20)–C(21)	1.438(4)
C(11)–C(10)	1.349(4)	C(35)–C(34)	1.411(4)
C(11)–C(12)	1.421(4)	C(39)–C(40)	1.409(4)
C(31)–C(32)	1.365(4)	C(39)–C(44)	1.415(4)
C(38)–C(37)	1.349(4)	C(34)–C(33)	1.380(4)
C(38)–C(39)	1.421(4)	C(21)–C(22)	1.404(4)
C(2)–C(6)	1.495(4)	C(23)–C(22)	1.373(4)
C(9)–C(10)	1.430(4)	C(17)–C(12)	1.431(4)
C(27)–C(28)	1.423(4)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(2)Co(1)N(3)	80.4(1)	N(5)Co(1)N(6)	80.3(1)
N(2)Co(1)N(4)	96.1(1)	N(4)Co(1)N(1)	98.64(9)
N(5)Co(1)N(4)	80.8(1)	N(2)Co(1)N(1)	81.06(9)
N(5)Co(1)N(1)	94.1(1)	N(6)Co(1)N(3)	95.10(9)
N(1)Co(1)N(6)	85.50(9)	N(4)Co(1)N(3)	87.00(9)
N(4)Co(1)N(6)	160.9(1)	N(1)Co(1)N(3)	161.0(1)
N(5)Co(1)N(3)	104.7(1)	N(2)Co(1)N(6)	103.0(1)
N(2)Co(1)N(5)	173.75(9)		



**Рис. 1.** Пространственное изображение и значения относительных энергий  $\Delta E$  в ккал/моль таутомерных форм (а)–(в) лиганда  $H_2L$ .

синглет интенсивностью  $2H$  в области 10.21 м.д. от  $NH$ -групп, который исчезает при добавлении  $D_2O$ , что указывает на подвижный характер этих протонов. Такое положение сигналов подвижных  $N_{гидр}H$ -протонов позволяет предположить реализацию в растворе единственного симметричного *бис*-гидразонового таутомера (а) (см. рис. 1). *Бис*-хинолоновый таутомер (в) в растворе ДМСО не присутствует, так как в этом случае сигнал  $N_{хин}H$  должен быть сдвинут в слабое поле благодаря дезэкранирующему эффекту гетероароматического фрагмента (например, в спектре ЯМР  $^1H$  2-хинолона в ДМСО- $d_6$  этот сигнал наблюдается при 12.6 м.д.).

Для определения наиболее устойчивого таутомера лиганда  $H_2L$  было проведено квантово-химическое моделирование строения таутомеров

(а)–(в) в рамках теории функционала плотности (уровень теории B3LYP6-311++G\*\*). Оценочными параметрами устойчивости являлись полная и относительная энергии таутомеров в газовой среде. В качестве сравнительной выступила форма с наименьшей полной энергией. Графическое изображение и значение относительных энергий, оптимизированных таутомерных форм представлены на рис. 1.

Результаты квантово-химического моделирования показали, что наиболее устойчивой является симметричная *бис*-гидразоновая форма (а), в которой атомы водорода локализованы на атомах азота гидразоновых фрагментов, что совпадает с экспериментальными результатами спектроскопии ЯМР. *Бис*-хинолоновая форма (б) является наименее устойчивой и дестабилизирована относительно формы (а) на 5.52 ккал/моль. Несимметричная форма (в) с локализацией протона на атомах азота

**Таблица 3.** Геометрические характеристики внутри- и межмолекулярных водородных связей в кристаллической структуре соединения I

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
N(7)–H...N(10)	0.81	2.15	2.938(2)	164.5
N(7)–H...N(4)	0.81	2.63	3.165(3)	125.3
N(11)–H...Br(1)	0.83	2.43	3.220(3)	161.5

гидразонового и хинолинового фрагментов дестабилизирована на 3.10 ккал/моль. Достаточно большая разница в энергиях между таутомерными формами (а)–(в) определяет присутствие в растворе единственного изомера (а).

При взаимодействии H<sub>2</sub>L с бромидом кобальта(II) было получено соединение [Co(HL)<sub>2</sub>]Br · ДМСО (I), где HL – монодепротонированная форма лиганда (схема 1). На такой состав и строение соединения указывают данные элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, магнетохимии и РСА.

В ИК-спектре комплекса I в области 3197 и 3052 см<sup>-1</sup> наблюдаются две полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям NH-групп. Полосы поглощения валентных колебаний групп C=N претерпевают высокочастотное смещение на 10–20 см<sup>-1</sup>, что указывает на координацию атомов азота азометиновых и хинолиновых фрагментов к иону металла.

Исследование магнитной восприимчивости комплекса I при комнатной температуре показало, что он проявляет диамагнитные свойства, характерные для низкоспиновых соединений Co(III). Это обстоятельство свидетельствует о том, что в процессе комплексообразования происходит окисление иона Co<sup>2+</sup> в Co<sup>3+</sup>. Такое явление достаточно часто наблюдается при получении октаэдрических комплексов Co(II) с лигандами, создающими сильное кристаллическое поле [22]. Его можно объяснить тем, что в низкоспиновом состоянии ион Co<sup>2+</sup> имеет один неспаренный электрон на высоколежащих орбиталях d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> или d<sub>z<sup>2</sup></sub> (состояние: (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>1</sup>), поэтому для достижения более устойчивого состояния (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup> ион Co<sup>2+</sup> легко отдает электрон окислителю, переходя в Co<sup>3+</sup>.

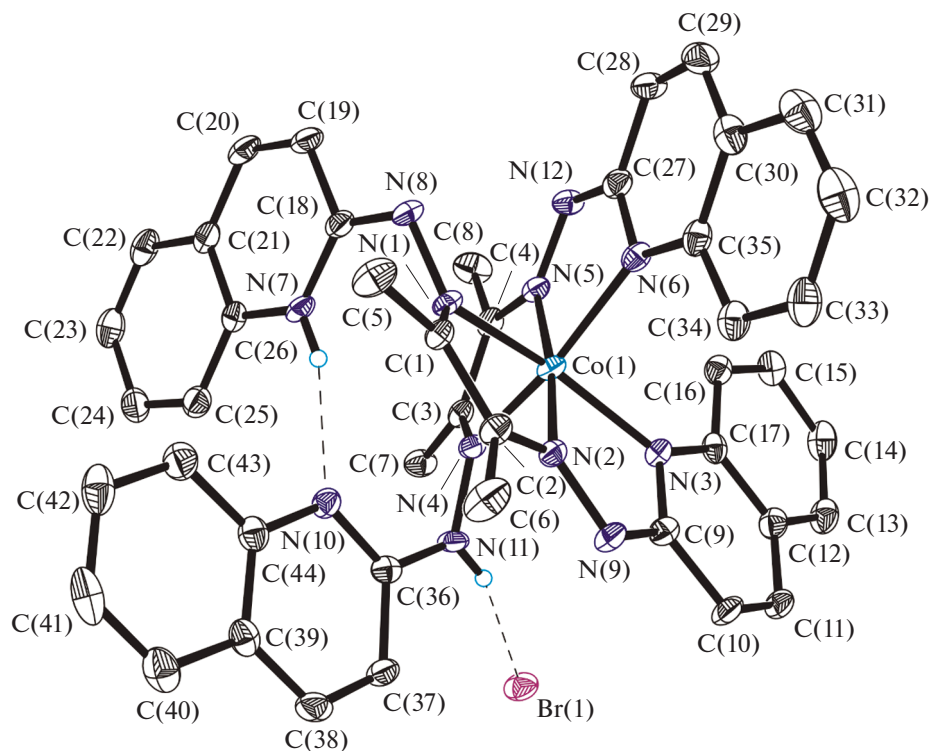
В спектре ЯМР <sup>1</sup>H комплекса I зарегистрированы следующие сигналы: два синглета в области 2.0 и 3.11 м.д. интенсивностью 6H каждый от протонов метильных групп двух диацетильных фрагментов; набор мультиплетов в области 7.0–8.5 м.д. интенсивностью 24H от ароматических протонов хинолиновых фрагментов; два синглета (1H) в области 10.71 и 12.41 м.д. от протонов NH-групп. Неэквивалентность протонов метильных и NH-

групп, а также форма сигналов ароматических протонов указывает на то, что лиганды в комплексе находятся в различных таутомерных формах. Небольшой сдвиг одного из NH сигналов в комплексе (10.71 м.д.) по отношению к соединению H<sub>2</sub>L (10.21 м.д.) можно отнести за счет координации одного из лигандов с сохранением гидразоновой таутомерной формы, а значительный сдвиг второго сигналов в слабое поле (12.41 м.д.) может быть объяснено только реализацией хинолинового таутомера для второго лиганда.

Это предположение подтверждается результатами РСА комплекса I. На рис. 2 показана молекулярная структура соединения, которая представлена гексакоординированным катионным комплексом кобальта(III) с внешнесферным бромид анионом, а также двумя сольватными молекулами ДМСО.

Катионный комплекс Co(III) образован двумя неэквивалентными монодепротонированными бис-хинолилгидразонами (HL), которые, как и в растворе ДМСО (что было независимо установлено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H), так и в кристаллическом виде находятся в различных таутомерных формах. Каждый из лигандов, несмотря на наличие большего количества координационных возможностей, выступает как тридентатный, а атомы азота одного из хинолиновых фрагментов каждого лиганда не участвуют в координации иона Co(III), при этом один из них (N(7)) протонирован и участвует в образовании внутримолекулярной межлигандной водородной связи N(7)–H...N(10) с другим атомом азота в хинолиновом фрагменте второго лиганда, как показано на рис. 2. Второй лиганд находится в гидразоновой форме, атом водорода, соответственно, локализован у атома азота N(11); в этом случае образуется межмолекулярная водородная связь с бромид анионом. Геометрические характеристики водородных связей представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что несмотря на близкие значения расстояния донор–акцептор атома азота N(7) с атомом N(4) гидразонового фрагмента второго лиганда, водородная связь, образованная фрагментом N(7)H, ориентирована на гетероциклический атом азота N(10), о чем свидетельствует близкий к оптимальному угол DHA и расстояние H...N(10) 2.152 Å (что на 0.59 Å



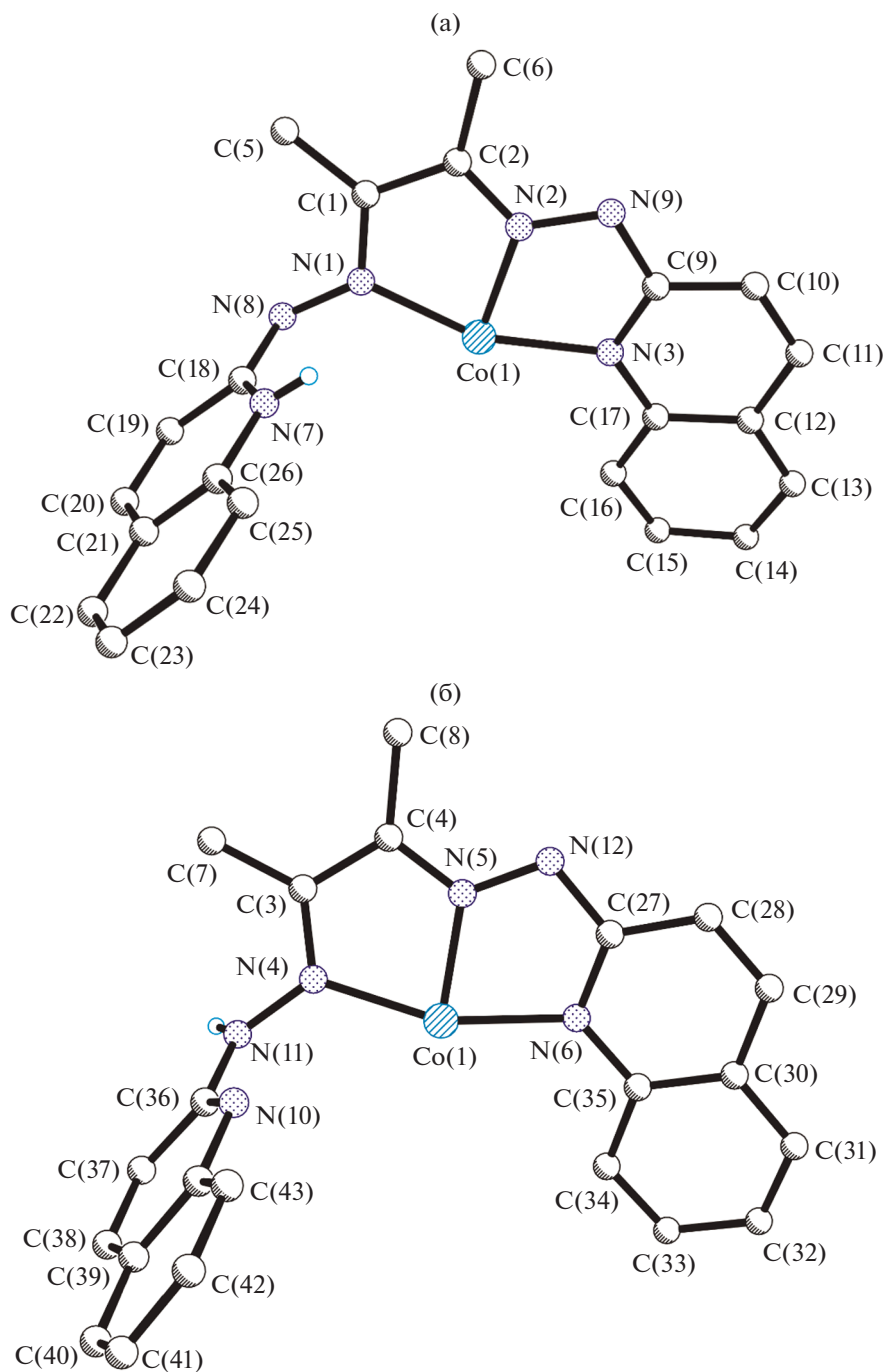
**Рис. 2.** Молекулярная структура соединения I. Штриховыми линиями показаны внутри- и межмолекулярные водородные связи. Сольватные молекулы ДМСО и атомы водорода, не участвующие в образовании Н-связей, не показаны для ясности.

меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и азота). О прочности межлигандной связи N(7)–H...N(10) можно судить, сравнивая ее геометрические характеристики с другими охарактеризованными структурно соединениями. По данным Кембриджской базы структурных данных (КБСД, версия CSD 5.42 с дополнениями от февраля и мая 2021 года), для 132 производных хинолона, образующих межмолекулярную водородную связь NH с гетероароматическим атомом азота, среднее значение расстояний D...A и H...A равны  $3.165 \pm 0.205$  и  $2.357 \pm 0.248$  Å соответственно. Для соединения I данные расстояния значительно меньше средних значений.

Структурные характеристики водородной связи N(7)–H...Br(1) также свидетельствуют об ее прочности, угол DNA близок к  $180^\circ$ , расстояние H...Br(1)  $2.427$  Å (что на  $0.62$  Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и брома). Для 20 структур ациклических гидразонов с межмолекулярной водородной связью NH с бромид-анионом, обнаруженных в КБСД, среднее значение расстояний N...Br и NH...Br равны  $3.412 \pm 0.112$  и  $2.671 \pm 0.164$  Å соответственно, существенно превышая аналогичные расстояния в соединении I.

Следует отметить, что локализация атомов водорода при атомах азота в лигандах коррелирует с

распределением в них длин связей. Действительно, геометрическое строение лигандов, координирующихся к иону кобальта(III) в разных таутомерных формах различно; на рис. 3 представлено сравнение длин связей в них. В каждом из рассматриваемых лигандов имеются различные связи N–N, одна из которых одинарная N(1)–N(8) или N(4)–N(11) ( $1.392(3)$  Å), а другая имеет более выраженный двойной характер N(2)–N(9) и N(5)–N(12) ( $1.347(3)$  и  $1.336(3)$  Å соответственно). Следует отметить, что связь C(4)–N(5)  $1.324(3)$  Å превосходит по длине аналогичные, лежащие в интервале  $1.301(3)$ – $1.309(3)$  Å. Связь C(18)–N(8)  $1.317(3)$  Å существенно короче аналогичных одинарных связей C–N ( $1.359(3)$ – $1.365(3)$  Å). Обращает на себя внимание, удлинение связей C–N вблизи протонированного атома азота N(7) ( $1.361(3)$  и  $1.393(3)$  Å) по сравнению с аналогичными в непротонированном некоординированном хинолиновом фрагменте, они ожидаемо сравнимы с таковыми в координированных к иону металла хинолиновых фрагментах. Координация лиганда в разных таутомерных формах дополнительно подтверждаются различием в величинах валентных углов при гетероатоме в протонированном и непротонированном хинолиновых фрагментах CN(7)C  $123.8(2)^\circ$  и CN(10)C  $117.4(2)^\circ$ .



**Рис. 3.** Координация лигандов в хинолоновой (а) и гидразоновой (б) формах в составе катионного комплекса в соединении I.

В отличие от свободных молекул, лиганды имеют неплоское строение, хинолиновые фрагменты в них находятся под углами 89.2° и 78.3° для лигандов в хинолоновой и гидразоновой формах соответственно. Хинолиновые фрагменты разных лигандов, которые координируются и не координируются к иону кобальта, также находят-

ся примерно перпендикулярно друг к другу, 75.2° и 84.9° соответственно.

Ион Co(III) имеет искаженное октаэдрическое полностью азотное координационное окружение. Октаэдр CoN<sub>6</sub> слегка сжат вдоль направления N(2)–Co(1)–N(5), среднее значение апикальных длин связей Co–N (1.870(2) Å). В экваториальной

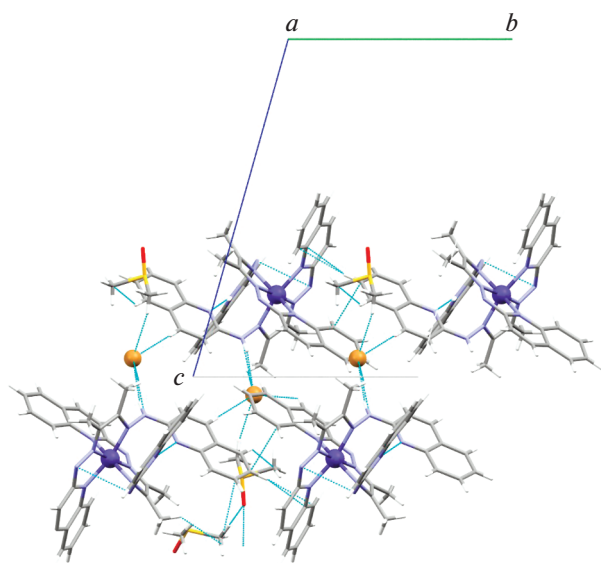


Рис. 4. Кристаллическая упаковка I: проекция на кристаллографическую плоскость  $bc$  (штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты).

плоскости длины связей  $Co-N$  незначительно отличаются между собой и лежат в интервале 1.937(2)–1.985(2) Å. Для оценки искажений от идеальной октаэдрической геометрии были использованы параметры октаэдрического искажения ( $\Sigma$ ,  $\Theta$  и  $\zeta$ ). Параметры искажения  $\Sigma$ ,  $\Theta$  и  $\zeta$  для катионного комплекса в соединении I составили 96.73°, 305.36° и 0.253 Å соответственно; что указывает на существенные искажения в валентных (см. табл. 2) и диэдральных углах при не столь сильных отличиях в длинах связей  $Co-N$  (идеальный октаэдрический комплекс соответствует  $\Sigma = \Theta = 0$ ). Структурные искажения координационной среды иона кобальта(III) также были определены по программе SHAPE (2.216 для октаэдра и 9.981 для тригонально-призматического окружения, где нулевое значение показателя означает идеальную октаэдрическую геометрию). Проведенный анализ указывает на однозначное отличие от тригонально-призматического окружения, в пользу искаженного октаэдрического.

На основании баланса зарядов и длин связей  $Co-N$  (табл. 2) ион кобальта в рассматриваемом комплексе находится в низкоспиновом трехвалентном состоянии, что согласуется с диамагнитными свойствами данного комплекса.

На рис. 4 показана кристаллическая упаковка I. Соединение I кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Помимо электростатических сил, кристаллическая структура I стабилизирована водородными связями между бромид-анионами и молекулами катионного комплекса, а также сольватными молекулами ДМСО, атомы кислорода молекул

ДМСО также участвуют в межмолекулярных  $H$ -связях (рис. 4).

Таким образом, в настоящей работе был проведен синтез и исследование новой полиидентантной лигандной системы – продукта конденсации 2-гидразинохинолина с диацетиллом. По данным спектроскопии ЯМР и квантово-химического моделирования показано, что полученное соединение существует в единственной бис-гидразонной таутомерной форме. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что при взаимодействии с бромидом кобальта(II) образуется низкоспиновый комплекс  $Co(III)$  несимметричного строения, в котором две монодепротонированные молекулы лиганда находятся в разных таутомерных формах – гидразоновой и хинолоновой. Одновременная реализация различных форм лиганда в металлохелате определяется прочными водородными связями между лигандами и одного из лигандов с внешнесферным бромид-анионом, которые стабилизируют соответствующие таутомерные формы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ АААА-А19-119092390076-7) ИПХФ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.O., Ammireddy V.R.* // J. Chem. 2012. V. 9. P. 1288.
2. *Rollas S., Küçükgülzel Ş.G.* // Molecules. 2007. V. 12. P. 1910.
3. *Popp F.D.* // Eur. J. Med. Chem. 1989. V. 24. № 3. P. 313.
4. *Reece P.A.* // Med. Res. Rev. 1981. V. 1. № 1. P. 73.
5. *Bakale R.P., Ganesh N.N., Mangannavar C.V. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 73. P. 38.
6. *Usegi K., Sik L.J., Nishioka H. et al.* // Microchem. J. 1994. V. 50. № 1. P. 88.
7. *Singh R.B., Jain P., Singh R.P.* // Talanta. 1982. V. 29. № 2. P. 77.
8. *Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Yu.P. et al.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1199. Art. № 126952.
9. *Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 20. P. 6960.
10. *Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Yu.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 1. P. 43.
11. *Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
12. *Понов Л.Д., Распопова Е.А., Бородкин С.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 3. С. 432 (*Popov L.D., Raspopova E.A., Borodkin S.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 410). <https://doi.org/10.1134/S1070363220030135>



13. *Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 405. P. 169.
14. *Tupolova Y.P., Levchenkov S.I., Popov L.D. et al.* // NJC. 2021. V. 45. № 27. P. 12236.
15. *Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В.* // Хим.-фарм. журн. 1992. Т. 26. № 5. С. 30.
16. *Al-Sha'alan N.H.* // Molecules. 2007. V. 12. P. 1080.
17. *Marzano C., Pellei M., Tisato F., Santini C.* // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2009. V. 9 P. 185.
18. *Santini C., Maura Pellei M., Gandin V. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 815.
19. *Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченко С.И. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 3. 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/S1070328419030060>
20. *Туполова Ю.П., Щербаков И.Н., Ткачев В.В. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 43 (*Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 132). <https://doi.org/10.1134/S1070328418020112>
21. *Lyubchenko S.N., Shcherbakov I.N., Tupolova Y.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 502. Art. № 119284.
22. *Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Y.P. et al.* // NJC. 2020. V. 44. № 5. P. 2146.
23. *Дзиомко В.М., Красавин И.А., Мирошкина Н.И.* // Методы получения химических реактивов и препаратов. 1965. № 12. С. 50.
24. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
25. *Frisch M.J.* Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
26. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft. Version 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.
27. CrysAlisPro. Version 171.36.20. Yarnton Oxfordshire (England): Agilent Technologies UK Ltd., 2011.
28. SHELXTL. Version 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2000.

УДК 546.185;546.922;547.53.024;548.312.2

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II): $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$ И *транс*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_3$

© 2022 г. А. Р. Зыкова<sup>1, \*</sup>, В. В. Шарутин<sup>1</sup>, О. К. Шарутина<sup>1</sup>, О. С. Ельцов<sup>2</sup><sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: zykovaar@susu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 20.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Комплексы двухвалентной платины  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$  (I) и *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (II  $\cdot \text{CHCl}_3$ ) получены взаимодействием гексахлороплатиноводородной(IV) кислоты с хлоридом (гидроксиметил)трифенилфосфония в смеси ацетонитрил–вода (4 : 1). Растворение кристаллов комплекса I в диэтилсульфоксиде приводит к образованию кристаллов комплекса II. Строение комплексов установлено методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2055552 (I), 2055809 (II  $\cdot \text{CHCl}_3$ )). Атомы платины в комплексах I и II  $\cdot \text{CHCl}_3$  имеют плоско-квадратную координацию. Кристаллическая структура комплексов I и II  $\cdot \text{CHCl}_3$  стабилизируется за счет межмолекулярных контактов. Термический анализ кристаллов комплекса I показал неустойчивость соединения и потерю веса при 170 и 305°C. Термограмма кристаллов комплекса II  $\cdot \text{CHCl}_3$  показала потерю молекулы растворителя при 170°C и плавное падение ТГ-кривой после доведения платформы до 310°C.

**Ключевые слова:** тетрахлоороплатинат (гидроксиметил)трифенилфосфония, дихлоро-*бис*(трифенилфосфин)платина, рентгеноструктурный анализ, термическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0132344X22060081

Координационные комплексы платины представляют фундаментальный интерес, поскольку обладают широким спектром применимости. С момента открытия цитотоксического действия, комплексы платины активно применяют в химиотерапии [1–6]. Кроме того, они проявляют противовоспалительные, противомикробные, противогрибковые [7, 8], а также каталитические свойства [9–12]. Комплексы платины, содержащие в качестве лиганда амины, сульфиды, фосфины и стибины, широко исследуются в различных областях металлорганической химии [13, 14]. Липофильные катионы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+$  являются важными прекурсорами для платиновых комплексов, содержащих органические лиганды [15]. Соли тетраорганилфосфония проявляют дезинфицирующие свойства [16–19].

В литературе описано малое количество комплексов платины с моноядерными тетрахлоороплатинат-анионами и катионами органилтрифенилфосфония [20–24]. Наиболее эффективным методом синтеза таких соединений является взаимодействие галогенидов тетраорганилфосфония с

калиевой солью тетрахлоороплатиновой кислоты в воде [21].

Ранее мы исследовали реакции комплексной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с хлоридами органилтрифенилфосфония в ацетонитриле, которые приводили к образованию соответствующих гексахлороплатинов(IV) [25]. В настоящей работе показано, что такая реакция с хлоридом (гидроксиметил)трифенилфосфония в смеси ацетонитрил–вода (4 : 1) идет нетипично, а с образованием смеси новых комплексных соединений платины(II):  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OH}]_2[\text{PtCl}_4]$  (I) и *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (II  $\cdot \text{CHCl}_3$ ). Мы осуществили синтез новых комплексов и изучили их кристаллическую структуру и термическую устойчивость.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием ацетонитрила и дистиллированной воды. В работе использовали гексахлороплатиноводород-

ную кислоту, полученную по методике, описанной в [26].

ИК-спектры комплексов снимали на ИК-Фурье-спектрометре SHIMADZU IRAffinity-1S в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Твердые образцы готовили в таблетках KBr.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE NEO NMR (600 МГц). Химические сдвиги измеряли от внутреннего стандарта TMS для ядер <sup>1</sup>H, от внешнего стандарта H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> для <sup>31</sup>P. Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA1108 CHNS-O.

Термографический анализ (ТГ) и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов проводили с использованием термического анализатора STANetzschSTA 449C Jupiter (в атмосфере воздуха, динамический режим, температура 0–380 К).

**Синтез тетрахлороплатината(II) (гидроксиметил)трифенилфосфония I.** К раствору 0.66 г (2.0 ммоль) хлорида (гидроксиметил)трифенилфосфония в 5 мл смеси ацетонитрил–вода (4 : 1) приливали раствор 0.5 г (2.0 ммоль) гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты в 5 мл смеси ацетонитрил–вода. Раствор концентрировали. Наблюдали образование двух типов кристаллов: красно-коричневые I (0.37 г, 40%, T<sub>пл</sub> = 195°C) и бесцветные кристаллы II. Смесь кристаллов разделяли перекристаллизацией из хлороформа, при этом кристаллы комплекса I не растворялись, их отфильтровывали и высушивали.

ИК-спектр I (ν, см<sup>-1</sup>): 3255 (O–H), 3039 (C<sub>Ar</sub>–H), 1484 (C<sub>Ar</sub>), 1438 (C<sub>Ar</sub>). Спектр ПМР I (DMSO-d<sub>6</sub>; 600 МГц; δ, м.д.): 4.80 (м., 1H, OH); 4.67 (м., 2H, CH<sub>2</sub>); 7.42 (д., 6H, м-H<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 7.81 Гц); 7.55 (м., 6H, p-H<sub>Ph</sub>); 7.67 (м., 2H, o-H<sub>Ph</sub>). <sup>31</sup>P ЯМР (δ, м.д.): 25.56.

Найдено, %:	C 49.36;	H 3.93.
Для C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Pt		
вычислено, %:	C 49.40;	H 3.90.

**Синтез транс-дихлоро-бис(трифенилфосфин)платина II · CHCl<sub>3</sub>.** 0.1 г кристаллов комплекса I растворяли в 3 мл диэтилсульфоксида. Раствор концентрировали, наблюдали обесцвечивание раствора и образование бесцветных кристаллов. Выход II 0.045 г (53%), T<sub>пл</sub> = 308°C. Сольват II · CHCl<sub>3</sub> образуется перекристаллизацией транс-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] из хлороформа. ИК-спектры и T<sub>пл</sub> комплексов II и II · CHCl<sub>3</sub> совпадают.

ИК-спектр II · CHCl<sub>3</sub> (ν, см<sup>-1</sup>): 3052 (C<sub>Ar</sub>–H), 1480 (C<sub>Ar</sub>), 1434 (C<sub>Ar</sub>). Спектр ПМР II · CHCl<sub>3</sub>

(DMSO-d<sub>6</sub>; 600 МГц; δ, м.д.): 7.27 (м., 2H, o-H<sub>Ph</sub>); 7.42 (м., 9H, м- + p-H<sub>Ph</sub>), 7.95 (с., H, CHCl<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P ЯМР (δ, м.д.): 13.83.

Найдено, %:	C 48.76;	H 3.43.
Для C <sub>37</sub> H <sub>31</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> Pt		
вычислено, %:	C 48.81;	H 3.41.

**РСА** кристаллов комплексов I и II · CHCl<sub>3</sub> проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Структуры расшифрованы прямым методом, позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [27]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [28] и OLEX2 [29]. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2055552 (I), 2055809 (II · CHCl<sub>3</sub>); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

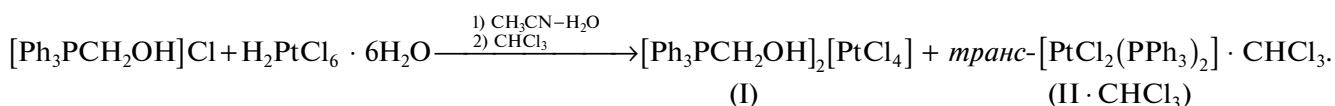
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие эквимольных количеств гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридом (гидроксиметил)трифенилфосфония в смеси ацетонитрил–вода сопровождается образованием красно-коричневых кристаллов тетрахлороплатината(II) (гидроксиметил)трифенилфосфония (I) и бесцветных кристаллов транс-дихлоро-бис(трифенилфосфин)платины (II), которые после перекристаллизации из хлороформа были выделены в виде сольвата транс-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (II · CHCl<sub>3</sub>).

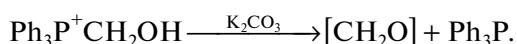
Очевидно, в ходе реакции происходит превращение катиона фосфония с элиминированием формальдегида, который восстанавливает Pt(IV) до Pt(II):

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II · CHCl<sub>3</sub>

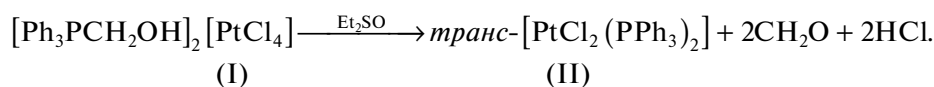
Параметр	Значение	
	I	II · CHCl <sub>3</sub>
<i>M</i>	923.50	1819.79
<i>T</i> , К	293.15	293.15
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/m</i>
<i>a</i> , Å	9.103(4)	12.392(6)
<i>b</i> , Å	15.709(5)	14.184(7)
<i>c</i> , Å	13.155(4)	11.660(6)
α, град	90	90
β, град	105.826(15)	117.550(17)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1809.8(11)	1817.1(17)
<i>Z</i>	2	1
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.695	1.663
μ, мм <sup>-1</sup>	4.294	4.343
<i>F</i> (000)	912.0	892.0
Область измерений θ, град	6.104–56.998	6.596–56.996
Число измеренных отражений	41 121	21 027
Число независимых отражений	4571	2400
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0272	0.1623
Переменных уточнения	221	144
GOOF	1.092	1.041
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0178, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0387	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0323, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0807
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0244, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0413	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0323, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0807
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	–0.39/0.81	–1.48/1.29



В [30] представлен процесс образования формальдегида и трифенилфосфина при обработке (гидроксиэтил)трифенилфосфония карбонатом калия:



При растворении кристаллов комплекса I в диэтилсульфоксиде (Et<sub>2</sub>SO) наблюдали постепенное обесцвечивание раствора и образование бесцветных кристаллов комплекса II, а не предполагаемый продукт встраивания молекулы растворителя в координационную сферу платины:



Превращение комплекса I в II заслуживает подробного изучения. Измерение температуры

плавления комплекса I в открытом капилляре показало, что при 195–197°C происходит обесцвечива-

**Таблица 2.** Основные длины связей и валентные углы в структурах I и II · CHCl<sub>3</sub>

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Pt(1)Cl(1)	2.3121(11)	P(1)–C(11)	1.790(2)
Pt(1)Cl(1')	2.3121(11)	P(1)–C(1)	1.794(2)
Pt(1)–Cl(2)	2.3044(10)	P(1)–C(21)	1.796(2)
Pt(1)–Cl(2')	2.3044(10)	P(1)–C(7)	1.822(2)
II · CHCl <sub>3</sub>			
Pt(1)–P(1)	2.3224(17)	P(1)–C(11)	1.854(4)
Pt(1)–P(2)	2.3223(17)	P(1)–C(1)	1.796(4)
Pt(1)–Cl(1)	2.3119(18)	P(1)–C(21)	1.828(4)
Pt(1)–Cl(2)	2.3119(18)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
I			
Cl(1')Pt(1)Cl(1)	180.0	C(11)P(1)C(1)	109.28(10)
Cl(2)Pt(1)Cl(1')	90.43(3)	C(11)P(1)C(21)	110.02(10)
Cl(2')Pt(1)Cl(1')	89.57(3)	C(11)P(1)C(7)	107.95(12)
Cl(2')Pt(1)Cl(1)	90.43(3)	C(1)P(1)C(21)	110.90(10)
Cl(2)Pt(1)Cl(1)	89.57(3)	C(1)P(1)C(7)	109.81(11)
Cl(2)Pt(1)Cl(2')	180.0	C(21)P(1)C(7)	108.84(11)
II · CHCl <sub>3</sub>			
P(2) Pt(1)P(1)	180.0	Cl(1)Pt(1)Cl(2)	180.0
Cl(1)Pt(1)P(2)	87.48(5)	C(11)P(1) Pt(1)	109.48(15)
Cl(2)Pt(1)P(1)	87.47(5)	C(21)P(1) Pt(1)	113.41(17)
Cl(1)Pt(1)P(1)	92.52(5)	C(1)P(1)C(1)	119.6(2)
Cl(2)Pt(1)P(2)	92.53(5)	C(1)P(1)Pt(1)	118.95(16)

ние красно-коричневых кристаллов комплекса. Полное разложение кристаллов наблюдается при 308–310°C. Мы предположили, что в указанном интервале температуры комплекс I переходит в комплекс II.

Для оценки термического поведения комплексов был использован метод ДСК в интервале температур 0–380 К.

При нагревании на кривой ДСК I наблюдаются тепловые эффекты: интенсивный эндотермический сигнал в интервале 165–225°C и сигнал малой интенсивности, переходящий в экзотермический при 290–320°C. На кривой ДСК комплекса II · CHCl<sub>3</sub> наблюдается экзотермический сигнал при 295–340°C. При проведении термогравиметрического анализа, кривая ТГ I показывает потерю веса 13.91% при 165–215°C, соответствующую высвобождению 2CH<sub>2</sub>O и HCl (теор. 13.51%). Процесс превращения, согласно данным

калориметрии, начинается при 171°C (рис. 1). Плавление вещества происходит при 305°C (температура плавления *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 310°C [31]. Кривая ТГ II · CHCl<sub>3</sub> показывает потерю веса 15.51% в диапазоне температур 300–360°C, связанную с высвобождением сольватной молекулы растворителя, после 310°C ТГ-кривая плавно падает. Полученные данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа подтверждают неустойчивость комплекса I и его превращение в II · CHCl<sub>3</sub> при термической обработке.

Строение синтезированных комплексов доказано методами спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, элементным и рентгеноструктурным анализами.

ИК-спектры и *T*<sub>пл</sub> бесцветных кристаллов комплексов II и II · CHCl<sub>3</sub>, полученных по схемам 3 и 1 соответственно, идентичны. ИК-

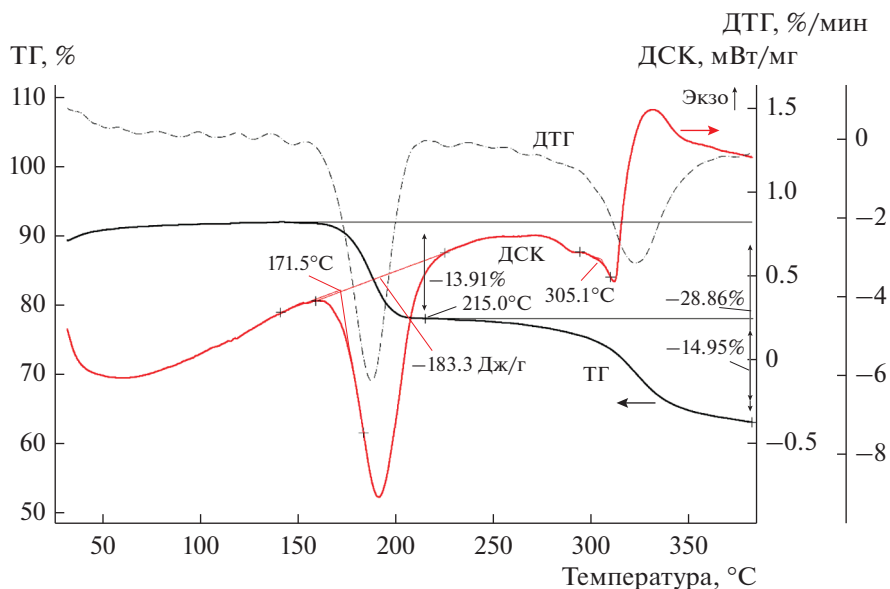


Рис. 1. ДСК-, ТГ-кривые комплекса I.

спектры соединений I и II · СНCl<sub>3</sub> содержат характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: 1484, 1438 см<sup>-1</sup> для I и 1480, 1434 см<sup>-1</sup> для II · СНCl<sub>3</sub>, а также наблюдаются полосы средней интенсивности при 3039 см<sup>-1</sup> (I), 3052 см<sup>-1</sup> (II · СНCl<sub>3</sub>), соответствующие валентным колебаниям C<sub>Ar</sub>-H. В спектре комплекса I присутствует уширенная полоса при 3255 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями связи ν(O-H).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H в области слабого поля (7.36–7.67 м.д.) наблюдаются сигналы протонов фенильных колец. Мультиплетный сигнал протона гидроксильной группы –ОН комплекса I фиксируется при 4.80 м.д. Спектр II · СНCl<sub>3</sub> содержит сигнал сольватной молекулы СНCl<sub>3</sub> в виде синглета в области 7.95 м.д. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P наблюдаются одиночные сигналы фосфора при 25.56 м.д. (I) и 13.83 м.д. (II · СНCl<sub>3</sub>).

По данным РСА, катион [Ph<sub>3</sub>РСН<sub>2</sub>ОН]<sup>+</sup> комплекса I имеет тетраэдрическую координацию атома фосфора с арильными лигандами и гидроксиметильным заместителем в вершинах тетраэдра (рис. 2а). Гидроксиметильная группа разупорядочена по двум положениям. Углы СРС близки к теоретическому значению 108.84(11)°–110.90(10)°. Расстояние Р–С<sub>R</sub> (1.822(2) Å) больше, чем длины связей Р–С<sub>Ar</sub> (1.790(2)–1.796(2) Å). С целью минимизирования внутримолекулярных взаимодействий плоскости трех фенильных колец повернуты друг к другу почти перпендикулярно, наклоны составляют: 88.94° между С(1)–С(6) и

С(11)–С(16), 87.17° между С(11)–С(16) и С(21)–С(26), 77.81° между С(1)–С(6) и С(21)–С(26).

Плоско-квадратная координация атома платины в анионе [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> не искажена. Анион высокосимметричен, имеет симметричные плоскости Cl(1)PtCl(2) и Cl(1')PtCl(2'). Атом платины располагается в центре инверсии, длины связей Pt–Cl составляют 2.304(10), 2.312(11) Å, что несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и хлора (2.35 Å) [32] и практически не отличаются от аналогичных анионов [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [21, 23]. Транс-углы ClPtCl равны 180°, цис-углы ClPtCl 89.57(3)° и 90.43(3)°. Наличие коротких контактов между катионами и анионами является особенностью строения галогеноплатинатов тетраорганилфосфония. Каждый катион связан с двумя анионами слабыми межмолекулярными контактами C<sub>Ar</sub>-H...Cl 2.77–2.853 Å, O-H...Cl 2.35–2.87 Å (рис. 3). Каждый катион взаимодействует с двумя соседними катионами, образуя цепочки из катионов. Так, *мета*-протоны фенильного кольца образуют слабые контакты с атомами углерода фенильного кольца C–H...C<sub>Ar</sub> (2.82 Å) и атомами кислорода C–H...O (2.52 Å) соседних катионов. Между катионами и анионами присутствуют опорные контакты C–O...Cl (3.13 Å, что составляет 95% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов контактирующих атомов) [33]. Каждый анион окружен четырьмя катионами, образуя цепочку, экранированную с обеих сторон цепочками катионов, вдоль кристаллографической оси *c*. Короткие контакты между анионами отсутствуют ввиду большого размера фосфониевых катионов.

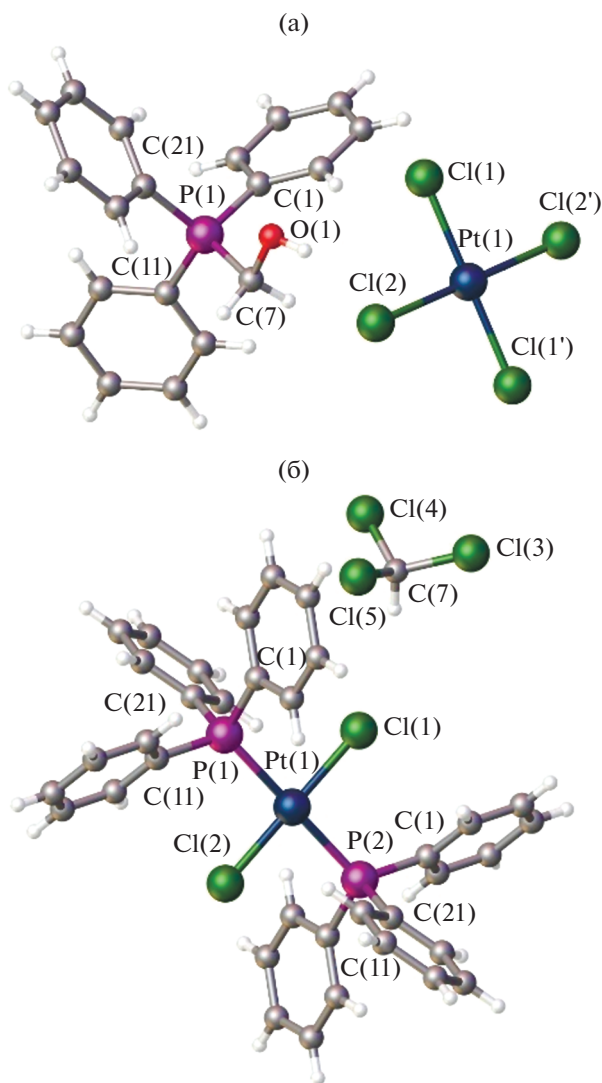


Рис. 2. Общий вид комплексов: I (а), II · CHCl<sub>3</sub> (б).

Дихлоро-*бис*(трифенилфосфин)платина известна в *цис*- и *транс*-изомерных формах [34, 35], причем *транс*-изомер получают фотохимической изомеризацией комплекса *цис*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [31].

Структуры триклинной модификации *транс*-дихлоро-*бис*(трифенилфосфин)платины и орторомбической модификации, содержащей две молекулы дихлорметана, представлены в [31] и [35] соответственно.

Кристаллы комплекса *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] II · CHCl<sub>3</sub> имеют моноклинную модификацию. Атом платины комплекса II · CHCl<sub>3</sub> имеет плоско-квадратную координацию, объемные фосфиновые лиганды имеют *транс*-ориентации (рис. 26). Длины связей и валентные углы комплекса II · CHCl<sub>3</sub> близки к аналогичным в *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [34] и *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [35]. Длины

связей Pt–P равны 2.3224(17), (2.3163(11) Å [34], 2.3095(7) Å [35], Pt–Cl – 2.3119(18), 2.2997(11) Å [34], 2.3086(7) Å [35]. Атомы платины имеют искаженную плоско-квадратную геометрию: P(1)PtCl(1) 87.47(5)° (87.88(4)° [34], 86.62(3)° [35]) и P(1)PtCl(2) 92.52(5)° (92.12(4)° [34], 93.38(3)° [35]), *транс*-углы P(1)PtP(2) и Cl(1)PtCl(2) равны 180° (*i* 1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*). Полученные значения несколько отличаются от подобных в *цис*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], в котором присутствуют пространственные затруднения [31]. Длины связи P–C варьируют в интервале 1.796(4)–1.854(4) Å, величина угла C(1)P(1)Pt 118.95(16)° значительно отклоняется от двух других углов (109.48(15)° и 113.41(17)°). Сольватная молекула хлороформа разупорядочена по четырем позициям с заселенностью 0.25. Одно фенильное кольцо разупорядочено по двум положениям со вкладками 0.5/0.5, два других фенильных кольца – по двум положениям с вкладками 0.48/0.52.

Кристаллическая структура комплекса II · CHCl<sub>3</sub> стабилизируется межмолекулярными контактами C–H···N 2.1 Å и C–H···C 2.3, 2.8 Å (рис. 4). Пространственная сетка кристалла образуется за счет водородных связей с участием атома водорода сольватной молекулы хлороформа и атома хлора молекулярного комплекса C–H(7)···Cl(2) (2.9 Å).

Таким образом, реакция гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридом (гидроксиметил)трифенилфосфония в смеси ацетонитрил–вода сопровождается восстановлением платины(IV) до платины(II). Образование смеси комплексных соединений платины(II): [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>OH]<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] и *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] обусловлено превращением катиона, сопровождающееся элиминированием формальдегида, который выполняет роль восстановителя. Особенности строения полученных комплексов изучены с помощью РСА.

Показано, что комплекс тетрахлороплатината(II) (гидроксиметил)трифенилфосфония (I) неустойчив при растворении в диэтилсульфоксиде или при нагревании и переходит в молекулярный комплекс *транс*-дихлоро-*бис*(трифенилфосфин)платины (II).

Данные реакции являются новыми и легкими методами синтеза *транс*-дихлоро-*бис*(трифенилфосфин)платины, который используется в качестве промежуточного соединения в синтезе других платиновых комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

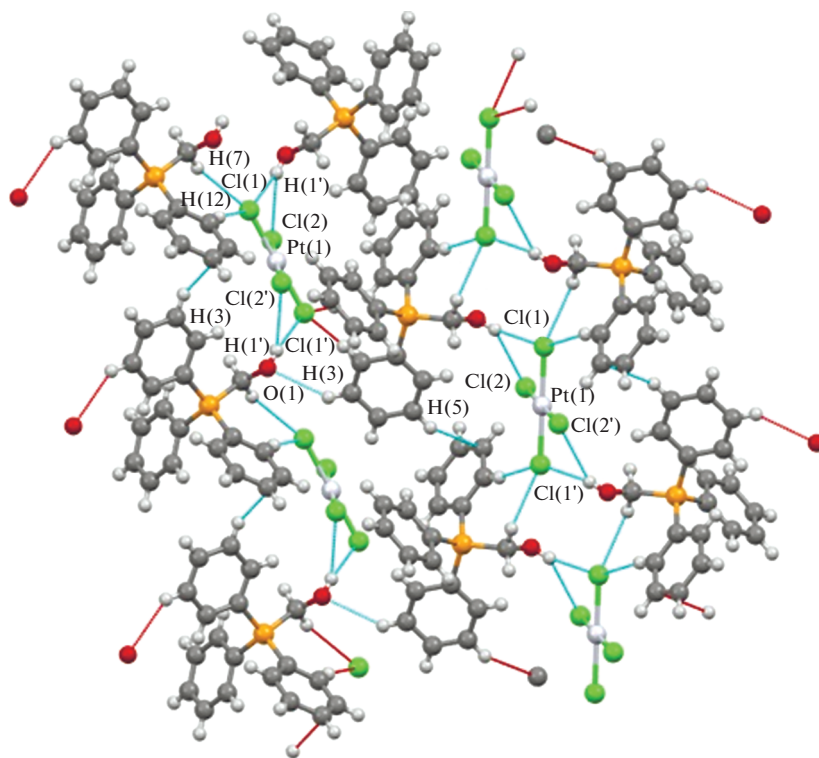


Рис. 3. Упаковка катионов и анионов в кристалле комплекса I.

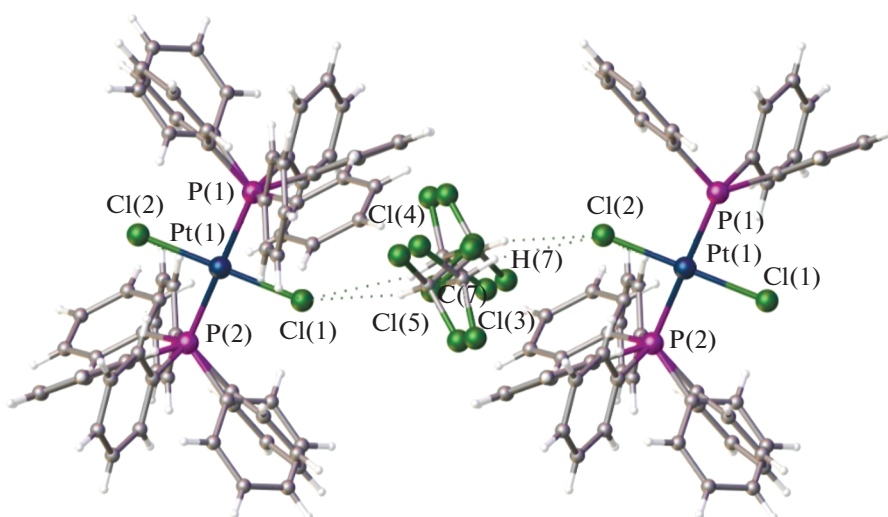


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в комплексе II · 3CHCl<sub>3</sub>.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.А. Жеребцову за проведение дифференциально-сканирующей калориметрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулинчик Т.В. // Медицинские технологии, оценка и выбор. 2013. Т. 1. С. 87.
2. Hizal S., Hejl M., Jakupec M.A. et al. // Inorg. Chem. Acta. 2019. V. 491. P. 76.
3. Varbanov H.P., Jakupec M.A., Roller A. et al. // J. Med. Chem. 2013. V. 56. P. 330.
4. Gramatica P., Papa E., Luini M. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2010. V. 15. P. 1157.
5. Galanski M., Jakupec M.A., Keppler B.K. // Current Medicin. Chem. 2005. V. 12. P. 2075.



6. *Johnstone T.C., Suntharalingam K., Lippard S.J.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 5. P. 3436.
7. *Öğütçü H., Yetim N.K., Özkan E.H.* // Pol. J. Chem. Tech. 2017. V. 19. P. 74.
8. *Watanabe T., Takano M., Ogasawara A. et al.* // Antimicrob. Agents. Chemother. 2000. V. 44. P. 2853.
9. *Ura Y., Gao G., Bao F. et al.* // Organometallics. 2004. V. 23. P. 4804.
10. *Lukin R.Yu., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V. et al.* // Polymers. 2020. V. 12. № 10. P. 2174.
11. *Meister T.K., Riener K., Gigler P. et al.* // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 1274.
12. *Troegel D., Stohrer J.* // Coordination Chemistry Reviews. 2011. V. 255. P. 1440.
13. *Cotton F.A., Francis R.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 2986.
14. *Meek D.W., Straub D.K., Drago R.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 6013.
15. *Bokach N.A., Izotova Yu.A., Haukka M.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. 1261.
16. *Popa A., Davidescu C., Trif R. et al.* // React. Funct. Polym. 2003. V. 55. P. 151.
17. *Masayo I., Tomoo I., Biyuuki K.* Patent JP 2002308713. 2002.
18. *Satoshi H., Hideto O.* Patent JP 2000263706. 2000.
19. *Galkina I.V., Egorova S.* // Medical Almanac. Pharmacy. 2009. V. 8. P. 142.
20. Cambridge Crystallographic Database. Cambridge. Release. 2021.
21. *Kuzniak-Glanowska E., Glosz D., Niedzielski G. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 170.
22. *Albrecht C., Steinborn D., Lis T.* // CSD Communication. 2019. 1895372.
23. *Suslonov V.V., Eliseeva A.A., Novikov A.S. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 24. P. 4180.
24. *Rheingold A.L.* CSD Communication. 2017. 1573034.
25. *Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 89. С. 1414 (*Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al.* // J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 1816).
26. *Черняев И.И.* Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. М.: Наука. 1964. 340 с.
27. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
28. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
29. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
30. *Huang W., Xu J.* // Synth. Commun. 2015. V. 45. P. 1777.
31. *Johansson M.H., Otto S.* // Acta Crystallogr. C. 2000. V. 56. P. 12.
32. *Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832.
33. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
34. *Fun H.K., Chantrapromma S., Liu Y.C. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. 1252.
35. *Sunkel K., Bernhartzeder S., Birk U.* // Z. Naturforsch. 2012. B. V. 67. P. 557.

УДК 547-386+541.49

## Трис-2-(ХИНОЛИЛ-8-ИМИНОМЕТИЛ)ФЕНОЛЯТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. К. И. Антипова<sup>1</sup>, Л. Н. Пунтус<sup>2, 3</sup>, К. А. Лысенко<sup>4</sup>, Д. М. Ройтерштейн<sup>2, 5, 6, \*</sup><sup>1</sup>Московский городской педагогический университет, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Фрязинский филиал, Фрязино, Московская область, Россия<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>5</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия<sup>6</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

\*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 04.12.2021 г.

Принята к публикации 09.12.2021 г.

Взаимодействие 2-(хинолил-8-иминометил)фенолята натрия с хлоридами РЗЭ приводит к образованию гомолигандных моноядерных комплексов  $[Ln\{2-(8\text{-quinoly})N=CH-C_6H_4O\}_3]$ , Ln = La (I), Nd (II), Eu (III), Tb (IV) с 9-координированным ионом РЗЭ. Все полученные комплексы имеют сходное строение, при этом II, III и IV изоструктурны (CIF files CCDC № 2124365 (I), 2124364 (II), 2124366 (III), 2124367 (IV)). Соединения III и IV не обладают люминесценцией, для комплекса II зарегистрирована характеристическая люминесценция в ближнем ИК-диапазоне.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, ONN-донорные лиганды, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X22060019

Большинство ионов РЗЭ  $Ln^{3+}$  с не полностью заполненной 4f-электронной оболочкой способны к люминесценции и демонстрируют характерные узкие линии в спектрах люминесценции [1–3].

Для люминесценции ионов РЗЭ характерны невысокие квантовые выходы, так как она обусловлена запрещенными 4f–4f-переходами. Для повышения квантового выхода люминесценции используют не прямое возбуждение иона РЗЭ через полосы поглощения координированного органического лиганда, способного эффективно поглощать электромагнитное излучение, с последующей передачей возбуждения на ион РЗЭ. Такое использование органического лиганда называют эффектом “антенны” [1, 4]. Часто, в качестве таких лигандов используют гетероциклические органические соединения, координированные с катионом лантанида гетероатомом [5–7]. Органические лиганды в координационной сфере иона РЗЭ также препятствуют контактам с молекулами растворителя, предотвращая тушение люминесценции за счет безызлучательной релаксации из-за колебаний групп O–H, N–H и C–H. Наиболее эффективно в этом отношении использование полидентатных органических лигандов, содержащих

несколько донорных атомов (N, O), способных к координации с катионом РЗЭ, в особенности конденсированных ароматических соединений, способных выступать в роли лиганда-антенны [1, 3, 4]. Особый интерес, при этом вызывают возможные межлигандные взаимодействия, возникающие между объемными лигандами в координационной сфере комплекса РЗЭ и их влияние на фотофизические свойства. Эти взаимодействия могут приводить к возникновению “индуцированных” состояний переноса заряда (ПЗ) [8], вовлеченных в процессы сенсibilизации люминесценции, и управление ими может быть рассмотрено как новый метод дизайна люминесцентных материалов с заданными свойствами.

Цель настоящей работы – выяснение координационных возможностей тридентатного ONN-донорного 2-(хинолил-8-иминометил)фенолятного лиганда в комплексах РЗЭ и изучение фотофизических свойств таких соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические манипуляции проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием

аргон-вакуумной линии и сосудов Шленка. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над NaOH и перегоняли над калий-бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой и бензофеноном. Тoluол перегоняли над натрий-бензофеноном.  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$  получали в соответствии с известной методикой [9]. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AM-300. Для определения содержания лантанида в образце использовали прямое комплексометрическое титрование раствором трилона Б с индикатором ксиленоловым оранжевым. Элементный анализ выполняли на автоматическом CHN-микрoанализаторе Perkin-Elmer.

**Синтез  $[\text{La}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{THF})$  (I).** К раствору безводного хлорида лантана 0.270 г (1.1 ммоль) в 25 мл сухого метанола, добавляли раствор 2-(хинолил-8-иминометил)фенолята натрия, полученного взаимодействием 0.818 г (3.3 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 3.88 мл 0.85 М раствора метилата натрия (3.3 ммоль) в метаноле. Полученную смесь перемешивали 10 ч. Смесь упарили досуха, к остатку добавляли 20 мл ТГФ и 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Раствор отделили от осадка, осадок экстрагировали тетрагидрофураном. Объединенный экстракт упаривали втрое, выпавшие при стоянии в течение недели кристаллы растворяли в 15 мл ТГФ и 5 мл метанола при нагревании ( $T = 60^\circ\text{C}$ ). К смеси осторожно добавляли гексан, смесь оставляли на 2 нед. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и высушили в вакууме. Выход I 0.48 г (46%).

Найдено, %: La 14.72; C 65.16; H 3.81; N 9.27.

Для  $\text{C}_{52}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_4\text{La}$

вычислено, %: La 14.60; C 65.56; H 4.31; N 8.82.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в тетрагидрофуране.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1.80 м. (8H), 3.75 м. (8H), 6.00 д. (3H), 6.2 т. (3H), 6.7 м. (6H), 6.90 м. (3H), 7.15 м. (6H), 7.25 м. (3H), 7.87 м. (3H), 8.02 м. (3H), 9.01 д. (3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 112.3, 117.4, 121.3, 123.0, 123.0, 124.1, 127.0, 128.4, 134.0, 135.3, 136.7, 143.4, 149.0, 152.5, 164.8, 169.6.

**Синтез  $[\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{CHCl}_3)$  (II)** выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из 1.40 г (3.69 ммоль)  $\text{NdCl}_3 \cdot 1.8\text{THF}$ , 2.75 г (11.07 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 13.02 мл (0.85 М, 10.47 ммоль) раствора метилата натрия. Кристаллический II получали перекристаллизацией из хлороформа при медленном добавлении гексана. Выход II 2.63 г (80%). Найдено, %: Nd 14.12; Для  $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Nd}$  вычислено, %: Nd 14.33.

**Синтез  $[\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{CHCl}_3)_2$  (III)** выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из 0.39 г (0.96 ммоль)  $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ , 0.71 г (2.88 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 2.32 мл (1.24 М; 2.88 ммоль) раствора метилата натрия. Кристаллический III получали перекристаллизацией из хлороформа при медленном добавлении гексана. Выход III 0.24 г (78%).

Найдено, %: C 53.18; H 3.39; N 7.37.

Для  $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_6\text{Eu}$

вычислено, %: C 53.00; H 3.09; N 7.42.

**Синтез  $[\text{Tb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3](\text{CHCl}_3)$  (IV)** выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из 0.61 г (1.26 ммоль)  $\text{TbCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ , 0.94 г (3.78 ммоль) 2-(хинолил-8-иминометил)фенола и 2.58 мл раствора  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (1.464 М; 3.78 ммоль) раствора метилата натрия. Кристаллический IV получали перекристаллизацией из хлороформа при медленном добавлении гексана. Выход IV 0.75 г (58%).

Найдено, %: Tb 16.77; C 58.12; H 3.40; N 7.79.

Для  $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Tb}$

вычислено, %: Tb 15.60; C 57.70; H 3.33; N 8.23.

По данным PCA, монокристаллы всех исследованных соединений содержат в элементарных ячейках кристаллической решетки сольватные молекулы растворителя (четыре молекулы  $\text{CHCl}_3$  на одну формульную единицу (II–IV) и три молекулы ТГФ (I)). При высушивании в вакууме до постоянной массы часть сольватных молекул теряется.

PCA комплексов I–IV проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по  $F_{hkl}^2$ . Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям. При уточнении разупорядоченных сольватных молекул использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны и уточнены по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-2014/2017. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–IV приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2124364–2124367) соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

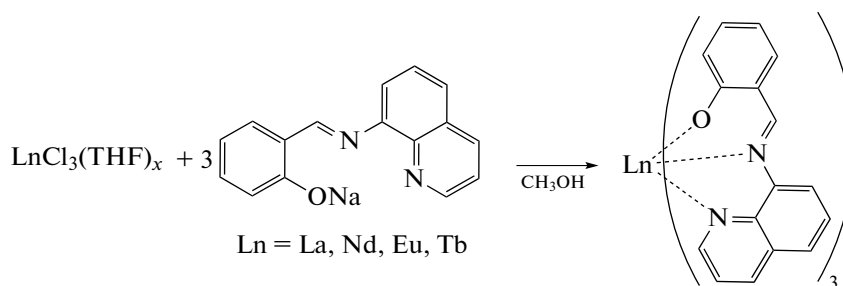
**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–IV

Параметр	Значение			
	La (I)	Nd (II)	Eu (III)	Tb (IV)
Брутто-формула	$C_{60}H_{56}N_6O_6La$	$C_{52}H_{37}N_6O_3Cl_{12}Nd$	$C_{52}H_{37}N_6O_3Cl_{12}Eu$	$C_{52}H_{37}N_6O_3Cl_{12}Tb$
<i>M</i>	1096.01	1363.51	1371.23	1378.19
<i>T</i> , К	120	120	120	120
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>Z</i>	8	4	4	4
<i>a</i> , Å	18.421(2)	12.6867(11)	12.6119(5)	12.6223(5)
<i>b</i> , Å	20.032(2)	19.3960(16)	19.4608(7)	19.4964(8)
<i>c</i> , Å	27.301(3)	22.6510(19)	22.6466(8)	22.6394(9)
$\alpha$ , град	90	90	90	90
$\beta$ , град	90	96.933(2)	97.0460(10)	97.0108(9)
$\gamma$ , град	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	10074(2)	5533.0(8)	5516.4(4)	5529.7(4)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.445	1.637	1.651	1.655
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	9.08	15.67	17.67	19.08
<i>F</i> (000)	4504	2716	2728	2736
$2\theta_{max}$ , град	56	64	61	63
Число измеренных отражений	111 184	80 320	74 312	80 683
Число независимых отражений	12 164	9 451	16 843	25 466
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6624	16 160	12 630	18 671
Количество уточняемых параметров	654	742	742	742
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0493	0.0401	0.0438	0.0464
$wR_2$	0.1312	0.1073	0.1114	0.1152
GOOF	0.956	1.033	1.018	0.930
Остаточная электронная плотность (max/min), е Å <sup>-3</sup>	0.966/–1.064	1.940/–2.059	2.071/–1.821	2.094/–1.910

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы лантана, неодима, европия и тербия с 2-(хинолил-8-иминометил)фенолят-анионом вида  $LnL_3$ , где  $Ln = La (I), Nd (II), Eu (III), Tb (IV)$ ;  $L = \{2-(8\text{-quinolyl})N=CH-C_6H_4O\}$ , получены при взаимодействии растворов  $LnCl_3(THF)_x$  в абсолютном метаноле с натриевой солью лиганда, синтези-

рованная действием раствора метилата натрия в метаноле на 2-(хинолил-8-иминометил)фенол (схема 1). Монокристаллические образцы комплексов получены перекристаллизацией из хлороформа (II–IV) или медленным добавлением петролейного эфира к раствору комплекса в ТГФ (I).

**Схема 1.**

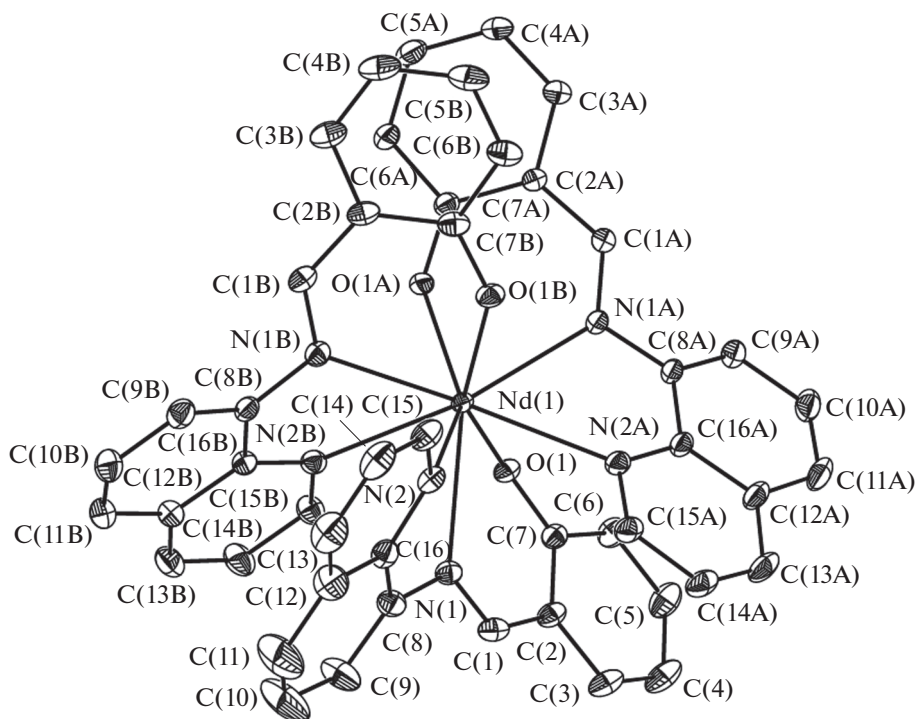


Рис. 1. Общий вид комплексов I–IV на примере комплекса Nd(III) в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ( $p = 50\%$ ).

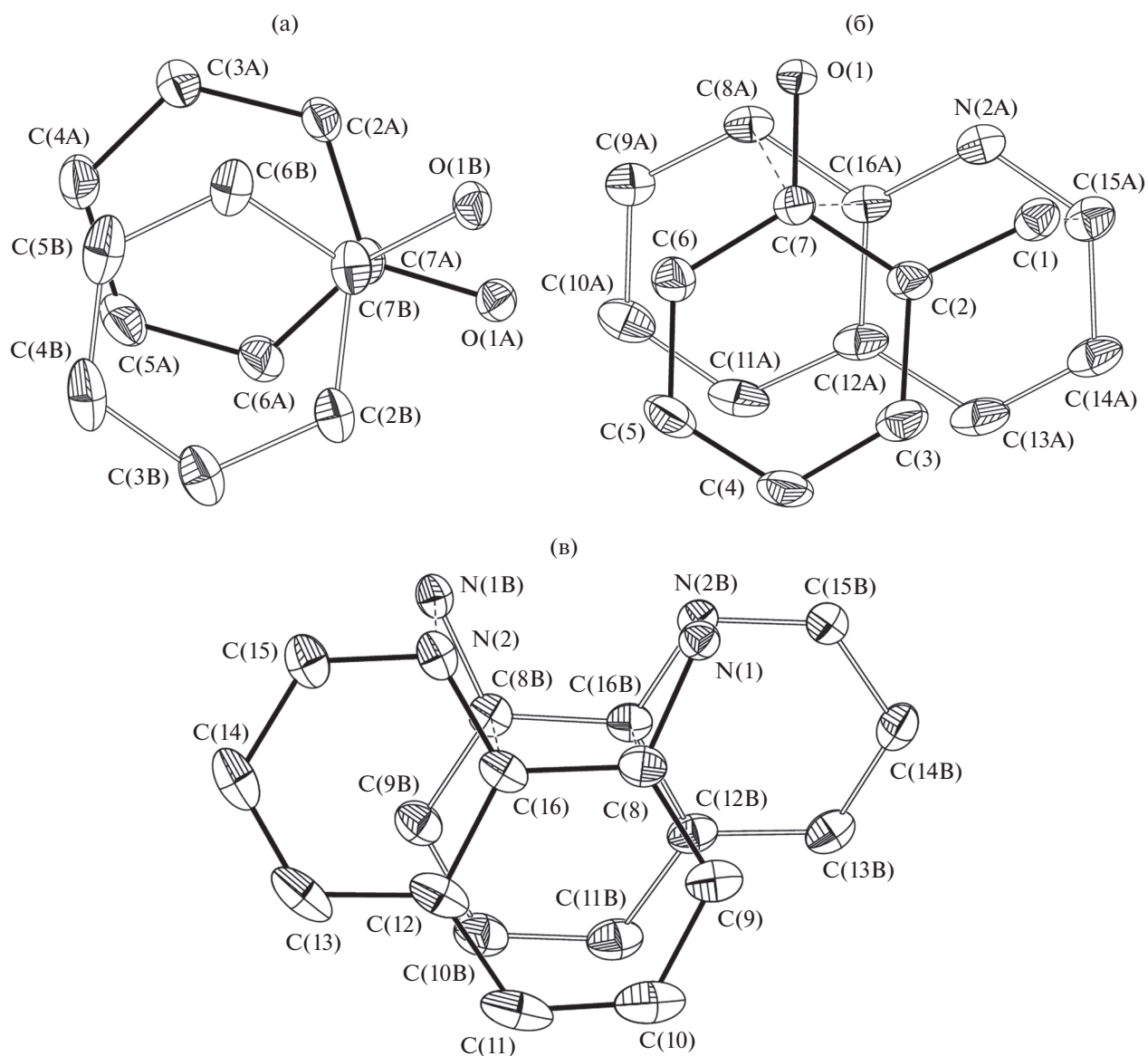
Строение соединений I–IV установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 2).

Комплексы неодима, европия и тербия (II–IV) изоструктурны (пространственная группа  $P2_1/c$ ,

кристаллизуются в виде сольвата с четырьмя молекулами  $\text{CHCl}_3$ , тогда как комплекс лантана (I) получен в виде сольвата с тремя молекулами ТГФ, который принадлежит к пространственной

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов I–IV

Параметр	La (I)	Nd (II)	Eu (III)	Tb (IV)
Ln–O (Å)	2.389(3)– 2.400(3)	2.342(2)–2.355(2)	2.309(2)–2.324(2)	2.285(2)–2.302(2)
Ln–N <sub>imino</sub>	2.683(4)–2.791(4)	2.616(2)–2.675(2)	2.581(3)–2.641(3)	2.564(2)–2.617(2)
Ln–N <sub>quinoline</sub>	2.716(3)–2.822(4)	2.687(2)–2.751(2)	2.649(3)–2.726(3)	2.628(2)–2.719(2)
C(7)...C(8a)	3.338(4)	3.390(4)	3.343(4)	3.323(3)
C(7)...C(16a)	3.306(4)	3.193(4)	3.164(4)	3.155(3)
C(1)...C(15a)	3.365(4)	3.254(4)	3.229(4)	3.218(3)
C(7a)...C(7b)	3.357(4)	3.234(4)	3.226(4)	3.198(3)
C(8b)...C(16)	3.499(4)	3.418(4)	3.369(4)	3.363(3)
C(16b)...C(8)	3.447(4)	3.418(4)	3.408(4)	3.390(3)
N(2b)...N(1)	2.956(40)	2.932(4)	2.911(4)	2.881(3)



**Рис. 2.** Фрагменты кристаллической структуры II–III, иллюстрирующие расположение  $\pi$ -систем в возможных стекинг-димерах (схема наложения фрагментов фенокси...фенокси (а), фенокси...иминохинолин (б) и иминохинолин...иминохинолин (в)).

группе *Pbca*. Несмотря на различия в числе и типе сольватных молекул строение комплексов фактически не отличается.

В комплексах I–IV катионы РЗЭ координированы двумя атомами азота и одним атомом кислорода каждого из трех лигандов. Координационное окружение катиона лантанида представляет собой “одношапочную” тетрагональную антипризму. Таким образом, координационное число атома металла равно 9. Тип координации лигандов и геометрия координационного полиэдра приводит к существенному нарушению планарности лигандов — угол между иминохинолиновым и гидроксифениль-

ными фрагментами изменяется в узком интервале  $34^\circ$ – $40^\circ$ . Интересной особенностью данного комплекса является взаимное расположение  $\pi$ -систем соседних лигандов. Во всех комплексах реализуются три различных типа димеров, в которых можно предположить наличие стекинг-взаимодействий, а именно гидроксифенил...гидроксифенил, гидроксифенил...иминохинолин и иминохинолин...иминохинолин. В указанных димерах  $\pi$ -системы не параллельны и наклонены в сторону металла, однако во всех случаях реализуются весьма короткие контакты (см. рис. 2, табл. 2), которые могут рассматриваться как возможный “канал” передачи заряда.

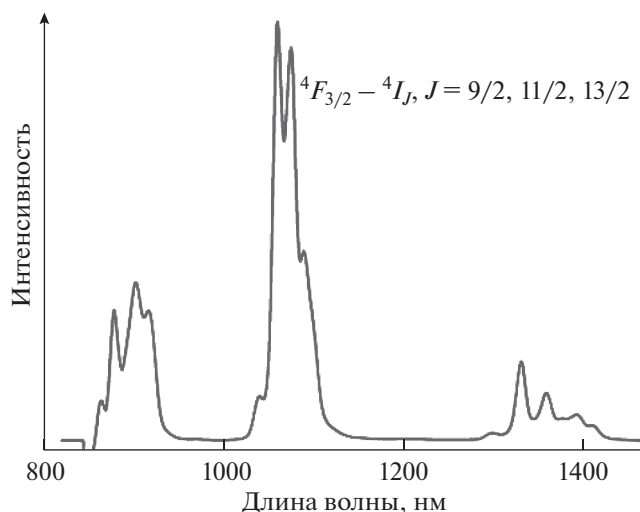


Рис. 3. Спектр люминесценции II при 300 К.

Действительно в данной системе межатомные расстояния сопоставимы с аналогичными контактами в [2.2]-парациклофане [10, 11]. Однако, в отличие от последнего, контакты в изучаемых комплексах реализуются, в том числе между различными по размерности и электронным характеристикам циклами. Важно, что данные внутримолекулярные контакты мало зависят как от природы металла, так и от сольватных молекул (влияния кристаллической упаковки).

Исходя из этого, можно было ожидать, что данные контакты могут приводить к реализации ПЗ-состояний, существенно влияющих на процессы сенсбилизации люминесценции РЗЭ [12, 13]. Проведенные TD-DFT расчеты (PBe1PBE, 6-311G\* для C, H, O, N и f-in-core псевдопотенциал для атома европия) подтвердили наше предположение о наличии низколежащего ПЗ-состояния, отвечающего взаимодействию лигандов в координационной сфере РЗЭ. Согласно расчету, энергия нижайшего триплета составляет 632 нм. При этом, как показал анализ молекулярных орбиталей, данное состояние, как и ряд близких по энергии переходов, отвечает переносу с одного из лигандов на другой в пределах, описанных выше димеров.

Если энергия возбужденных состояний действительно настолько низкая, то логично было предположить, что из рассмотренных комплексов только в случае комплексов неодима можно будет наблюдать люминесценцию. Действительно, резонансный уровень иона Nd<sup>3+</sup> существенно ниже (870 нм (11 500 см<sup>-1</sup>)), чем иона Tb<sup>3+</sup> (490 нм (20 410 см<sup>-1</sup>)). Проведенные нами предварительные исследования четко показали, что для европия и тербия люминесценция не детектируется, тогда как для неодима была зарегистрирована харак-

теристическая люминесценция в области ближнего ИК-диапазона (рис. 3).

Принимая во внимание, что наблюдаемая геометрия комплексов мало зависит от природы металла можно предположить, что данная лигандная система, обладающая низколежащими состояниями внутримолекулярного переноса заряда, будет являться потенциально интересной и для других РЗЭ, демонстрирующих люминесценцию в ИК-диапазоне, что будет изучено нами в последующих исследованиях.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01357).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1939.
2. *Zucchi G., Scopelliti R., Pittet P. et al.* // Dalton Trans. 1999. V. 3. P. 931.
3. *Bünzli, J.-C.G.* // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. P. 53.
4. *Weissman, S.I.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214.
5. *Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G.* // New J. Chem. 2011. V. 35. P. 1165.

6. *Curnock E., Levason, W., Light M.E.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6059.
7. *Bünzli J.C.G.* // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2016. V. 50. P. 141.
8. *Bardonov D.A., Puntus L.N., Taidakov I.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.03.015>
9. *Edelmann F.T., Poremba P.* // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer) / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
10. *Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Y.* // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. P. 90.
11. *Puntus L.N., Sergeeva E.V., Antonov D.Y. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2017. V. 655. P. 16.
12. *Puntus L.N.* // Helv. Chim. Acta. 2009. V. 92. P. 2552.
13. *Puntus L.N., Lyssenko K.A., Pekareva I.S., Bünzli J.-C.G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113 P. 9265.