

СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 5, 2021

Комплексы магния и никеля с *бис-п*-иминохиноновым редокс-активным лигандом

*И. Н. Мецержакова, О. Ю. Трофимова, Н. О. Дружков, К. И. Пашанова, И. А. Якушев,
П. В. Дороватовский, М. Н. Хризанфоров, Ю. Г. Будникова, Р. Р. Айсин, А. В. Пискунов* 263

Композитные материалы, полученные путем фотополимерной 3D-печати, на основе металлоорганических координационных полимеров

*А. И. Черевко, Г. Л. Денисов, И. А. Никовский, А. В. Полежаев,
А. А. Корлюков, В. В. Новиков* 275

Комплекс цинка(II) с 1,2-*бис*(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном и дианионами 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты

В. Ф. Шульгин, М. А. Кискин, А. Н. Гусев, Ю. И. Балуда, И. О. Рюш 283

Синтез и строение комплексов рутения и никеля с цимантренкарбоновой кислотой

С. С. Шаповалов, И. В. Скабицкий 288

Синтез и строение дикарбоксилатов трифенил- и *трис*(*пара*-толил)сурьмы

В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, А. Н. Ефремов 293

Комплексы Sb(V), Sn(IV) с редокс-активным O,N,O-донорным лигандом в электролизе симметричных дисульфидов

*В. А. Лаврентьев, Е. В. Шинкарь, И. В. Смолянинов,
Ю. И. Рябухин, Н. Т. Берберова* 300

Синтез и кристаллическая структура новых фторотрифторацетатометаллатов калия:
 $K_n[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6L_3]L'$ ($M = Co, Ni$; $L = CF_3COO^-, CF_3COOH, H_2O$;
 $L' = CF_3COOH, H_2O$; $n = 1, 2$)

*Т. Ю. Глазунова, Д. С. Терещенко, М. Е. Бузоверов,
Е. В. Карпова, Э. Х. Лермонтова* 307

РАБОТЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА МОЛОДЕЖНЫХ НАУЧНЫХ РАБОТ ИМЕНИ ВЫДАЮЩИХСЯ УЧЕНЫХ ИОНХ РАН

Теоретическое исследование замещенных *клозо*-боратных анионов:
строение и физико-химические свойства

И. Н. Ключин, А. С. Новиков, А. П. Жданов 317

Синтез, структура и применение гетерометаллических карбоксилатных комплексов платины и палладия в гомогенном и гетерогенном катализе

И. А. Якушев, Н. С. Смирнова, Е. В. Храмов 320

ПОПРАВКА

Комплексы тиоцианатов лантанидов (Dy, Er, Yb) с тетраметилфенантролином.
Синтез, термолит и SMM свойства

С. П. Петросянц, К. А. Бабешкин, А. Б. Илюхин, Е. В. Белова, Н. Н. Ефимов 324

УДК 547-304.2:547.82:541.49:546.814

КОМПЛЕКСЫ МАГНИЯ И НИКЕЛЯ С *бис-п*-ИМИНОХИНОНОВЫМ РЕДОКС-AКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ

© 2021 г. И. Н. Мещерякова¹, О. Ю. Трофимова¹, Н. О. Дружков¹, К. И. Пашанова¹,
И. А. Якушев^{2,3}, П. В. Дороватовский³, М. Н. Хризанфоров⁴, Ю. Г. Будникова⁴,
Р. Р. Айсин⁵, А. В. Пискунов^{1,*}

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

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

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

По реакции ацетатов магния и никеля с дитопным редокс-активным лигандом гидрокси-*пара*-иминохинонового типа в растворе DMF получены труднорастворимые в большинстве органических растворителей димерные комплексы состава $Mg_2L_2 \cdot 4DMF$ (I) и $Ni_2L_2 \cdot 4DMF$ (II) (L = дианион 4,4'-(1,4-фенилен-*бис*(азанелилиден))*бис*(3,6-ди-*трет*-бутил-2-гидроксициклогекса-2,5-диен-1-она). Молекулярная и кристаллическая структура синтезированных соединений установлена при помощи рентгеноструктурных исследований (CIF files CCDC № 2045665 (I) и 2045666 (II · 3DMF)). Термическая стабильность изучена методом термогравиметрии. По данным твердофазной электрохимии подтвержден редокс-активный характер органического мостикового лиганда в димерных комплексах $Mg_2L_2 \cdot 4DMF$ и $Ni_2L_2 \cdot 4DMF$.

Ключевые слова: дитопный лиганд, редокс-активный лиганд, металл-органические клетки, твердофазная электрохимия, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050042

Одной из интенсивно развивающихся и весьма перспективных областей в современной координационной химии является направление, связанное с построением соединений на основе ди-, три- и политопных лигандов. Использование таких лигандных систем в синтезе новых металл-органических производных позволяет получать полиядерные как гомо-, так и гетерометаллические комплексы [1–5], металл-органические координационные полимеры (МОКП) [6–9] и металл-органические клетки [10–12]. Наличие в подобных структурах редокс-активных органических фрагментов открывает широкие перспективы для практического применения полученных соединений, так как для них характерно проявление таких явлений, как валентная таутомерия и спин-кроссовер [9, 13–15].

В качестве редокс-активных мостиковых лигандов в создании полиядерных производных и МОКП часто используются дважды депротонированный 2,5-дигидроксипарахинон и его анало-

ги с различными заместителями в 3,6-положениях хиноидного кольца [7–9, 16]. На основе данного типа анилатных лигандов получены биядерные комплексы различных металлов [1, 2, 4, 17], а также линейные [18–21], сетчатые [22–26] и каркасные [27–30] металл-органические координационные полимеры, обладающие уникальными каталитическими, сорбционными, магнитными и люминисцентными свойствами. Для расширения круга свойств, которыми могут обладать материалы, получены гетерометаллические [3, 31–35] и смешанолигандные [36–38] МОКП.

Увеличение спектра применяемых органических лигандов существенным образом расширяет возможность варьирования структурных и функциональных свойств как мономерных, так и полимерных координационных соединений, а поиск новых редокс-активных лигандов для направленного дизайна металл-органических производных представляет важную задачу современной координационной химии.

Одними из перспективных дитопных лигандов для синтеза новых биядерных производных и МОКП является ближайший аналог анилатных лигандов, содержащий расширенную π -систему — 4,4'-(1,4-фенилен-бис(азанелилиден))бис(3,6-ди-*tert*-бутил-2-гидроксициклогекса-2,5-диен-1-он) (L^2H_2)

[5, 39]. Данный лиганд представляет собой бис-*n*-иминобензохинон, в котором иминохиноновые фрагменты соединены через атомы азота *n*-фенильным мостиком. Будучи связанным в комплекс с металлом, лиганд способен потенциально существовать в семи различных редокс состояниях (схема 1).

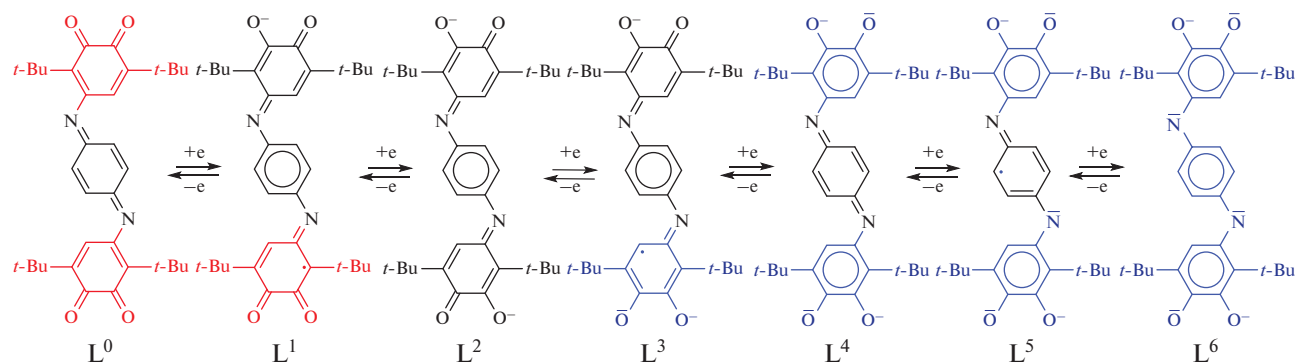


Схема 1.

В настоящем исследовании синтезированы и изучены димерные производные двухвалентных металлов (Mg и Ni) на основе L^2H_2 . Строение полученных соединений установлено различными физико-химическими методами, а молекулярные и кристаллические структуры комплексов подтверждены методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли коммерческие реактивы: N,N'-диметилформамид (DMF), *n*-фенилендиамин, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ и $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Лиганд L^2H_2 синтезировали согласно известной методике [39]. ИК-спектры в диапазоне 400–4000 cm^{-1} снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне 200–1000 нм регистрировали на спектрометре Varian Cary 50 (суспензии в вазелиновом масле). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на синхронном термическом анализаторе Shimadzu DTG-60H.

Синтез димерных комплексов $Mg_2L^2_2 \cdot 4DMF$ (I) и $Ni_2L^2_2 \cdot 4DMF$ (II). По реакции прямого взаимодействия ацетатов металлов (Mg и Ni) (0.04 ммоль) с L^2H_2 (0.04 ммоль) в 5 мл DMF при нагревании в течение 20 мин до 120°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры выделяли труднорастворимые в большинстве органических растворителей тем-

ные мелкокристаллические продукты I и II. Полученные производные собирали на фильтре Шотта и сушили на воздухе.

Комплекс I: темно-синие мелкие кристаллы, выход 70%.

Найдено, %: C 66.92; H 8.07; N 7.74.

Для $C_{80}H_{112}N_8O_{12}Mg_2$

вычислено, %: C 67.36; H 7.91; N 7.86.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 1691 с, 1674 с, 1661 с, 1623 с, 1599 с, 1546 с, 1421 с, 1403 с, 1358 с, 1342 с, 1315 с, 1263 с, 1222 с, 1107 с, 1066 с, 1010 с, 949 с, 927 с, 910 с, 864 с, 699 с, 686 с, 671 с, 652 с, 630 с, 620 с, 603 с, 577 с, 537 с.

ЭСП (ваз. масло; λ , нм): 300, 335, 615.

Комплекс II: темно-синие мелкие кристаллы, выход 78%.

Кристаллическая ячейка производного никеля содержит некоординированный DMF в расчете 3 молекулы растворителя на один димер $Ni_2L^2_2 \cdot 4DMF$. Однако, согласно данным элементного анализа, выделенный мелкокристаллический продукт, хорошо высушенный на воздухе, не содержит сольватного растворителя.

Найдено, %: C 63.91; H 7.75; N 7.41.

Для $C_{86}H_{126}N_{10}O_{14}Ni_2$

вычислено, %: C 64.26; H 7.55; N 7.49.

ИК-спектр (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 1676 с, 1655 с, 1587 с, 1541 с, 1484 с, 1387 с, 1358 с, 1347 с, 1317 с,

1267 с, 1221 с, 1105 с, 1069 с, 951 с_p, 925 с_p, 914 с_p, 894 с_p, 852 с, 733 с_p, 684 с, 649 с, 618 с_p, 549 с.

ЭСР (ваз. масло; λ , нм): 300, 330, 620, 710.

РСА комплексов I и II · 3DMF получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация) в режиме ф-сканирования с использованием CCD детектора Rayonix SX165 при 100 К [40]. Первичное индексирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений, а также поправка на поглощение интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [41]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов, кроме разупорядоченной молекулы DMF в соединении II, уточненной в изотропном приближении с использованием идеализированной молекулярной геометрии [42]. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Для структур I и II · 3DMF координаты атомов, тепловые параметры и заселенность позиций уточнены без дополнительных ограничений модели, за исключением атомов углерода метильных групп в разупорядоченной по двум положениям (соотношение заселенностей 0.558 : 0.442) *трет*-бутильной группе. Атомы углерода метильных групп уточнены с наложением ограничений на длины связей C—C в случае структуры I, для II · 3DMF также применены ограничения по длинам связей и параметрам тепловых колебаний атомов карбонильной группы в полностью разупорядоченной молекуле DMF (соотношение заселенностей 0.521 : 0.479). Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [43] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [44].

Кристаллографические данные для соединений I и II · 3DMF депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2045665 и 2045666 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программного пакета Gaussian09 [45] методом теории функционала плотности (DFT) с применением функционала B3LYP [46] и стандартного базисного набора 6-31(d) для всех атомов.

Электрохимические измерения проводили на электрохимическом анализаторе BASiEpsilonE2P (США) с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200. Использовали обычную трехэлектродную систему с электродом из углеродной

пасты (УПЭ) для порошковых образцов в качестве рабочего электрода, электрод Ag/AgCl (0.01 М) использовали в качестве электрода сравнения, а платиновую проволоку — в качестве противоэлектрода. В качестве фонового электролита для определения вольтамперных характеристик использовали 0.1 М Et₄NBF₄. Ацетонитрил перегоняли над P₂O₅ и KMnO₄, затем над молекулярными ситами. После очистки растворитель хранили в атмосфере сухого аргона. Используемый в качестве фоновой соли Et₄NBF₄ перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме при 100°C в течение 2 сут. Для исследования порошковых образцов использовали модифицированный рабочий электрод УПЭ. Изготовление УПЭ: порошок графита и соль фосфония (додецил (три-*трет*-бутил)тетрафторборат фосфония) в соотношении 90 : 10 (мас.) перемешивали в ступке до получения однородной массы [47–50]. Модифицированный электрод изготавливали аналогичным образом за исключением того, что около 5% графитового порошка заменяли исследуемым комплексом (I или II). Часть полученной пасты плотно набивали в полость (диаметром 3 мм) тefлонового держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе взаимодействия ацетатов двухвалентных металлов (Mg и Ni) с L²H₂ в растворе DMF получены димерные комплексы состава M₂L₂²⁺ · 4DMF (M = Mg, Ni) (схема 2). Реакция протекает при нагревании до 120°C в течение 20 мин. Более длительное нагревание реакционной смеси приводит к деградации органического лиганда в результате гидролиза иминных связей C=N. Мелкокристаллические продукты, полученные в результате протекания реакции, формируются при медленном остывании реакционной смеси до комнатной температуры. Образующиеся осадки целевого продукта темно-синего, практически черного цвета после сушки на воздухе являются аналитически чистыми. Полученные соединения устойчивы к кислороду и влаге воздуха.

Состав и строение соединений I и II подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре комплексов наблюдается сильная полоса поглощения при ~1670 см⁻¹, отвечающая колебаниям карбонильной связи DMF, а также набор полос в интервале 1580–1660 см⁻¹, характеризующих валентные колебания в системе сопряженных связей C=O, C=N в C=C *пара*-иминохиноновых лигандах [51, 52].

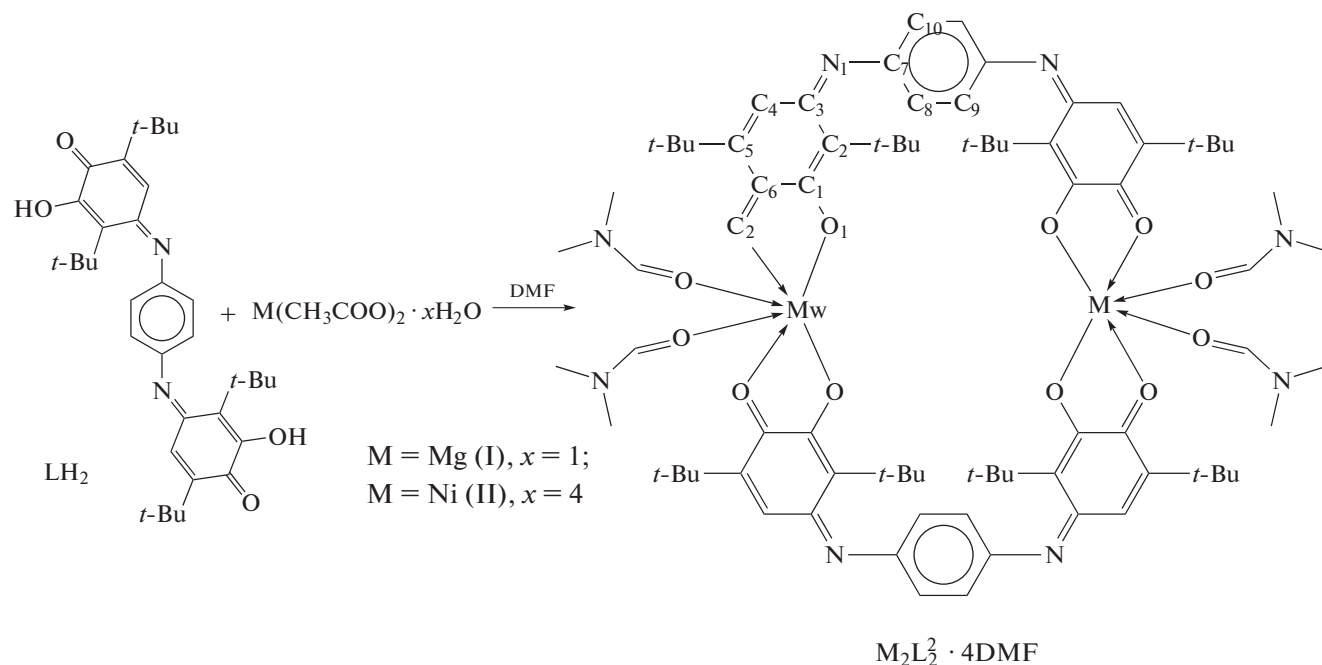


Схема 2.

Молекулярные структуры $Mg_2L_2 \cdot 4DMF$ (I) и $Ni_2L_2 \cdot 4DMF$ (II) приведены на рис. 1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов комплексов I и II приведены в табл. 1, значения избранных длин связей — в табл. 2. Для упрощения описания структурных характеристик I и II мы рассчитали средние значения длин связей в однотипных фрагментах молекул. В табл. 3 указаны усредненные длины связей (Å) в комплексах I и II, нумерация атомов для усредненных значений приведена на схеме 1. Следует отметить, что в элементарной ячейке комплекса никеля II содержится три сольватных молекулы DMF в расчете на один димер $Ni_2L_2 \cdot 4DMF$.

Соединение I кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pca2_1$, молекула $Mg_2L_2 \cdot 4DMF$ несимметрична и находится в общем положении. Димерное производное II · 3DMF кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. В независимой части кристаллической ячейки соединения содержится три сольватных молекулы DMF и две кристаллографически независимых молекулы комплекса $Ni_2L_2 \cdot 4DMF$, каждая из которых расположена на центре симметрии. Геометрические параметры обеих молекул $Ni_2L_2 \cdot 4DMF$ близки между собой, поэтому в табл. 2 приведены параметры лишь одной из них.

Общее построение димерных комплексов остается неизменным для обоих металлов. Два дитопных *para*-иминохиноновых лиганда двумя скоб-

ками связывают катионы металлов, образуя с ними хелатные пятичленные металлоциклы МОССО (M = Mg, Ni) и формируя таким образом металл-органическую клетку. При этом атом металла значительно отклонен от плоскостей OCCO на расстояние 0.285(6)–0.699(5) Å в соединении магния и 0.556(5)–0.566(5) Å в соединении никеля. Значения диэдральных углов между плоскостями *o*-иминохиноновых фрагментов, координированных на один атом металла, составляют 51.39(6)°–52.28(6)° и 49.07(6)°–49.12(6)° для комплексов I и II · 3DMF соответственно. Двугранный угол между плоскостями *para*-фениленовых мостиков составляет лишь 1.0(2)° в комплексе I, в производном II · 3DMF эти плоскости полностью параллельны. Отметим, что сами *para*-фениленовые фрагменты значительно удалены друг от друга в рамках одной молекулы — расстояния между центрами колец составляет 9.143(2) Å в I и 8.832(4)–9.119(4) Å в II · 3DMF. Атомы металлов разнесены более чем на 14 Å в обоих комплексах, что формирует полость внутри металл-органической клетки с диаметром ~3.5 Å, принципиально доступную для малых молекул (рис. 2).

Упаковка молекул в кристалле комплексов I и II · 3DMF определяется большим числом межмолекулярных контактов между атомами кислорода *n*-хиноидных лигандов, а также молекул DMF и водородными *трет*-бутильных заместителей и N-метильными групп DMF. Кроме того, в соединении I имеет место контакт C—H...π-арен между N-метильной группой DMF и ароматическим *para*-фениленовым кольцом другой молекулы (расстояние C—π-арен центроид 3.410(6) Å). Вероятно,

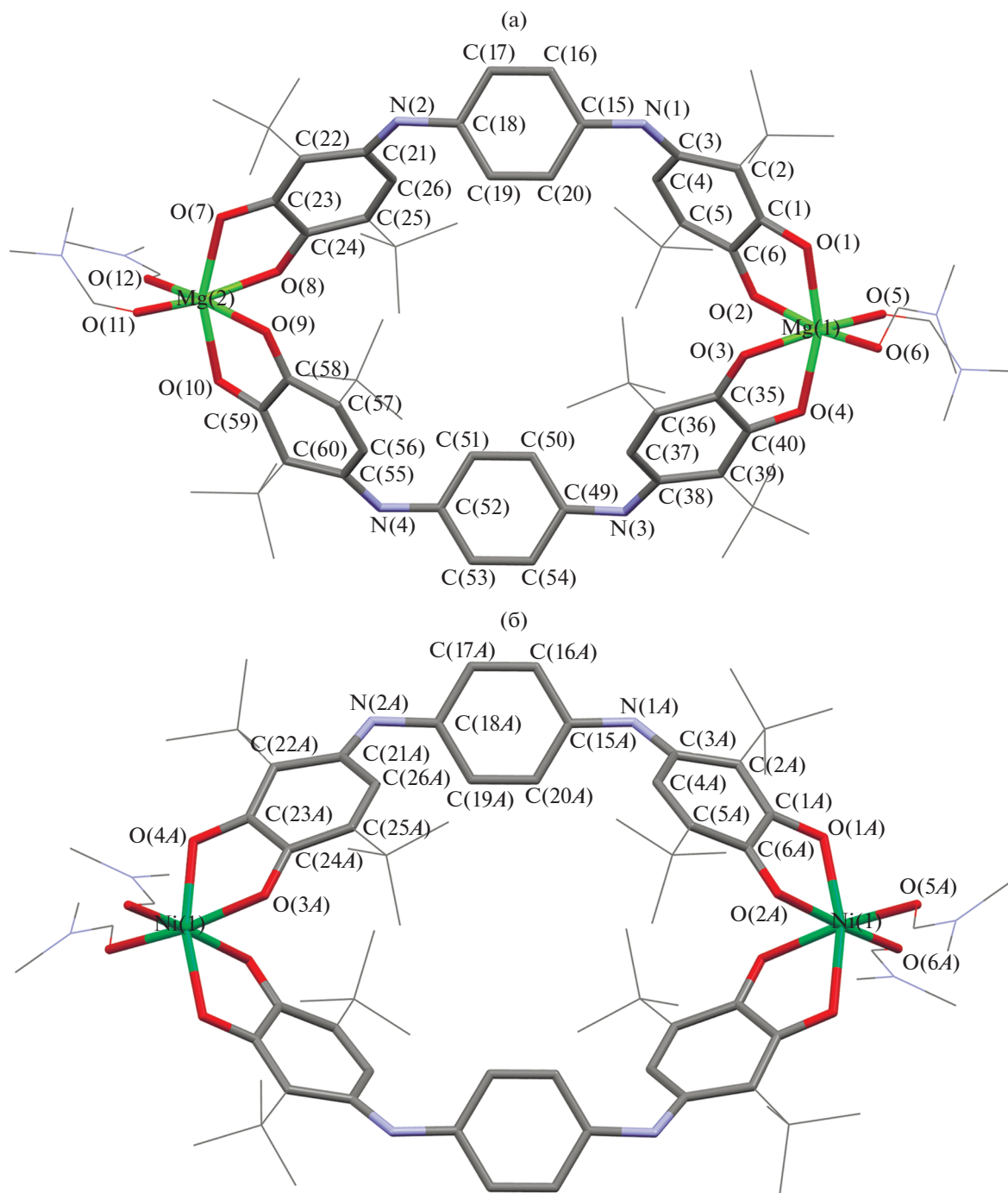


Рис. 1. Молекулярная структура димерных производных I (а) и II · 3DMF (б).

наличие большого числа межмолекулярных контактов и обуславливает низкую растворимость полученных соединений в большинстве органических растворителей.

Координационное окружение каждого из катионов магния и никеля в димерных комплексах I и II · 3DMF соответственно, представляет собой

искаженный октаэдр, по вершинам которого расположены четыре атома кислорода двух *para*-иминохиновых лигандов и два атома кислорода координированных молекул DMF. Необходимо отметить, что длины связей М–О в хелатных циклах ожидаемо различаются между собой. Длины связей М–О₁ (~2.01 Å для обоих соединений, см. табл. 3) меньше суммы ковалентных радиусов со-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II · 3DMF

Комплекс	I	II · 3DMF
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)
Сингония	Орторомбическая	Триклинная
Пр. гр.	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	36.105(7)	10.129(4)
<i>b</i> , Å	10.346(2)	20.9590(16)
<i>c</i> , Å	22.330(5)	23.2340(14)
α , град	90	79.894(13)
β , град	90	88.06(3)
γ , град	90	78.356(6)
<i>V</i> , Å ³	8341(3)	4756.0(19)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), Мг/м ³	1.136	1.197
μ , мм ⁻¹	0.116	0.615
θ , град	1.618–29.695	1.124–29.000
Число наблюдаемых отражений	98702	66048
Число независимых отражений	16983	18098
<i>R</i> _{int}	0.0955	0.1309
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.013	1.027
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0482/0.1099	0.0673/0.1638
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0705/0.1229	0.1141/0.1907
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.425/–0.321	0.518/–0.481

ответствующих элементов (2.18 и 2.11 Å для I и II · 3DMF соответственно) [53], что хорошо согласуется с ковалентным связыванием. Координационная связь металла с карбонильным атомом кислорода органического *n*-иминохинонового лиганда M–O₂ (2.15 Å для I и 2.08 Å для II · 3DMF) в среднем на 0.14 и 0.07 Å длиннее, чем ковалентные M–O₁ в производных магния и никеля соответственно. Наблюдаемая разница существенно меньше, чем в соединениях олова(IV) (0.4 Å) на основе моно-топного аналога лиганда L²H₂ [54], что свидетельствует о значительной делокализации заряда в хелатных циклах.

В димерных производных I и II · 3DMF сохраняется *n*-иминохиноновая структура исходного лиганда L²H₂ [5]. Связи C₁–C₂ и C₄–C₅ (табл. 3), имеющие длину в интервале от 1.34 до 1.39 Å соответственно, могут быть охарактеризованы как двойные, в то время как C₁–C₆, C₂–C₃, C₃–C₄ и C₅–C₆ лежат в интервале значений от 1.45 до 1.50 Å.

Координация органического лиганда на атом металла приводит лишь к незначительным изменениям в распределении длин связей в исходном бис-*n*-иминобензохиноне, связанным с делокализацией отрицательного заряда в *n*-иминохиновом фрагменте органического лиганда. Так, происходит укорочение связи C₁–O₁ (1.30 Å для обоих комплексов) по сравнению со связью C–ОН в исходном лиганде (1.352(2) Å) и удлинение связи C₂–O₂ (1.25 Å для обоих комплексов) в сравнении с L²H₂ (C=O 1.230(2) Å). Связи C–C *n*-фениленового мостика в I и II · 3DMF выравнены (1.38–1.40 Å) (табл. 3), что соответствует его ароматической природе.

Термическая стабильность димерных производных I и II была оценена методами ТГА и ДСК (рис. 3), согласно данным которых, для I в температурном интервале 170–250°C происходит декоординация четырех молекул DMF с атомов магния; при этом потеря массы составляет 20%.

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах I и II · 3DMF

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Mg(1)–O(4)	2.001(3)	C(4)–C(5)	1.337(6)
Mg(1)–O(5)	2.013(3)	C(5)–C(6)	1.463(5)
Mg(1)–O(1)	2.018(3)	C(15)–C(20)	1.399(5)
Mg(1)–O(6)	2.053(3)	C(15)–C(16)	1.402(5)
Mg(1)–O(2)	2.117(3)	C(16)–C(17)	1.384(5)
Mg(1)–O(3)	2.167(3)	C(17)–C(18)	1.408(5)
Mg(2)–O(11)	1.986(3)	C(18)–C(19)	1.395(5)
Mg(2)–O(10)	2.008(3)	C(19)–C(20)	1.384(5)
Mg(2)–O(7)	2.028(3)	C(21)–C(22)	1.451(5)
Mg(2)–O(12)	2.042(3)	C(21)–C(26)	1.482(5)
Mg(2)–O(9)	2.139(3)	C(22)–C(23)	1.385(6)
Mg(2)–O(8)	2.178(3)	C(23)–C(24)	1.497(5)
O(1)–C(1)	1.297(4)	C(24)–C(25)	1.465(5)
O(2)–C(6)	1.248(4)	C(25)–C(26)	1.343(6)
O(3)–C(35)	1.246(5)	C(35)–C(36)	1.463(5)
O(4)–C(40)	1.295(4)	C(35)–C(40)	1.506(5)
O(7)–C(23)	1.299(4)	C(36)–C(37)	1.343(6)
O(8)–C(24)	1.245(5)	C(37)–C(38)	1.477(5)
O(9)–C(58)	1.239(4)	C(38)–C(39)	1.450(5)
O(10)–C(59)	1.291(4)	C(39)–C(40)	1.385(5)
N(1)–C(3)	1.302(5)	C(49)–C(54)	1.407(5)
N(1)–C(15)	1.407(5)	C(49)–C(50)	1.409(5)
N(2)–C(21)	1.304(5)	C(50)–C(51)	1.376(5)
N(2)–C(18)	1.402(5)	C(51)–C(52)	1.403(5)
N(3)–C(38)	1.317(5)	C(52)–C(53)	1.404(5)
N(3)–C(49)	1.390(5)	C(53)–C(54)	1.377(5)
N(4)–C(55)	1.315(5)	C(55)–C(60)	1.449(5)
N(4)–C(52)	1.399(5)	C(55)–C(56)	1.480(5)
C(1)–C(2)	1.387(5)	C(56)–C(57)	1.341(5)
C(1)–C(6)	1.497(5)	C(57)–C(58)	1.469(5)
C(2)–C(3)	1.448(5)	C(58)–C(59)	1.508(5)
C(3)–C(4)	1.489(5)	C(59)–C(60)	1.388(5)
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
II · 3DMF			
Ni(1)–O(1A)	2.012(2)	C(2A)–C(3A)	1.463(5)
Ni(1)–O(2A)	2.079(2)	C(3A)–C(4A)	1.482(5)
Ni(1)–O(3A)	2.075(3)	C(4A)–C(5A)	1.340(5)
Ni(1)–O(4A)	2.021(2)	C(5A)–C(6A)	1.472(5)
Ni(1)–O(6A)	2.061(3)	C(15A)–C(16A)	1.400(5)
Ni(1)–O(5A)	2.063(3)	C(15A)–C(20A)	1.403(5)
O(1A)–C(1A)	1.310(4)	C(16A)–C(17A)	1.381(5)
O(2A)–C(6A)	1.247(4)	C(17A)–C(18A)	1.409(5)
O(3A)–C(24A)	1.244(4)	C(18A)–C(19A)	1.397(5)
O(4A)–C(23A)	1.295(4)	C(19A)–C(20A)	1.386(5)
N(1A)–C(3A)	1.304(5)	C(21A)–C(22A)	1.469(5)
N(1A)–C(15A)	1.401(4)	C(21A)–C(26A)	1.470(5)
N(2A)–C(21A)	1.309(5)	C(22A)–C(23A)	1.397(5)
N(2A)–C(18A)	1.404(4)	C(23A)–C(24A)	1.510(5)
C(1A)–C(2A)	1.385(5)	C(24A)–C(25A)	1.463(5)
C(1A)–C(6A)	1.495(5)	C(25A)–C(26A)	1.338(5)

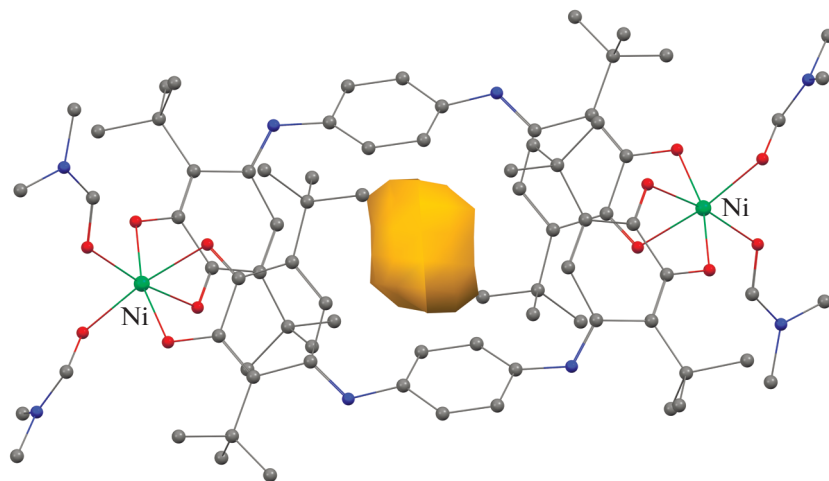
Таблица 3. Усредненные длины связей (Å) в комплексах I и II · 3DMF

Связь	I	II · 3DMF
M–O ₁	2.01	2.01
M–O ₂	2.15	2.08
O ₁ –C ₁	1.30	1.30
O ₂ –C ₆	1.25	1.25
N ₁ –C ₃	1.31	1.31
N ₁ –C ₇	1.40	1.40
C ₁ –C ₂	1.38	1.39
C ₁ –C ₆	1.50	1.50
C ₂ –C ₃	1.45	1.46
C ₃ –C ₄	1.48	1.48
C ₄ –C ₅	1.34	1.34
C ₅ –C ₆	1.46	1.47
C ₇ –C ₈	1.40	1.40
C ₇ –C ₁₀	1.40	1.40
C ₈ –C ₉	1.38	1.38

Дальнейшее нагревание приводит к деструкции и полному разложению комплекса I. Исходя из данных ТГА соединение II начинает разложение до 100°C и демонстрирует постепенную потерю массы (~4%) при нагревании до 130°C вследствие удаления окклюдирующего растворителя из образца. Декоординация четырех молекул DMF с атомов никеля происходит в температурном интервале 130–200°C, наблюдаемая потеря массы

при этом составляет ~18%. Дальнейшее нагревание приводит к разложению производного никеля.

Низкая растворимость соединений I и II не позволила зарегистрировать ЭСП в растворе. Спектры поглощения в УФ-видимом диапазоне исследуемых димерных комплексов магния и никеля, снятые в минеральном масле, представлены на рис. 4 и показывают интенсивные полосы при 300 и 330–335 нм, а также широкие полосы поглощения при $\lambda > 620$ нм. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами квантово-химических расчетов, которые были выполнены для соединения I в экспериментальной геометрии на уровне B3LYP/6-31(d). Граничные орбитали комплекса I (рис. 5) состоят только из орбиталей лиганда. НСМО и НСМО+1 локализованы преимущественно на акцепторных *para*-хиноидных фрагментах, в то время как ВЗМО и ВЗМО-1 делокализованы по всей системе сопряженных двойных связей дитопного лиганда через *para*-фениленовый мостик. Внутри- и межлигандный перенос электрона ВЗМО–НСМО определяет длинноволновую полосу поглощения в ЭСП соединения I, а разницы в энергиях граничных орбиталей (1.9–2 эВ) хорошо согласуются с широкой полосой поглощения, наблюдаемой в экспериментальном спектре. Важно отметить, что комплексообразование приводит к значительному батохромному сдвигу полосы переноса заряда для лиганда *бис-para*-иминохинона L²H₂ [5], который составляет 140 нм, причем этот сдвиг весьма чувствителен к природе комплексообразователя. Так, в присутствии слабой кислоты Льюиса – катиона алкилртути – он достигал лишь 40 нм [5]. Катионы магния(II) и никеля(II) способствуют возникновению более сильного отрицательного заряда на лиганде и тем самым сближают между собой его граничные орбитали.

**Рис. 2.** Вид полости в металл-органической клетке комплекса II · 3DMF.

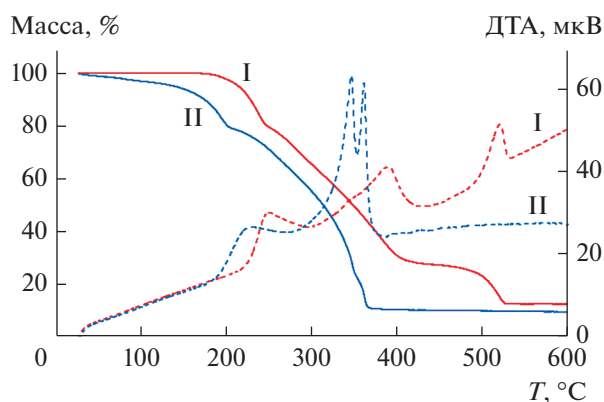


Рис. 3. Кривые ТГА (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) для I и II.

Окислительно-восстановительные свойства соединений I и II в твердом виде были изучены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием модифицированных углеродно-пастовых электродов. На рис. 6 показаны соответствующие циклические вольтамперограммы. Потенциалы окислительно-восстановительных процессов для комплексов I и II приведены в табл. 4.

Потенциалы первых пиков восстановления и окисления для обоих исследуемых комплексов I и II близки (табл. 4), причем процессы переноса электронов в условиях ЦВА необратимы. Близость потенциалов первых стадий присоединения и отрыва электрона для производных редокс-активного Ni(II) и редокс-неактивного Mg(II) под-

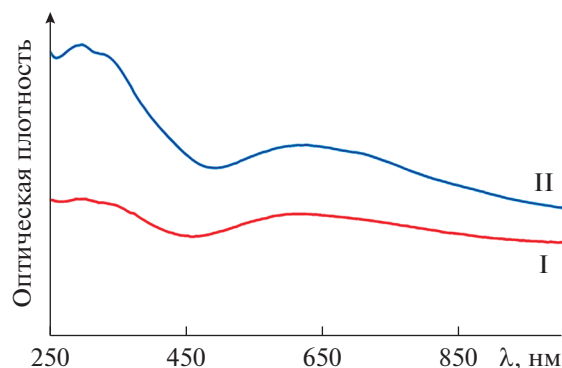


Рис. 4. Электронные спектры поглощения I и II.

тверждает лигандо-центрированный характер наблюдаемых процессов (схема 3). Пики при более высоких потенциалах восстановления никелевого комплекса II, не наблюдаемые для соединения магния I, должны относиться к переносам электрона на ионы никеля.

Таким образом, в ходе проделанной работы синтезированы металл-органические клетки, построенные на основе двухвалентных катионов магния и никеля и редокс-активного дитопного лиганда *пара*-иминохинонового типа. Рентгеноструктурное исследование молекулярной и кристаллической структуры соединений показало наличие полостей внутри образующихся клеток. Методом твердотельной электрохимии продемонстрировано редокс-активное поведение лигандного остова полученных комплексов.

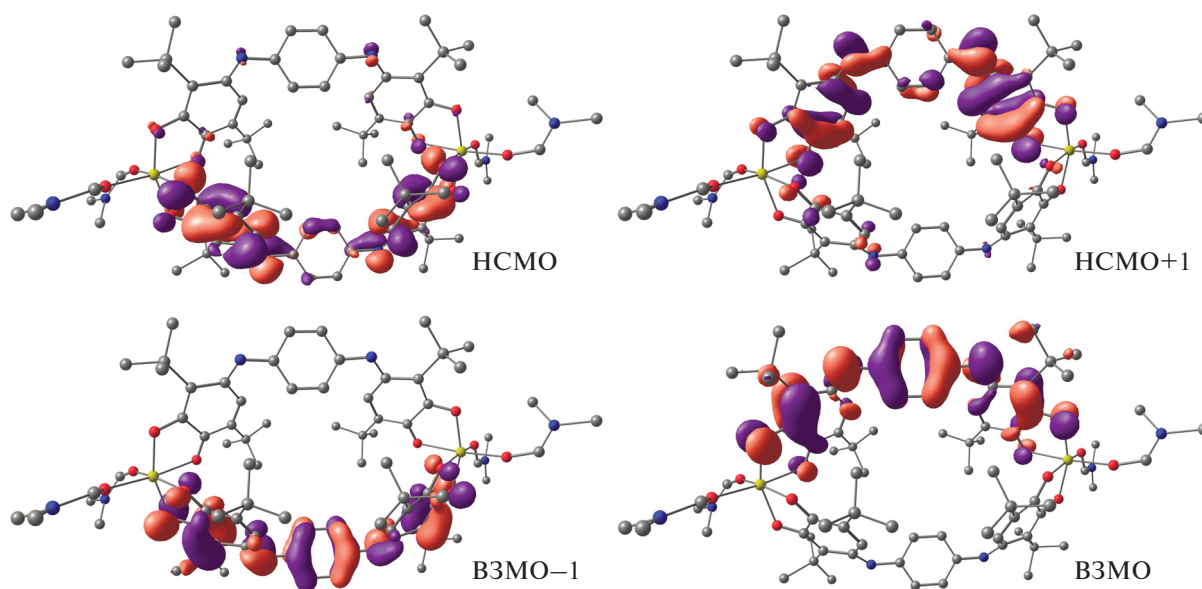


Рис. 5. Вид граничных орбиталей в комплексе I.

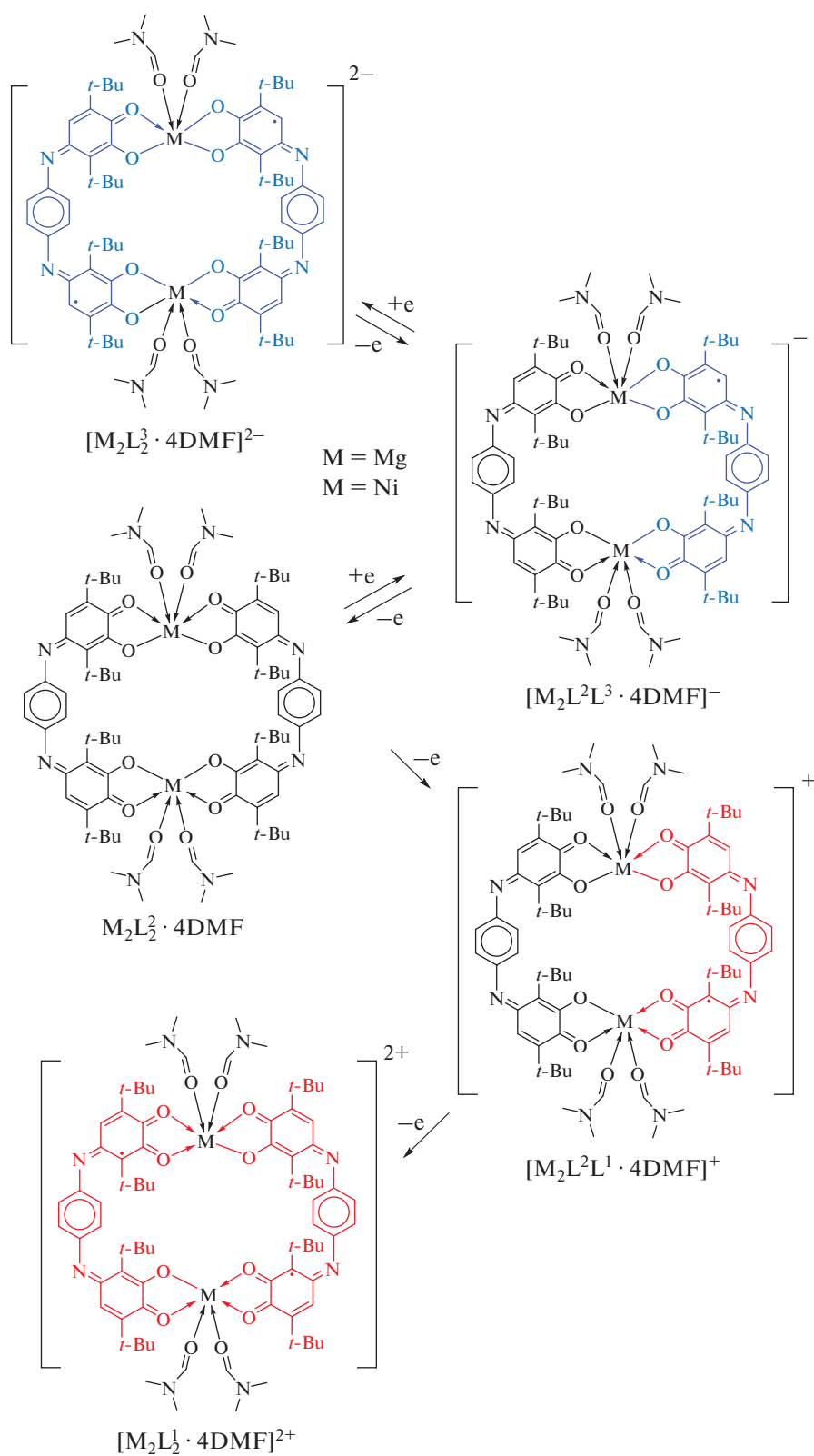


Схема 3.

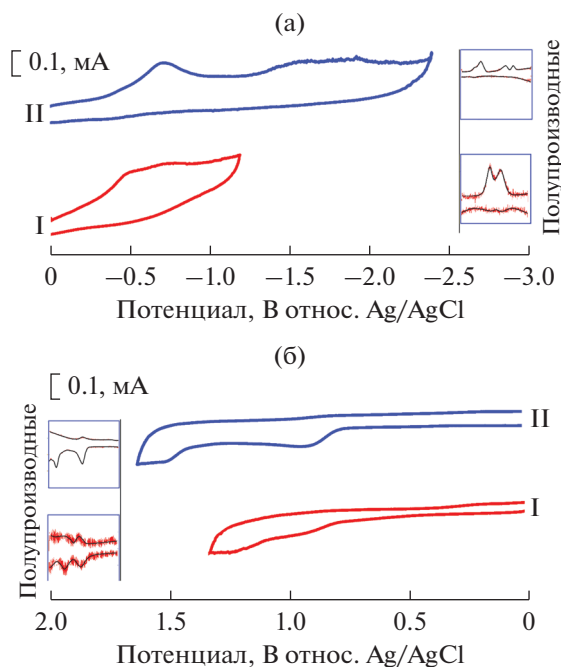


Рис. 6. ЦВА-восстановления (а) и ЦВА-окисления (б) и их полудиференцированные формы для комплексов I и II. СРЕ, CH_3CN , 10^{-1} М Bu_4NBF_4 . Потенциал относ. Ag/AgCl .

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. ДСК и ТГА выполнены с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Регистрация электронных спектров поглощения выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием науч-

ного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Работа по изучению электрохимических свойств М.Н. Хризанфорова и Ю.Г. Будниковой проведена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04041-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Min K.S., DiPasquale A., Rheingold A.L. et al. // Inorg. Chem. Com. 2007. V. 46. P. 1048.
2. Min K.S., DiPasquale A.G., Rheingold A.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6229.
3. Kanegawa S., Shiota Y., Kang S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14170.
4. Simonson A.N., Kareis C.M., Ovanesyan N.S. et al. // Polyhedron. 2018. V. 139. P. 215.
5. Дружков Н.О., Мещерякова И.Н., Черкасов А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. С. 49 (Druzhkov N.O., Meshcheryakova I.N., Cherkasov A.V., Piskunov A.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 49).
6. Espallargas G.M., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
7. D'Alessandro D.M. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 8957.
8. Kitagawa S., Kawata S. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 224. P. 11.
9. Mercuri M.L., Congiu F., Concas G. et al. // Magnetochemistry. 2017. V. 3. P. 1.
10. Castilla A.M., Ramsay W.J., Nitschke J.R. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 2063.
11. Schmidt A., Casini A., Kühn F.E. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 275. P. 19.
12. Bloch W.M., Clever G.H. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 8506.
13. Darago L.E., Aubrey M.L., Yu C.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 15703.
14. Jeon I.-R., Negru B., Duyne R.P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 50. P. 15699.
15. Chen J., Sekine Y., Komatsumaru Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12043.
16. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Gen. Chem. 2020. V. 6. P. 190033.
17. Benmansour S., López-Martínez G., Canet-Ferrer J. et al. // Magnetochemistry. 2016. V. 2. P. 1.
18. Chang C.-H., Li A.-C., Popovs I. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23770.
19. DeGayner J.A., Wang K., Harris T.D. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 6550.
20. Abrahams B.F., Dharma A.D., Dyett B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1339.
21. Morikawa S., Yamada T., Kitagawa H. // Chem. Lett. 2009. V. 38. P. 654.

Таблица 4. Данные потенциалов для комплексов I и II. Значения представлены относительно Ag/AgCl

Окисление				
	$^1E_p^a$, В	$^2E_p^a$, В		
I	0.95	1.21		
II	0.90	1.51		
Восстановление				
	$^1E_p^k$, В	$^2E_p^k$, В	$^3E_p^k$, В	$^4E_p^k$, В
I	-0.54	-0.71		
II	-0.52	-0.70	-1.58	-1.94

22. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4675.
23. Liu L., DeGayner J.A., Sun L. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 4652.
24. Kingsbury C.J., Abrahams B.F., Auckett J.E. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5222.
25. Gómez-Claramunt P., Benmansour S., Hernández-Paredes A. et al. // Magnetochemistry. 2018. V. 4. P. 6.
26. Kingsbury C.J., Abrahams B.F., D'Alessandro D.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 1465.
27. Abrahams B.F., Hudson T.A., McCormick L.J. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 2717.
28. Bondaruk K., Hua C. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 3338.
29. Murase R., Abrahams B.F., D'Alessandro D.M. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 9025.
30. Benmansour S., Vallés-García C., Gómez-Claramunt P. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 410.
31. Martínez-Hernández C., Gómez-Claramunt P., Benmansour S. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 13212.
32. Martínez-Hernández C., Benmansour S., Gómez-García C.J. // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 122.
33. Hernández-Paredes A., Cerezo-Navarrete C., Gómez-García C.J. et al. // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 476.
34. Atzori M., Benmansour S., Espallargas G.M. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 10031.
35. Abhervé A., Clemente-León M., Coronado E. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 12014.
36. Sahadevan S.A., Monni N., Oggianu M. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 94.
37. Atzori M., Pop F. Auban-Senzier P., et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 3643.
38. Kabir M.K., Kawahara M., Kumagai H. et al. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 1417.
39. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Кочерова Т.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 1151 (Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Kocherova T.N. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2006. V. 55. P. 1195).
40. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
41. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
42. Guzei I.A. // J. Appl. Crystallogr. 2014. V. 47. P. 806.
43. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
45. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
46. Becke A.D. // J. Chern. Phys. 1993. V. 93. P. 1372.
47. Khrizanforov M.N., Arkhipova D.M., Shekurov R.P. et al. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2883.
48. Kataeva O., Khrizanforov M., Budnikova Y. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 331.
49. Khrizanforov M.N., Fedorenko S.V., Strekalova S.O. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 11976.
50. Khrizanforov M.N., Shekurov R.P., Ermolaev V.V. et al. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2016. V. 191. P. 1611.
51. Пискунов А.В., Мещерякова И.Н., Фукин Г.К., и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. С. 205 (Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 4. P. 205). <https://doi.org/10.1134/S1070328414040083>
52. Хамалетдинова Н.М., Мещерякова И.Н., Пискунов А.В. и др. // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 249 (Khamaletdinova N.M., Meshcheryakova I.N., Piskunov A.V. et al. // J. Struct. Chem. 2015. V. 56. P. 233).
53. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3015 (Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).
54. Пискунов А.В., Мещерякова И.Н., Фукин Г.К. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 718 (Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 816). <https://doi.org/10.1134/S1070328417120077>

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ 3D-ПЕЧАТИ, НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. А. И. Черевко^{1,2}, Г. Л. Денисов¹, И. А. Никовский¹,
А. В. Полежаев¹, А. А. Корлюков¹, В. В. Новиков^{1,2, *}

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

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

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

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 01.09.2020 г.

Методами трехмерной (3D) печати получены новые композитные материалы, содержащие частицы металлоорганического координационного полимера (МОКП) MOF-5. Подобранны оптимальный состав фотополимерной композиции и режимы печати, обеспечивающие наилучшее качество печати. При помощи порошковой рентгеновской дифракции показано сохранение строения металлоорганического координационного полимера в полученных композитных объектах. Методом рентгеновской томографии исследовано распределение частиц MOF-5 во всем объеме трехмерного объекта. В перспективе при использовании МОКП, обладающих каталитической активностью, подобные композитные материалы, структуру и свойства которых можно регулировать на микро- и на макроуровне, могут найти свое применение в катализе различных химических процессов.

Ключевые слова: металлоорганические пористые координационные полимеры, композитные материалы, фотополимерная 3D-печать

DOI: 10.31857/S0132344X21050029

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) [1] обладают рядом уникальных свойств (в первую очередь, низкой плотностью и высокой пористостью [2]), что определяет их активное использование для хранения [3] и разделения [4] газов, а также в качестве материалов в таких областях, как нелинейная оптика [5], сенсорики [6], магнетизм [7], медицинская химия [8] и катализ [9]. Несмотря на широкое разнообразие типов катализаторов на основе МОКП, практически каждый из них можно отнести к одной из трех категорий, в которых каталитический центр: а) локализован на ионе металла металлосодержащего узла, б) связан с органическим линкером и в) инкапсулирован внутри пор.

С учетом ряда преимуществ таких катализаторов перед классическими каталитическими материалами (в первую очередь, отсутствие “мертвого объема”, приводящего к исключительно эффективной диффузии молекул субстрата в порах координационного полимера) в последние годы активно предпринимаются попытки перейти от использования катализаторов на основе МОКП в исследовательских лабораториях к их практическому применению в современных промышлен-

ных установках. Но даже ввиду достигнутого прогресса в масштабировании синтетических подходов, в результате которого часть МОКП теперь является коммерчески доступной, кристаллическая природа этих продуктов затрудняет их внедрение в качестве катализаторов реальных промышленных процессов. Действительно, использование поликристаллических порошков в промышленности сопряжено с трудностями: например, падение давления потока жидкости через уплотненный слой, запыленность, засорение и истирание [10]. По этой причине создание объектов желаемой формы, содержащих частицы пористых МОКП, представляет собой актуальную научную проблему, на решение которой направлены усилия многих научных групп [11, 12]. В частности, к настоящему моменту уже разработаны подходы для получения объектов с МОКП в форме гранул [13], пленок [14], полых микросфер [15], брикетов [16], гелей [17], пен [18], бумажных листов [19] и сплошных блоков [20]. Однако их конкретные каталитические применения предъявляют жесткие требования к микро- и макроструктурам каталитических материалов, формирование которых при помощи традиционных методов не всегда возможно.

Одним из методов, позволяющих создавать объекты произвольной формы с высоким пространственным разрешением, является 3D-печать [21] в двух ее наиболее распространенных вариантах: FDM (моделирование методом наплавления или fused deposition modeling в англоязычной литературе) и SLA (стереолитография или stereolithography). В случае технологии FDM создание трехмерного объекта требуемой формы осуществляется путем послойной экструзии термопластичного филaments в соответствии с цифровой моделью, тогда как технология SLA основана на послойной полимеризации светочувствительного состава под действием лазерного излучения или при использовании обычного компьютерного проектора или светодиодной матрицы в качестве источника света (так называемая технология DLP, digital light processing).

В большинстве случаев внедрение частиц МОКП в объекты, полученные путем трехмерной печати, реализовывалось с использованием одного из трех возможных подходов: нанесением частиц МОКП на уже напечатанные объекты, прямой печатью МОКП с использованием связующего вещества или печатью композитными материалами, содержащими частицы МОКП.

Нанесение МОКП на уже напечатанные объекты с целью получения композитного изделия описано в работах [22–31]. Например, выращивание частиц МОКП НКUST-1 путем жидкофазной эпитаксии на поверхности акрилонитрилбутадиенстирольных темплатов, полученных по технологии FDM, привело к созданию объектов, способных обратимо адсорбировать метиленовый синий из раствора [22]. В серии работ группы под руководством Фернандо Майя был предложен и успешно апробирован способ фиксации частиц различной природы (от адсорбентов для экстракции урана(IV) [23], хрома(VI) [24] и других загрязнителей [25] до частиц пористых МОКП [26]) на поверхности объектов, изготовленных методом DLP 3D-печати. В его основе лежит прямое нанесение желаемых частиц на свежизготовленные изделия, на поверхности которых содержится остаточная фотополимерная композиция, с последующим УФ-облучением, приводящим к окончательной полимеризации и закреплению нанесенных частиц на поверхности (stick&sure method). С использованием указанного подхода, однако, сопряжен ряд трудностей при создании объектов со сложной внутренней геометрией.

Другим подходом к созданию изделий с внедренными частицами МОКП является прямая печать пастообразной субстанции, которая получается при смешивании МОКП с различными связующими веществами и которую затем выдавливают в форме желаемого объекта. В ряде случаев в состав связующего включают фотополимер,

что позволяет производить отверждение изделия сразу после экструзии. В качестве наиболее интересных примеров можно назвать композиции, содержащие частицы UiO-66 в фотополимере для каталитической конверсии пестицида метилпараоксона [27], ZIF-8 в смеси с целлюлозными нановолокнами для печати геля, адсорбирующего куркумин [28], ZIF-8 с метилцеллюлозой и бентонитом для выделения биобутанола [29], а также материалы для жидкостной хроматографии на основе МОКП, связанных матрицами полисахаридов или желатина [30]. Необходимо также отметить пример прямой печати НКUST-1 в отсутствие какого-либо связующего [31]. Хотя данный метод позволяет быстро получать композитные объекты, содержащие МОКП, их пространственное разрешение крайне низкое. Это связано с природой пастообразного связующего, используемого в качестве матрицы для частиц МОКП.

Наконец, еще один подход подразумевает использование технологии 3D-печати, отличающейся достаточно высоким пространственным разрешением, такой как FDM или SLA, с использованием расходных материалов (термопластичных филaments или фотополимерных смол), в состав которых уже входят частицы МОКП. 3D-принтеры, работающие по технологии FDM, получили наибольшее распространение (в том числе в химическом научном сообществе для изготовления химической посуды [32, 33], фотореакторов [34], электролизеров [35] и другого лабораторного оборудования [36, 37] в силу их доступности и простоты в эксплуатации). Однако их использование для создания трехмерных объектов из композитных материалов, содержащих частицы пористых МОКП, затруднено в связи со сложностью получения исходного композитного филaments и необходимостью осуществления 3D-печати при высокой температуре, при которой МОКП может разлагаться. Напротив, технология SLA лишена указанных недостатков и, таким образом, подходит для создания трехмерных объектов произвольной формы, в том числе из композитных материалов. Однако в научной литературе на текущий момент есть только один пример успешного применения технологии SLA для 3D-печати объектов из композитных материалов, содержащих частицы МОКП [38]. В указанной работе продемонстрировано, что контролируемая фотополимеризация состава, включающего помимо акриловых мономеров хорошо известный координационный полимер НКUST-1, позволяет добиться желаемого распределения частиц этого полимера в трехмерном объекте сложной формы без заметной потери адсорбирующей способности и одновременном улучшении его устойчивости, в том числе по отношению к гидролизу. В настоящей работе мы предприняли попытку использовать аналогичный подход по отношению к

другому популярному представителю МОКП – MOF-5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез МОКП. Микроразмерные частицы MOF-5 получали по известной методике [39] взаимодействием терефталевой кислоты с моногидратом ацетата цинка(II) в растворе ДМФА в присутствии триэтиламина. Полученные частицы отфильтровывали, диспергировали в 250 мл ДМФА и выдерживали в течение 24 ч, после этого еще раз отфильтровывали, диспергировали в 350 мл хлористого метилена и выдерживали в течение 12 сут, меняя растворитель каждые 3 сут. Полученный осадок отфильтровывали и сушили при низком давлении (10 мм рт. ст.) в течение 24 ч. Фазовый состав полученного МОКП подтверждали методом рентгеновской порошковой дифракции.

Порошковая рентгеновская дифракция. Дифрактограммы образцов смеси МОКП и изготовленного на ее основе композита регистрировали с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), оснащенного монохроматором Ge220 и системой щелей с постоянной апертурой, а также позиционно-чувствительным детектором Lynx Eye. Для фазового анализа была использована программа DIFFRAC.Topas [40].

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на NETZH TG 209 F1 Libra в диапазоне температур от 30 до 550°C при скорости нагревания/охлаждения 10 K мин⁻¹ в атмосфере аргона.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для образца, помещенного на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленного проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ на приборе Phenom ProX.

Полноразмерный образец (10 × 10 × 4 мм) помещали на держатель образца рентгеновского микрографа Bruker SkyScan 1172 (Бельгия). Набор теневых проекций образца получали в режиме сканирования микротомографа: вольтаж 40 кВ, ток 100 мА, разрешение 1.5 мкм, шаг вращения 0.05 град, время экспозиции 2400 мс, время сканирования 8.5 ч с использованием программы SkyScan.

Трехмерную (3D) печать проводили при использовании коммерческого фотополимерного DLP 3D-принтера Wanhao DUPLICATOR 7 PLUS, модифицированного для уменьшения расхода МОКП. Для решения текущих задач не было необходимости целиком переделывать конструкцию принтера, потому было решено частично заменить конструкцию некоторых деталей. Была

выбрана модульная конструкция, позволяющая оперативно заменять отдельные детали в случае их выхода из строя, а также испытывать различные прототипы и быстро их внедрять в случае необходимости. Данный подход позволил проводить быструю оценку тех или иных технологических решений. Модели деталей, использованных для модификации коммерческого 3D-принтера, представлены на рис. 1. Соответствующие модели в формате stl доступны по запросу у авторов статьи.

Для изготовления указанных деталей 3D-принтера были выбраны распространенные материалы для 3D-печати – ABS (акрилонитрил/бутадиен/стирол) и PET-G (полиэтиленгликольтерефталат). Последний продемонстрировал большую стойкость по отношению ко всем использованным в работе фотополимерным смолам. В качестве дна ванны для фотополимера использовали широкодоступную пленку из фторированного этилен-пропилена, которая хорошо пропускает ультрафиолет в диапазоне более 351 нм и практически не снижает качество печати. Вместо полированного алюминия, используемого в коммерческом 3D-принтере в качестве подложки для первого печатного слоя, была выбрана стеклянная пластина, не требующая дополнительной обработки и проявляющую отличные адгезионные свойства. Все работы по проектированию деталей проводили в Autodesk Fusion 360 по образовательной лицензии.

В качестве основы для фотополимерной композиции использовали коммерчески доступную фотополимерную смолу Wanhao Industrial Blend. Смешивание фотополимерной смолы и частиц МОКП проводили с помощью ультразвукового гомогенизатора УЗД2-0,1/22 (частота колебаний 15–5 кГц) при комнатной температуре в течение 10–15 мин. Для полученных суспензий не наблюдалось визуальных эффектов расслоения на протяжении 48 ч. Для определения максимального содержания частиц МОКП в фотополимерной смоле, которое позволяло проводить трехмерную печать удовлетворительного качества, их концентрацию постепенно увеличивали начиная с одного массового процента. Для каждой отдельно полученной композиции подбирали оптимальные режимы 3D-печати. В качестве наглядных трехмерных объектов для печати использовали комбинации простых геометрических фигур, позволяющие быстро провести калибровку печати. В табл. 1 представлены основные параметры печати для полученных фотополимерных составов, обеспечивающие наилучшее качество печати.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные модификации 3D-принтера позволили заметно ускорить изготовление трехмерных объектов из композитных составов по-

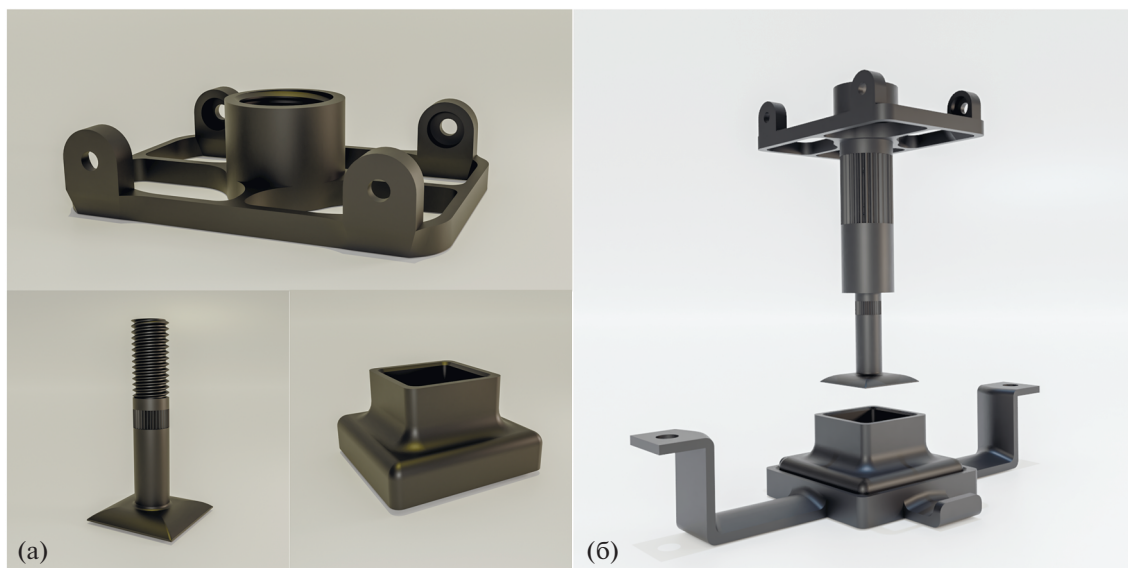


Рис. 1. 3D-модели деталей, использованных для модификации 3D-принтера: элементы крепления стекла и ванна для фотополимера (а); общий вид в сборе (б).

средством DLP 3D-печати при значительном снижении потребления расходных материалов, что сделало возможным тщательный подбор оптимального состава фотополимерной смолы и условий 3D-печати. В частности, для уменьшения расхода фотополимера и компонентов композитной смеси была проведена модификация ванны для фотополимера. Размеры исходной ванны составляли $90 \times 147 \times 30$ мм, что приводило к неоправданно большому расходу компонент фотополимерной смолы и, что более важно, частиц МОКП. Для решения данной проблемы была изготовлена ванна меньшего размера ($25 \times 25 \times 30$ мм), обеспечивающая более чем двадцатикратную экономию расходных материалов на один цикл печати.

Таблица 1. Параметры печати трехмерных объектов фотополимерной смолой, наполненной частицами MOF-5

Содержание MOF-5 в фотополимерной смоле, %	Время засветки одного слоя, с	Время засветки начальных слоев, с	Количество начальных слоев
1	20	28	10
2	20	28	10
3	23	29	10
4	22	28	10
5	17	24	10
10	9	16	10
15	8	16	10
20	9	16	10

При подборе оптимальных параметров 3D-печати было обнаружено, что минимально необходимое время засветки каждого слоя при наличии в композиции частиц MOF-5 составляло 9 с при их массовой доле в 10%. Полученные трехмерные объекты демонстрировали хорошее пространственное разрешение и однородность 3D-печати, позволяющие создавать изделия достаточно сложной формы (рис. 2). Таким образом, присутствие частиц MOF-5 не приводило к чрезмерному увеличению времени экспозиции каждого слоя из-за рассеивания света частицами.

Строение и свойства полученных трехмерных объектов из композитных материалов были изучены методами рентгеновской порошковой дифракции, СЭМ, рентгеновской томографии и ТГ анализа.

На рис. 3 приведены дифрактограммы смеси MOF-5 и полученного на его основе нанокомпозита. Полимерная основа композита не образует кристаллической фазы и наблюдается как широкое аморфное гало. Размер кристаллита данной фазы, вычисленный в рамках формализма высоты колонок из интегрального уширения составлял 133(18) нм [41]. По данным рентгеновской порошковой дифракции включение частиц MOF-5 в состав композитных материалов не приводит к потере кристалличности или каким-либо изменениям фазового состава в процессе 3D-печати, что показано на рис. 3.

Структура поверхности объектов из композитных материалов, содержащих частицы MOF-5, была охарактеризована методом СЭМ. При исследовании трехмерных объектов, содержащих данный МОКП, наблюдалось присутствие соот-

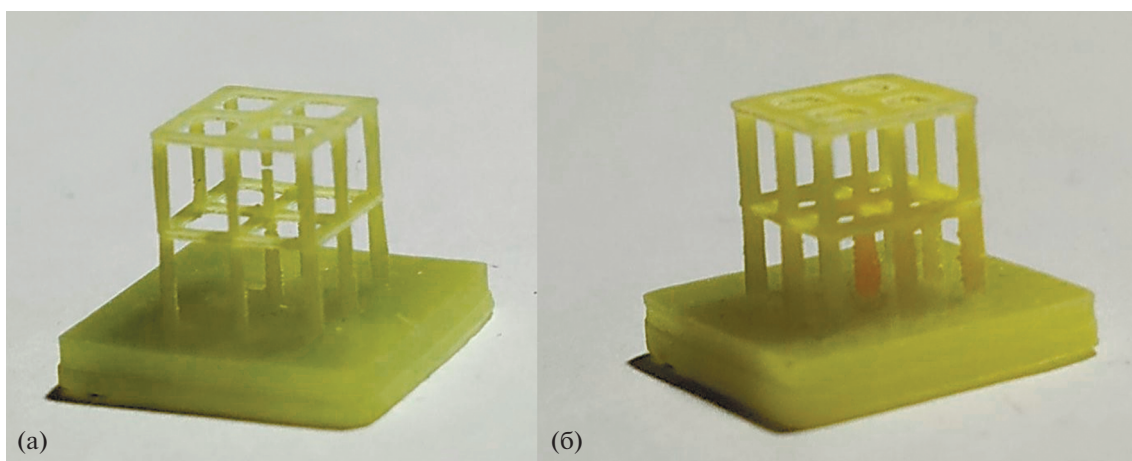


Рис. 2. Фотографии трехмерных объектов, содержащих частицы MOF-5: 5 (а), 10 весовых процентов (б). Размер основания объекта 10×10 мм.

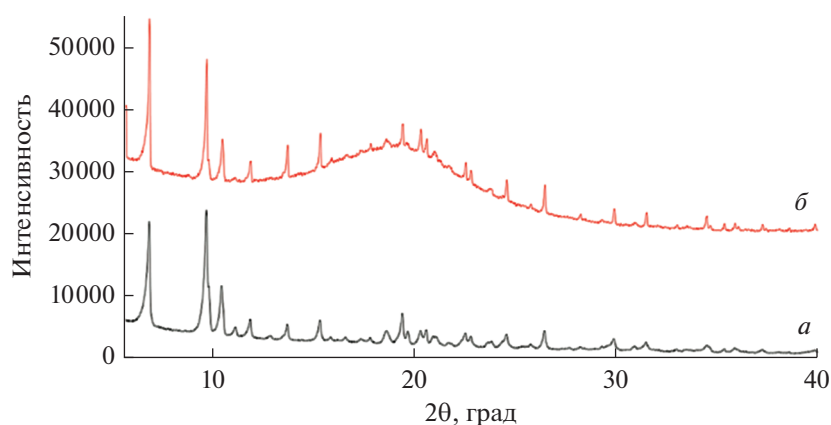


Рис. 3. Дифрактограммы исходной смеси MOF-5 (а) и образца композитного материала, полученного методом 3D-печати (б).

ветствующих частиц разного размера, достаточно равномерно распределенных по поверхности объекта (рис. 4). Отнесение ярких фрагментов поверхности к частицам MOF-5 было сделано на основании данных энергодисперсионной спектроскопии (рис. 5).

Распределение частиц MOF-5 в фотополимерной матрице по завершении 3D-печати было изучено при помощи рентгеновской томографии. Подробное представление томографических данных содержится в видео, доступном в сети Интернет [<https://tinyurl.com/mof-dlp>]. Хотя указанные частицы достаточно равномерно распределены внутри всего объема изготовленных изделий, наблюдается их некоторая кластеризация, уровень которой зависел от времени ультразвуковой гомогенизации образца. Важно отметить, что такое распределение не является оптимальным для запланированных применений полученных изделий из композитных материалов, поскольку оно

затрудняет доступ реагентов к каталитически активным частицам МОКП. Так, в ходе предварительных экспериментов по адсорбции флуоресцеина и эозина из водных растворов данные электронной спектроскопии поглощения показали, что введение частиц MOF-5 в матрицу фотополимера значительно снижает их адсорбционную способность, причем этот эффект менее заметен для трехмерных изделий с мелкой структурой.

Таким образом, несмотря на то, что фотополимерная 3D-печать позволяет эффективно создавать трехмерные объекты из композитных материалов, содержащие частицы МКОП, значительная доля указанных частиц не экспонирована в окружающую среду. Это снижает перспективы практического использования таких материалов в катализе, и любые успешные их технологические применения не могут быть реализованы без предварительного удаления значительной части фотополимера или его конверсии в пористую

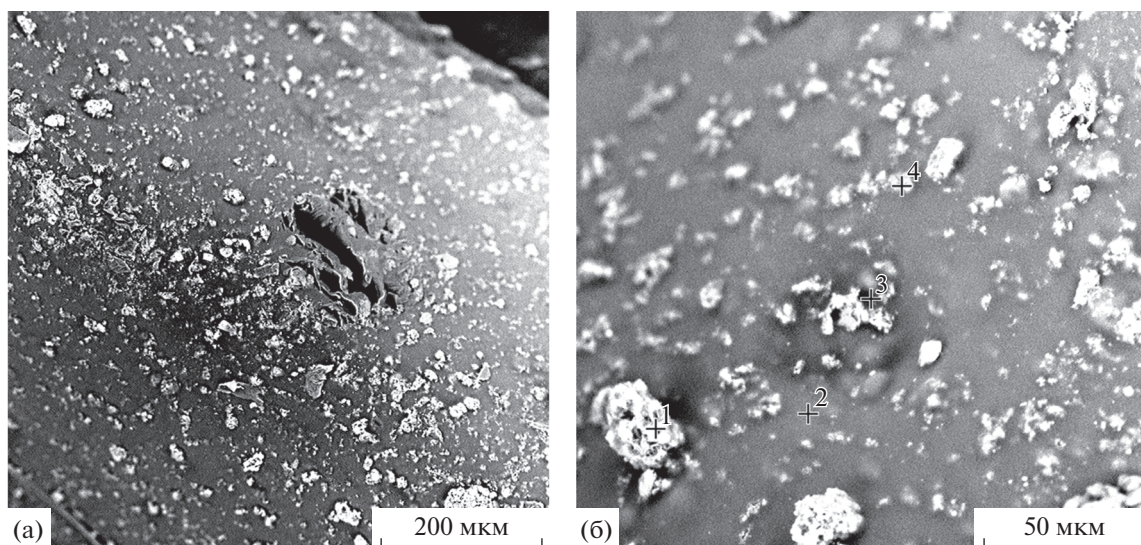


Рис. 4. Фрагменты поверхности объекта из композиционного материала, включающего частицы MOF-5 (два весовых процента), приведенные в разном масштабе: 200 (а), 50 нм (б).

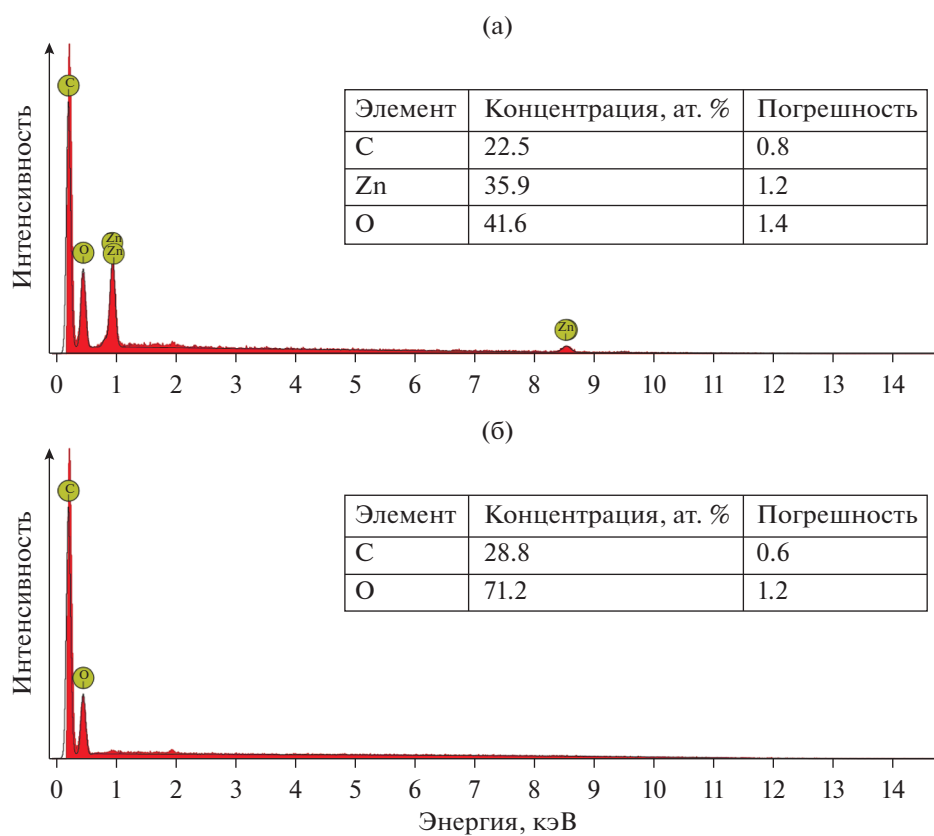


Рис. 5. Энергодисперсионные спектры фрагментов поверхности, содержащей (а) и не содержащей частицы MOF-5 (б) и соответствующие им элементные составы.

форму. Одним из возможных решений обнаруженной нами проблемы может являться предварительный отжиг таких объектов, направленный

на селективную трансформацию фотополимера. По данным термогравиметрического анализа, полученные трехмерные объекты из композит-

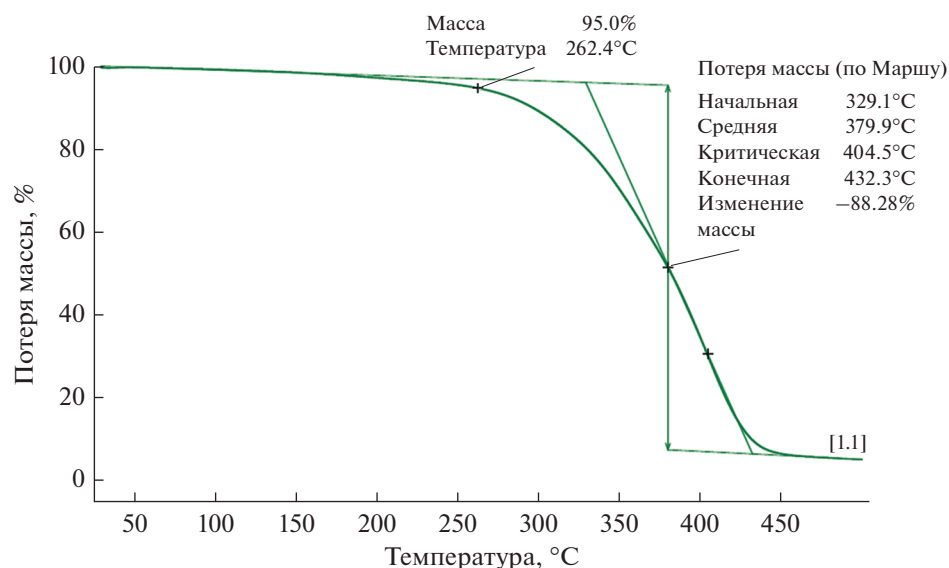


Рис. 6. Кривая потери массы для композитного материала, содержащего частицы MOF-5 (массовая доля 2%).

ных материалов обладают достаточно высокой термостойкостью, сохраняя 95% массы вплоть до 264°C. При нагревании выше этой температуры начинается интенсивное разложение фотополимера, которое приводит к потере 90% массы при 450°C (рис. 6). С учетом того, что термическая стабильность MOF-5 превышает данную температуру [42], тщательный подбор условий низкотемпературного пиролиза может позволить сохранить частицы данного МОКП в составе углеродной матрицы, образующейся в ходе такой температурной обработки.

В результате проведенного исследования мы разработали подходы для создания новых гибридных материалов с контролируемой микро- и макроструктурой на основе МОКП. С помощью данных подходов получены композитные фотополимерные составы, включающие в себя частицы MOF-5. Полученные составы были затем использованы для 3D-печати трехмерных объектов сложной формы и были охарактеризованы при помощи набора современных физических методов исследования.

Разработанные подходы к 3D-печати композитными фотополимерными составами могут быть использованы для создания новых композитных материалов, обладающих каталитической активностью в различных химических процессах (в том числе промышленного значения), структуру и свойства которых можно регулировать как на микро-, так и на макроуровне. Тем не менее применение таких материалов в указанной области на данный момент хоть и возможно, но не представляется целесообразным в связи с равномерным распределением частиц МОКП в полимерной матрице и, соответственно, изоляцией большей

части таких частиц от внешней среды. Возможным путем решения указанной проблемы является термическое разложение фотополимерной смолы, оставляющее незатронутым частицы МОКП. Работы в данном направлении в настоящее время ведутся в нашей научной группе.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaghi O., Li H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
2. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M. et al. // Nature. 1999. V. 402. № 6759. P. 276.
3. Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y. et al. // Nat. Chem. 2012. V. 4. № 2. P. 83.
4. Herm Z.R., Wiers B.M., Mason J.A. et al. // Science. 2013. V. 340. № 6135. P. 960.
5. Mingabudinova L., Vinogradov V., Milichko V. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5408.

6. Gladysiak A., Nguyen T.N., Navarro J.A. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 55. P. 13602.
7. Kurmoo M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1353.
8. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. № 2. P. 172.
9. Wu C.D., Zhao M. // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 14. P. 1605446.
10. Iveson S.M., Litster J.D., Hapgood K. et al. // Powder Technol. 2001. V. 117. № 1–2. P. 3.
11. Valizadeh B., Nguyen T.N., Stylianou K.C. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 1.
12. Liu X.-M., Xie L.-H., Wu Y. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2840.
13. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2015. V. 40. № 13. P. 4617.
14. Moreira M.A., Santos J.O.C., Ferreira A.F. et al. // Langmuir. 2012. V. 28. № 13. P. 5715.
15. Wu Y.-N., Li F., Liu H. et al. // Chem. Mater. 2012. V. 22. № 33. P. 16971.
16. Bueken B., Van Velthoven N., Willhammar T. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 5. P. 3939.
17. Chen Y., Huang X., Zhang S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 34. P. 10810.
18. Garai B., Mallick A., Banerjee R. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 3. P. 2195.
19. Küsgens P., Zgaverdea A., Fritz H.G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 9. P. 2476.
20. Carné-Sánchez A., Imaz I., Cano-Sarabia M. et al. // Nat. Chem. 2013. V. 5. № 3. P. 203.
21. Symes M.D., Kitson P.J., Yan J. et al. // Nat. Chem. 2012. V. 4. № 5. P. 349.
22. Wang Z., Wang J., Li M. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5939.
23. Ceballos M.R., Serra F.G., Estela J.M. et al. // Talanta. 2019. V. 196. P. 510.
24. Calderilla C., Maya F., Cerdà V. et al. // Talanta. 2019. V. 202. P. 67.
25. Medina D.A., Figuerola A., Rodriguez F. et al. // Appl. Mater. Today. 2019. V. 14. P. 29.
26. Chen L., Kätelhön E., Compton R.G. // Appl. Mater. Today. 2019. V. 16. P. 141.
27. Young A.J., Guillet-Nicolas R., Marshall E.S. et al. // ChemComm. 2019. V. 55. № 15. P. 2190.
28. Zhang M., Li L., Lin Q. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 13. P. 5154.
29. Lefevre J., Claessens B., Mullens S. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 8. P. 4991.
30. Сацкая Ю., Сотник С., Лагошняк Д. et al. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 5. С. 316 (Satskaya Y.A., Somik S., Lagoshnyak D. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 5. P. 350).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420050061>
31. Lim G.J., Wu Y., Shah B.B. et al. // ACS Mater. Lett. 2019. V. 1. № 1. P. 147.
32. Гордеев Е., Дегтярева Е., Анаников В. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1637 (Gordeev E., Degtyareva E., Ananikov V. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 6. P. 1637).
33. Kitson P.J., Marie G., Francoia J.-P. et al. // Science. 2018. V. 359. № 6373. P. 314.
34. Zaleskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 11. P. 6740.
35. Chisholm G., Kitson P.J., Kirkaldy N.D. et al. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 9. P. 3026.
36. Zhang C., Wijnen B., Pearce J.M. // J. Lab. Autom. 2016. V. 21. № 4. P. 517.
37. Денисов Г., Примаков П., Корлюков А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 12. С. 713 (Denisov G., Primakov P., Korlyukov A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 12. P. 836).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419120030>
38. Halevi O., Tan J.M., Lee P.S. et al. // Adv. Sustain. Syst. 2018. V. 2. № 2. P. 1700150.
39. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. // Tetrahedron. 2008. V. 64. № 36. P. 8553.
40. DIFFRACplus TOPAS. Technical Reference. DOC-M88-EXX066. V4.2-01. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS, 2009.
41. Balzar D. // IUCr Monographs on Crystallography. 1999. V. 10. P. 94.
42. Mohamed S.A., Chong S., Kim J. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 49. P. 29686.

УДК 661.847:547.717

КОМПЛЕКС ЦИНКА(II) С 1,2-бис(2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ЭТАНОМ И ДИАНИОНАМИ 1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. Ф. Шульгин^{1, *}, М. А. Кискин², А. Н. Гусев¹, Ю. И. Балуда¹, И. О. Рюш¹

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

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

*e-mail: shulvic@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 10.12.2020 г.

Реакцией $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном (H_2L) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4EDP) в водной среде получен комплекс $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, исследованный методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структура комплекса установлена методом РСА (CIF file CCDC № 2043698). Комплекс имеет 1D-полимерное строение и представляет собой зигзагообразную цепь, в которой два катиона цинка(II) объединены двумя бифосфонатными анионами в центросимметричные биядерные фрагменты, связанные мостиковыми молекулами бис(триазилил)этана. Катион цинка(II) дополнительно координирует молекулу воды и находится в искаженно октаэдрическом координационном окружении. В спектре люминесценции комплекса наблюдается широкая полоса излучения с максимумом при 408 нм и квантовым выходом 4%.

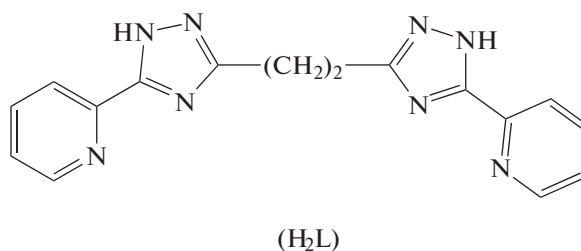
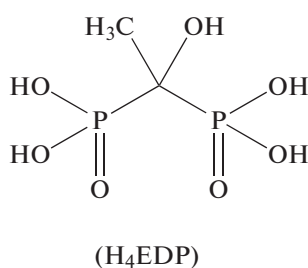
Ключевые слова: 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, спейсированный 1,2,4-триазол, цинк(II), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050078

2-Пиридилзамещенные азольные лиганды являются структурными аналогами хелатирующих 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина и обладают высокой координирующей способностью. Поэтому лиганды данного типа вызывают повышенный интерес исследователей [1–3]. Связывание хелатирующих группировок углеводородным спейсером и использование дополнительных экстралигандов позволяет расширить их координирующие способности и синтезировать комплексы с оригинальной структурой и свойствами, которые в основном определяются длиной и природой спейсера [4–7]. Значительное влияние на строение синтезированных комплексов оказыва-

ют также условия синтеза и кристаллизации продуктов реакции.

В настоящей статье описан синтез и строение полимерного комплекса цинка(II), полученного на основе дианионов 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4EDP) и 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L) — представителя удобного типа пролигандов, пригодных для самосборки координационных соединений различной ядерности и топологии [1, 4]. Комплексы цинка(II) с азотсодержащими лигандами и анионами H_4EDP описаны в [8–10].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этан, полученный по методике, описанной в [4]. Для синтеза использовали $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфовую кислоту (этидроновая кислота, моногидрат, препарат фирмы Aldrich).

Синтез комплекса $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). К суспензии, содержащей 0.5 ммоль (0.160 г) H_2L в 10 мл воды, добавляли раствор 1 ммоль (0.225 г) H_4EDP в 5 мл воды и перемешивали при температуре 70–80°C в течение 10 мин до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли раствор 1 ммоль (0.287 г) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды и охлаждали до комнатной температуры при перемешивании, после чего медленно добавляли 2 ммоль триэтиламина до pH 6–7. Полученный раствор выдерживали 3 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе. Выход бесцветного мелкокристаллического вещества 0.140 г (15% в расчете на H_2L).

Найдено, %: C 28.66, H 5.13, N 11.62.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{P}_4\text{Zn}_2$

вычислено, %: C 28.36, H 4.83, N 11.83.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3218, 1620, 1610, 1569, 1481, 1455, 1402, 1349, 1288, 1238, 1127, 1031, 999, 906, 892, 754, 710, 645, 550, 449, 413.

Монокристаллы I, пригодные для РСА, выращивали перекристаллизацией мелкокристаллического продукта из воды в условиях гидротермального синтеза. Для этого 20 мг вещества помещали в герметичную тefлоновую пробирку, приливали 10 мл воды, добавляли 1–2 капли 60%-ного раствора этидроновой кислоты и нагревали до 80°C со скоростью 0.2°C/мин. Температуру выдерживали 2 ч и медленно с такой же скоростью охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы отделяли фильтрованием.

РСА монокристаллов I проведен при температуре 150 К на дифрактометре Bruker Smart APEXII, оборудованном CCD-детектором и источником монокроматического излучения (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [11]. Введена поправка на поглощение [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программы SHELXL-2018/3 [13]. Атомы водорода генерируются геометрически и уточнены в модели “наездника”. Атомы Н при атомах кислорода, О(3) и О(5) фосфорильных групп выявлены из разностного синтеза Фурье и зафиксированы при

помощи функций AFIX с учетом разупорядочения по двум позициям с равнозначными заселенностями по 0.5.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{P}_4\text{Zn}_2$, $M = 947.19$, размер кристалла $0.1 \times 0.1 \times 0.08 \text{ мм}$, бесцветные кристаллы, $T = 150(2) \text{ К}$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.9186(5)$, $b = 10.2871(6)$, $c = 10.4426(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.053(2)^\circ$, $\beta = 107.600(2)^\circ$, $\gamma = 93.077(2)^\circ$, $V = 844.51(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho = 1.862 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1.704 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 2.14^\circ\text{--}28.28^\circ$, $-11 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$; всего 8794 отражений, независимых отражений 4142, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 3688, $R_{\text{int}} = 0.0229$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.6371/0.7461$, $S = 0.820$, $R_1 = 0.0382$, $wR_2 = 0.0888$ (для всех данных), $R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0849$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.574/1.144 e \text{ \AA}^{-3}$.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2043698); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Спектры возбуждения и люминесценции поликристаллических образцов изучали на приборе FluoroMax-4 (Horiba).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в ходе реакции 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L), 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4EDP) и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в соотношении 1 : 2 : 2) в воде при нейтрализацией триэтиламином происходит образование комплекса $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Структура I установлена методом РСА. Показано, что комплекс кристаллизуется в виде зигзагообразного 1D-полимера и содержит биядерные фрагменты, образованные катионами цинка и дифосфонатными дианионами (рис. 1), которые выполняют хелатно-мостиковую функцию, координируя катионы цинка(II) фосфорильными атомами кислорода. Расстояния между катионами цинка(II) в димере равно 5.262 Å. Димерные фрагменты связаны в полимерную цепь спейсерированными молекулами H_2L . Наиболее короткое расстояние между катионами цинка(II) в соседних димерах равно 8.045 Å. Избранные длины связей, образованные с участием атомов цинка и фосфора, приведены в табл. 1.

Каждый бифосфонатный анион $\text{H}_2\text{EDP}^{2-}$ образует с катионом цинка(II) шестичленный хелатный

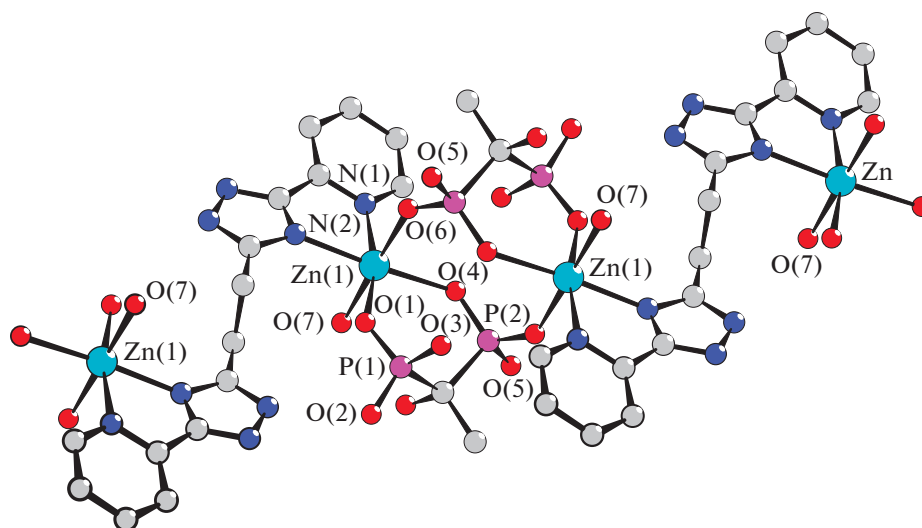


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры комплекса I. Атомы водорода опущены для ясности.

цикл $\text{Zn(1)O(1)P(1)C(9)P(2)O(4)}$ с геометрией, приближенной к конформации “ванна”. Связи катиона цинка(II) с депротонированными атомами кислорода бисфосфонат-аниона O(1) и O(4) неэквивалентны ($2.022(2)$ и $2.170(2)$ Å) и сопоставимы с длиной связи катионов цинка(II) с атомом кислорода координированной молекулы воды — Zn—O(7) $2.109(2)$ Å. Связывание атома кислорода O(6) аниона кислоты с соседним катионом цинка(II) обеспечивает объединение мономерных фрагментов в димер, длина мостиковой связи Zn—O(6) составляет $2.067(2)$ Å. Образующийся восьмичленный цикл $\text{Zn(1)O(6)P(2)O(4)Zn(1)O(6)P(2)O(4)}$ изогнут и имеет геометрию, близкую к конформации “ванна”.

Молекулы спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола связывают димерные фрагменты в полимерную цепь за счет координации атомов азота N(1) и N(2) пиридильного и триазольного фрагментов. Связи атомов Zn с атомами азота триазольного фрагмента — Zn(1)—N(2) равны $2.142(2)$ Å и короче по сравнению со связями с атомами азота пиридильного заместителя — Zn(1)—N(1) $2.265(2)$ Å. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов имеют

значения, близкие к обычным [14]. Связывание полимерных слоев экстралигандами наблюдалось ранее при изучении бисфосфонатных комплексов цинка(II) с 4,4'-бипиридами и их спейсерированными аналогами [8, 9].

Гидратные молекулы воды занимают полости кристаллической решетки и участвуют в образовании системы водородных связей с вовлечением гетероциклических атомов азота, а также атомов кислорода фосфорильных групп (табл. 2). Такое Н-связывание цепочек координационного полимера в кристалле приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной структуры.

ИК-спектр поглощения комплекса I наряду с полосами спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола ($1610\text{--}1288\text{ см}^{-1}$) содержит широкие интенсивные полосы с максимумами поглощения при $1237\text{--}550\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями связей фосфор–кислород и фосфор–углерод [15]. В области около 3220 см^{-1} проявляется широкая огибающая, включающая полосы валентных колебаний молекул воды, дефор-

Таблица 1. Наиболее важные длины связей с участием атомов цинка и фосфора в молекулярной структуре комплекса I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Zn(1)—O(1)	$2.022(2)$	P(1)—O(1)	$1.502(2)$
Zn(1)—O(4)	$2.170(2)$	P(1)—O(2)	$1.511(2)$
Zn(1)—O(6)	$2.067(2)$	P(1)—O(3)	$1.571(2)$
Zn(1)—O(7)	$2.109(2)$	P(2)—O(4)	$1.516(2)$
Zn(1)—N(1)	$2.265(2)$	P(2)—O(5)	$1.580(2)$
Zn(1)—N(2)	$2.142(2)$	P(2)—O(6)	$1.503(2)$

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в кристаллической структуре I

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрия атома A
	D—H	H...A	D...A		
N(4)—H(4B)...O(2)	0.88	1.82	2.683(3)	168	$-x + 1, -y, -z$
O(3)—H(3B)...O(4)	0.84	1.79	2.629(2)	174	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
O(5)—H(5A)...O(2w)	0.84	1.95	2.774(3)	168	x, y, z
O(5)—H(5A)...O(1wA)	0.83	1.88	2.701(8)	168	x, y, z
O(7)—H(7A)...O(8)	0.89	1.87	2.711(3)	155	x, y, z
O(7)—H(7B)...N(3)	0.89	2.13	2.844(3)	137	$-x, -y, -z$
O(8)—H(8C)...O(2)	0.84	1.91	2.687(2)	152	$-x + 1, -y + 1, -z$
O(2w)—H(2wB)...O(2)	0.87	2.08	2.878(4)	153	$-x + 1, -y, -z$

мационные колебания которых наблюдаются в виде слабой полосы с максимумом около 1620 см^{-1} .

Ранее в литературе была описана люминесценция комплексов бифосфонатов цинка(II) с пиридилсодержащими лигандами, обусловленная $\pi-\pi^*$ -переходами внутри азотсодержащего гетероцикла ($\lambda_{\text{эм}} = 420\text{--}450\text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{--}365\text{ нм}$) [8, 9]. Спектр люминесценции комплекса I содержит аналогичную широкую полосу эмиссии с максимумом при 408 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 350\text{ нм}$) и квантовым выходом 4%. Координаты на диаграмме цветности $x = 0.6$, $y = 0.16$ (рис. 2). Полоса люминесценции свободных молекул H_4EDP наблюдается в области около 360 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 320\text{ нм}$) [10], что позволяет исключить электронные переходы внутри дифосфонатного лиганда в качестве источника люминесценции комплекса I.

Таким образом, установлено, что использование дианиона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, способствующего формированию полиядерных структур, в присутствии дитопного 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана в ре-

акции с ионами цинка(II) приводит к образованию биядерных фрагментов, связанных между собой в полимерную цепь спейсерированным триазолом. Примечательно, что в рассматриваемом комплексе спейсерированный триазольный лиганд проявляет мостиковую функцию. В то время как в ранее описанных комплексах H_2L демонстрировал только терминальный способ координации [4]. Очевидно, что дополнительное комплексообразование с этидроновой кислотой расширяет координирующие возможности спейсерированных триазолов, что может оказаться перспективным для целенаправленного получения полиядерных кластеров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА выполнен на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 353.
2. Chi Y., Tong B., Chou P.-T. // Coord. Chem. Rev. 2014. 281. P. 1.
3. Ward M.D. // Chem. Commun. 2009. P. 4487.
4. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 704.
5. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Riush I.O. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 136.
6. Gusev A., Nemec I., Herchel R. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3052.

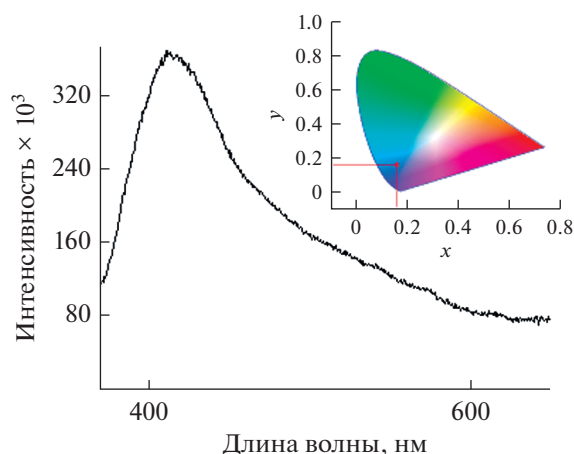


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса I и диаграмма цветности (вставка).

7. *Gusev A., Nemec I., Herchel R. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 10526.
8. *Liu Hao-Hao, Ma Yu-Juan, Han Song-De et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3955.
9. *Ma Yu-Juan, Han Song-De, Mu Ying et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 1650.
10. *Pan Jie, Ma Yu-Juan, Han Song-De* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2919.
11. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA), Bruker AXS Inc., 1997.
12. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
14. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // Perkin Trans. 2. 1987. V. 12. P. 1.
15. *Pan Ling-ling, Yuan Yi-Xuan, Xiao Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2008. V. 892. P. 272.

УДК 546.05+546.56

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И НИКЕЛЯ С ЦИМАНТРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. С. С. Шаповалов¹, *, И. В. Скабицкий¹

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

*e-mail: schss@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Получен гетерометаллический комплекс $(L^1)Ru(\kappa^2-O_2CC_5H_4)Mn(CO)_3(O_2CC_5H_4)Mn(CO)_3$ (I) (L^1 = пивалатный лиганд) взаимодействием комплекса рутения(II) $(L^1)Ru(\kappa^2-O_2CCMe_3)(O_2CCMe_3)$ с цимантренкарбоновой кислотой $(HO_2CC_5H_4)Mn(CO)_3$. Последовательное взаимодействие ацетата никеля с цимантренкарбоновой кислотой и дииминем 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-дизабутадиеном-1,3 приводит к образованию комплекса $(L^2)Ni(\kappa^2-O_2CC_5H_4)Mn(CO)_3_2$ (II) (L^2 = $tBu-N=CH-CH=N-tBu$). Комплексы I, II идентифицированы по данным элементного и рентгеноструктурного анализов (CIF files CCDC № 2001354 (I), 2001355 (II)).

Ключевые слова: никель, рутений, металлсодержащая кислота, арен, диимин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050054

Исследования химии карбоксилатов переходных металлов связаны с их каталитическими [1] и антикоррозионными свойствами [2], а также с возможностью соединения с молекулой ДНК [3]. Высокой каталитической активностью в реакциях дегидрирования, C–C сочетания и метатезиса олефинов обладают карбоксилатные комплексы рутения [4–9], карбоксилаты никеля реже используются в гомогенном катализе [10] и чаще в качестве прекурсоров для гетерогенного катализа [11–13].

Один из способов получения гетерометаллических комплексов — использование металлсодержащих карбоксилатных лигандов [14–18]. Комплексы никеля на основе цимантренкарбоновой кислоты ранее были получены с координированным ацетонитрилом, метанолом [19] и трифенилфосфином [20].

В настоящей работе предложены подходы к синтезу металлсодержащих карбоксилатов никеля(II) и рутения(II) на основе цимантренкарбоновой кислоты, которая может выступать в качестве ИК-метки за счет карбонильных групп при атоме марганца, со стерически загруженными лигандами: 4-изопропил-1-метилбензолом ($MeC_6H_4^iPr$, L^1) и 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-дизабутадиеном-1,3 ($tBu-N=CH-CH=N-tBu$, L^2). Известно, что производные диазадиена могут выступать в качестве мостикового или редокс-активного хелатирующего лиганда [21]. В

данном исследовании использован диазидиен L^2 с *трет*-бутильными заместителями в качестве хелатирующего лиганда, обеспечивающего экранирование металлоцентра. При синтезе комплексов не используются основания или соли серебра, что позволяет избежать образования побочных продуктов, возникающих при деструкции цимантренильного фрагмента [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции и операции выделения продуктов проводили в атмосфере аргона и в абсолютизированных растворителях (бензол, метанол, гексан, толуол). Исходный комплекс $(MeC_6H_4^iPr)Ru(OOC^tBu)_2$ и лиганд L^2 получали по методике [9] и [23] соответственно. Для химического анализа использовали CHNS-анализатор EA3000 фирмы EuroVector. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR для получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Синтез $(MeC_6H_4^iPr)Ru(\kappa^2-O_2CC_5H_4)Mn(CO)_3-(O_2CC_5H_4)Mn(CO)_3$ (I). Раствор 100 мг (0.23 ммоль) $(MeC_6H_4^iPr)Ru(OOC^tBu)_2$ и 113 мг (0.46 ммоль) цимантренкарбоновой кислоты в 20 мл бензола кипятили в течение 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме, твердый остаток растирали с 10 мл гексана, промывали гексаном (3 × 5 мл) и перекри-

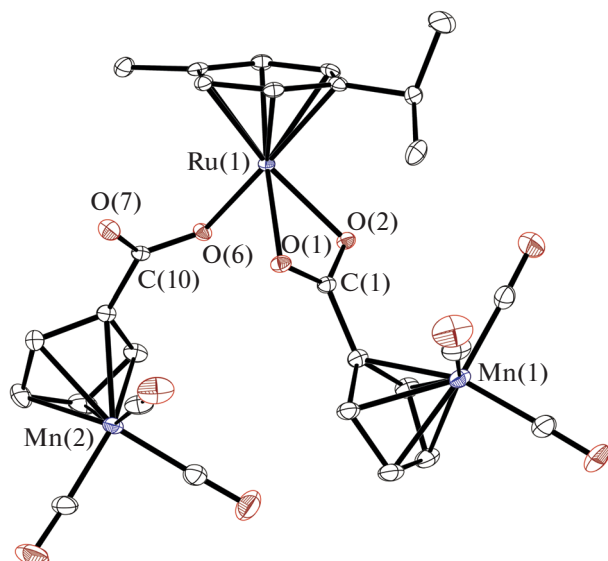


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей и валентные углы (I): Ru(1)–O(1) 2.162(2), Ru(1)–O(2) 2.140(2), Ru(1)–O(6) 2.092(2), O(1)–C(1) 1.263(3), O(2)–C(1) 1.274(3), O(6)–C(10) 1.286(3), O(7)–C(10) 1.226(3) Å и O(1)C(1)O(2) 118.9(3)°, O(7)C(10)O(6) 126.6(3)°.

сталлизовывали из смеси бензол–гептан (1 : 1). Полученный желтый порошок отделяли фильтрованием, промывали пентаном (2 × 5 мл) и высушивали в вакууме. Выход 107 мг (64%).

Найдено, %: C 46.59; H 3.15.
Для $C_{28}H_{22}O_{10}Mn_2Ru$ ($M = 729$)
вычислено, %: C 46.10; H 3.04.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2021 о.с, 1929 о.с, (CO) 1640 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} (OCOas) 1440 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} (OCOs).

Синтез ($tBu-N=CH-CH=N-tBu$)Ni($\kappa^2-O_2CCH_3$) $_2$ Mn(CO) $_3$) $_2$ (II). К раствору 200 мг (0.8 ммоль) Ni(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O и 400 мг (0.8 ммоль) цимантренкарбоновой кислоты в 20 мл метанола кипятили в течение 2 ч. Растворитель удаляли в вакуу-

ме, к твердому остатку добавляли 190 мг L² и экстрагировали 30 мл толуола. К полученному желто-зеленому раствору добавляли 5 мл гексана и выдерживали при –18°C в течение 4 сут. Выход зеленых кристаллов 215 мг (37%).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2973 сл, 2936 сл, 2023 о.с, 1931 о.с, 1674 cm^{-1} , 1626 сл, 1550 cm^{-1} , 1478 сл, 1463 сл, 1369 cm^{-1} , 1224 сл, 1038 сл, 977 сл, 927 сл, 879 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , 530 сл.

Найдено, %: C 46.79; H 3.52.
Для $C_{28}H_{28}N_2O_{10}Mn_2Ni$ ($M = 721$)
вычислено, %: C 46.64; H 3.88.

РСА выполнен на дифрактометре Bruker APEX II CCD для комплекса I и Siemens P4 для комплекса II. Поглощение учтено методом множественного измерения эквивалентных отражений по программе SADABS [24] для комплекса I и ψ -сканирования для II. Структуры I, II определены с помощью программы SHELXT [25] и уточнены методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием пакетов программ SHELX-2014 [25] и OLEX2 [26]. Положения атомов H рассчитаны геометрически. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I, II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в подписях к рис. 1, 2. Структурный вклад разупорядоченных молекул сольватного растворителя в кристалле II был удален с помощью процедуры SQUEEZE, реализованной в программе PLATON [27].

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2001354 (I), 2001355 (II); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I был получен замещением пивалатных лигандов в (MeC₆H₄^{*i*}Pr)Ru(OOC^{*t*}Bu)₂ на цимантренкарбоксилатные при действии цимантренкарбоновой кислоты в кипящем бензоле.

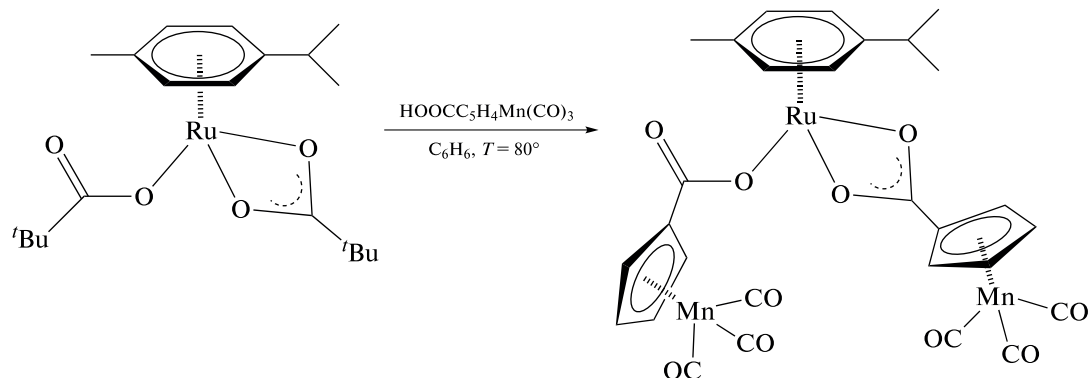


Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{28}H_{22}O_{10}Mn_2Ru$	$C_{28}H_{28}O_{10}N_2Mn_2Ni$
Излучение (λ , Å)	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$)	
Температура, К	100(2)	298
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	$P2_1/n$	$Pbcn$
a , Å	10.4399(5)	15.9854(13)
b , Å	11.6595(6)	13.8462(14)
c , Å	22.7288(11)	29.599(2)
α , град	90	90
β , град	96.601(2)	90
γ , град	90	90
V , Å ³	2748.3(2)	6551(1)
Z	4	8
ρ (выч.), г/см ⁻³	1.763	1.462
μ , мм ⁻¹	1.505	1.382
$F(000)$	1456.0	2944.0
Область θ , град сканирования, град	4.13–61.092	3.892–65.142
Тип сканирования	ω	
Общее число отражений	88065	6576
Независимых отражений (N_1)	8381 ($R_{int} = 0.0716$)	3264 ($R_{int} = 0.0314$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	6963	2577
Число уточняемых параметров	373	389
GOOF (F^2)	1.131	1.029
R_1 для N_2	0.0467	0.0329
wR_2 для N_1	0.0917	0.0819
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	0.93/–0.96	0.24/–0.24

По данным РСА, в структуре комплекса I атом рутения связан с моодентантным и бидентантным карбоксилатными лигандами. Связь Ru–O короче в первом случае (2.092(2) Å), в то время как расстояния Ru–O для симметрично координированного бидентантного (κ^2) лиганда составляют 2.162(2) и 2.140(2) Å. Связи C–O в κ^2 -карбоксилате также практически одинаковы (1.263(3) и 1.274(3) Å), тогда как для моодентантного лиганда расстояние C–O с некоординированным атомом кислорода (1.226(3) Å) заметно короче, чем с координированным (1.286(3) Å). Также заметно отличаются углы ОСО 118.9(3)° и 126.6(3)° для κ^2 -

и κ^1 -лиганда соответственно, что связано с напряжением в четырехчленном цикле RuOCO. Такие особенности строения двух карбоксилатных лигандов при атоме Ru наблюдались в ранее охарактеризованных ацетатном [28], пивалатном [9] и бензоатном комплексах [29].

Комплекс II был получен последовательным действием 2 экв. цимантренкарбоновой кислоты и 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-диазабутадиена (L^2) на ацетат никеля. Полученные зеленые кристаллы плохо растворимы в бензоле, дихлорметане, метаноле и ацетоне.

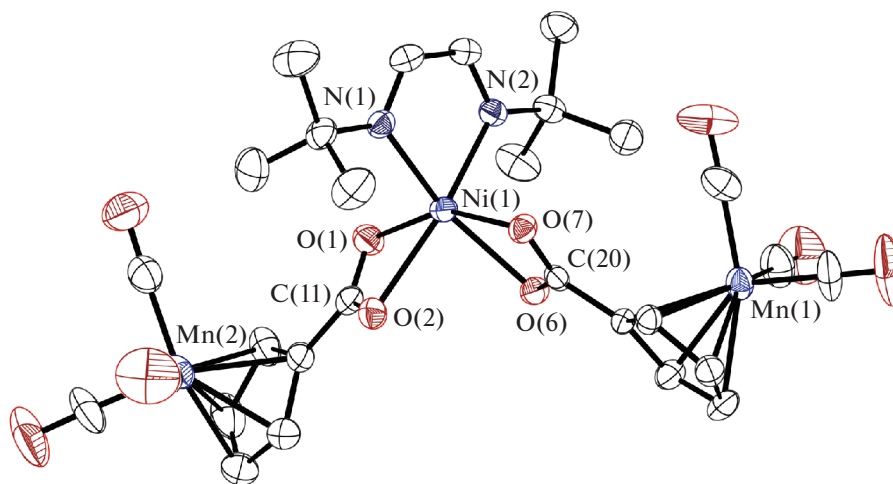
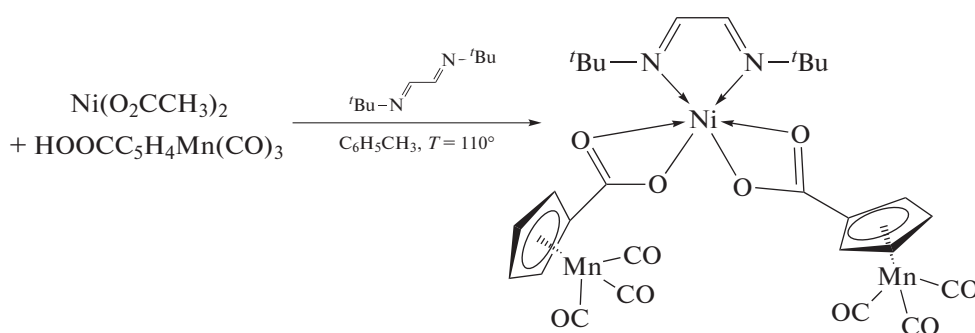


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей: Ni(1)–N(1) 2.086(3), Ni(1)–N(2) 2.080(3), Ni(1)–O(1) 2.066(3), Ni(1)–O(2) 2.197(3), Ni(1)–O(6) 2.153(3), Ni(1)–O(7) 2.072(3), C(1)–C(2) 1.472(6), C(1)–N(1) 1.265(5), C(2)–N(2) 1.260(5), C(11)–O(1) 1.262(5), C(11)–O(2) 1.251(5), C(20)–O(6) 1.262(5), C(20)–O(7) 1.263(5) Å.



По данным PCA, в структуре II связи Ni–N 2.086(3) и 2.080(3) Å близки к таковым в комплексе $\text{DipyNi}(\text{OOCMe}_3)_2$ (2.033(3)–2.059(4) Å) [30]. Связи Ni–O, расположенные в *транс*-положении к атомам кислорода, на 0.1 короче соответствующих связей в *транс*-положении к диазабутадиеновому лиганду (2.066(3) и 2.072(3) Å для более коротких связей и 2.197(3) и 2.153(3) Å – для более длинных). Похожая, но менее выраженная разница в расстояниях Ni–O наблюдается в бензоатном комплексе $\text{DipyNi}(\text{OOCPh})_2$ (Ni–O 2.145, 2.155 Å в *транс*-положении к атомам азота, и 2.051, 2.075 Å в *транс*-положении к атомам кислорода) [31]. В комплексе с более донорными пивалатами $\text{DipyNi}(\text{OOCMe}_3)_2$ различия в расстояниях Ni–O практически отсутствуют, и соответствующие связи составляют 2.104(4)–2.137(3) Å, в то время как монодентантный цимантренкарбоксилат в комплексе $\text{Ni}[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{Mn}(\text{CO})_3][\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$ образует связь Ni–O 2.0305(14) Å [21]. В некоординированном лиганде L^2 в *транс*-конформации связь C=N составляет 1.269(2) Å, C–C – 1.477(2) Å [32]. При координации атома никеля лиганд L^2

преобладает *цис*-конформацию, но это практически не сказывается на длинах связей в нем (C–C 1.472(6), C=N 1.265(5) и 1.260(5) Å).

Таким образом, в работе были синтезированы гетерометаллические комплексы никеля(II) и рутения(II) со стерически загруженными лигандами: 4-изопропил-1-метилбензолом (L^1) и 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-диазабутадиеном-1,3 (L^2), содержащие ИК-метки в виде цимантренильной группы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Drabina P., Funk P., Ruzicka A. et al.* // Transition Met. Chem. 2010. V. 35. P. 363.
2. *Mesbah A., Jacques S., Rocca E. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 1315.
3. *Uddin N., Sirajuddin M., Uddin N. et al.* // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. V. 140. P. 563.
4. *Dobson A., Robinson S.D.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 137.
5. *Lynam J.M., Welby C.E., Whitwood A.C.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 1320.
6. *Hiatt N.P., Lynam J.M., Welby C.E. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 378.
7. *Gawin R., Makal A., Woźniak K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7206.
8. *Lipovska P., Rathouska L., Šimůnek O. et al.* // J. Fluor. Chem. 2016. V. 191. P. 14.
9. *Arockiam P.B., Fischmeister C., Bruneau C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6629.
10. *Liu J.Y., Cao G.E., Xu W. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2010 V. 24. № 10 P. 685.
11. *Gong M., Zhou W., Tsai M.-C. et al.* // Nat. Commun. 2014. P. 4695.
12. *Haider A. J., Al-Anbari R., Sami H. M. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. № 3. P. 2802.
13. *Halawy S.A., Mohamed M.A., Abdelkader A.* // Arab. J. Chem. 2018. V. 11. I. 6. P. 991.
14. *Brammer L., Rivas J.C.M., Atencio R. et al.* // Dalton Trans. 2000. 3855.
15. *Murugesapandian B., Roesky P.W.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 9598.
16. *Orlova T.Yu., Setkina V.N., Kursanov D.N.* // J. Organomet. Chem. 1984. V. 267. P. 309.
17. *Wang Y.-P., Pang S.-R., Cheng H.-Y. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 329.
18. *van Staveren D.R., Weyhermuller T., Metzler-Nolte N.* // Organometallics. 2000. V. 1. P. 3730.
19. *Агешина А.А., Уварова М.А., Неведов С.Е.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 1192 (*Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1085).
<https://doi.org/10.1134/s0036023615090028>
20. *Пасынский А.А., Шаповалов С.С., Гордиенко А.В. и др.* // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 2. С. 129 (*Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. P. 127).
<https://doi.org/10.1134/s1070328411020072>
21. *Van Koten G., Vrieze K.* // Adv. Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 151.
22. *Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Скабицкий И.В. и др.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 2. С. 75 (*Shapovalov S.S., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 77).
<https://doi.org/10.1134/s1070328414020092>
23. *Chang Y.-Ch., Lee Y.-Ch., Chang M.-F.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 808. P. 23.
24. *Sheldrick G.M.* SADABS (2016/2). Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2016.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
27. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. P. 148.
28. *Kosoy E., Diskin-Posner Y., Leitun G., Milstein D.* // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. P. 497.
29. *Lo V.K.-Y., Guo Z., Choi M.K.-W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 7588.
30. *Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 17. P. 3764.
31. *Baruah A.M., Karmakar A., Baruah J.B.* // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 4479.
32. *Haaf M., Schmiedl A., Schmedake T.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 12714.

УДК 546.593+547.491+546.162'14+546.185+547.53.024+548.312.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИФЕНИЛ- И *трис(пара-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ*

© 2021 г. В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹, А. Н. Ефремов^{1, *}

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: efremov_an94@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2020 г.

После доработки 31.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Взаимодействием *трис(пара-толил)сурьмы* (4-MeC₆H₄)₃Sb с хлоруксусной и трифенилсурьмы Ph₃Sb с 3,4,5-трифторбензойной, 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида получены дикарбоксилаты триарилсурьмы Ar₃Sb[OC(O)R]₂, Ar = *p*-Tol, R = CH₂Cl (I), Ar = Ph, C₆H₂F₃-3,4,5 (II), C₆H₃F₂-2,3 (III). По данным рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 1883320 (I), 1979844 (II), 1980334 (III)) атомы Sb в I–III имеют координацию тригональной бипирамиды. Аксиальные углы OSbO составляют 174.47(6)° (I), 173.98(7)° (II) и 175.98(6)° (III). Длины связей Sb–O и Sb–C равны 2.145(2), 2.143(2) и 2.104(2)–2.109(2) Å в I; 2.121(2), 2.121(2) и 2.098(2)–2.112(3) Å в II; 2.1302(18), 2.1132(18) и 2.109(3)–2.117(3) Å в III. Внутримолекулярные расстояния Sb…O с карбонильным атомом кислорода (3.054(3), 3.080(3) Å (I); 3.033 Å (II); 2.959(3), 3.054(2) Å (III)) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Sb и O. Структурная организация соединений обусловлена водородными связями типа O…H и F…H, C≡N…π-, F…π-взаимодействиями и стэкинг-эффектом.

Ключевые слова: триарилсурьма, дикарбоксилат триарилсурьмы, реакция окислительного присоединения, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050066

Известно, что биологическая активность органических соединений сурьмы зависит от типа лигандов при атоме металла и природы заместителей в лигандах [1, 2]. Установлено, что большей активностью обладают дикарбоксилаты триарилсурьмы, содержащие атомы фтора в арильных лигандах [3, 4].

Можно предположить, что введение атомов фтора в карбоксилатные лиганды приведет к повышению их биологической активности, поэтому синтез подобных производных сурьмы весьма актуален.

К настоящему времени известен ряд дикарбоксилатов триарилсурьмы, полученных по реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы и карбоновых кислот НХ в присутствии пероксида [5–12], либо по реакции замещения [3, 4, 13, 14]. О синтезе и особенностях строения дикарбоксилатов трифенилсурьмы с высокой концентрацией атомов фтора в карбоксилатных лигандах сообщалось в [9, 15–18].

В продолжение исследования особенностей синтеза и строения соединений пентавалентной сурьмы мы получили дикарбоксилат *трис(пара-толил)сурьмы* *p*-Tol₃Sb[OC(O)CH₂Cl]₂ (I) и ди-

карбоксилаты трифенилсурьмы Ph₃Sb[OC(O)R]₂ (R = C₆H₂F₃-3,4,5 (II), C₆H₃F₂-2,3 (III)) с атомами галогенов (хлор, фтор) в карбоксилатных лигандах и изучили их молекулярные и кристаллические структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бис(хлорацетата) *трис(пара-толил)сурьмы* (I). К раствору 0.100 г (0.25 ммоль) три(*пара-толил*)сурьмы и 0.047 г (0.50 ммоль) хлоруксусной кислоты в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 0.032 г (0.25 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Выдерживали смесь 24 ч при 20°C, наблюдая образование бесцветных кристаллов. Выход I 179 мг (99%). $T_{\text{разл}} = 148^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3035, 3018, 2954, 2920, 2866, 1683, 1654, 1591, 1492, 1444, 1398, 328, 1317, 1255, 1219, 1197, 1192, 1165, 1118, 1068, 1014, 933, 837, 798, 698, 677, 586, 514, 486, 443.

Найдено, %:	C 51.45;	H 4.43.
Для C ₂₅ H ₂₅ O ₄ Cl ₂ Sb		
вычислено, %:	C 51.58;	H 4.34.

Соединения II и III синтезировали по аналогичной методике.

Бис(3,4,5-трифторбензоат) трифенилсурьмы (II): бесцветные кристаллы, выход 99%, $T_{пл} = 236^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3145, 3080, 3066, 2991, 1971, 1886, 1822, 1778, 1662, 1622, 1595, 1577, 1552, 1525, 1481, 1436, 1369, 1355, 1336, 1286, 1267, 1232, 1195, 1188, 1161, 1097, 1082, 1070, 1047, 1022, 997, 960, 914, 889, 875, 844, 804, 777, 740, 709, 690, 669, 657, 644, 615, 561, 522, 474, 457, 449.

Найдено, %: C 54.53; H 2.80.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{F}_6\text{Sb}$

вычислено, %: C 54.65; H 2.73.

Бис(2,3-дифторбензоат) трифенилсурьмы (III): бесцветные кристаллы, выход 99%, $T_{пл} = 194^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3093, 3072, 3045, 1967, 1894, 1828, 1778, 1728, 1645, 1589, 1573, 1481, 1436, 1408, 1348, 1328, 1273, 1224, 1199, 1184, 1151, 1099, 1064, 1020, 997, 954, 918, 854, 835, 785, 758, 738, 690, 634, 513, 493, 453.

Найдено, %: C 57.54; H 3.23.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_4\text{Sb}$

вычислено, %: C 57.60; H 3.17.

ИК-спектры комплексов I–III регистрировали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области 4000–400 см^{-1} (таблетки KBr).

РСА кристаллов I–III проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK_α -излучение,

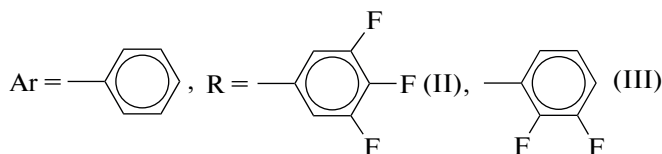
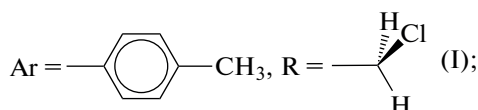
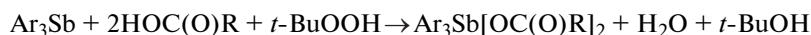
$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [19]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [20] и OLEX2 [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода определены геометрически по модели “наездника”. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур 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 (№ 1883320 (I), 1979844 (II), 1980334 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что окисление трифенилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот приводит к синтезу дикарбоксилатов трифенилсурьмы общей формулы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [4].

Мы установили, что реакции *трис*(*пара*-толил)сурьмы с хлоруксусной и трифенилсурьмы с 3,4,5-трифтор- и 2,3-дифторбензойными кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1 : 2 : 1) протекают в эфире с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы, выделяемых с выходом до 99%.



После испарения диэтилового эфира получали устойчивые на воздухе бесцветные кристаллы целевых соединений.

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний фрагмента SbC_3 при 486, 457 и 453 см^{-1} соответственно. Наличие карбонильной группы характеризуется присутствием полосы поглощения

валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ высокой интенсивности при 1683 (I), 1662 (II) и 1645 (III) см^{-1} . Полосы поглощения при 1591, 1492, 1444 см^{-1} (I); 1595, 1481, 1436 см^{-1} (II); 1589, 1481, 1436 см^{-1} (III) характеризуют валентные колебания углеродного скелета бензольных колец. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3035 (I), 3066 (II), 3072

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

Параметр	I	II	III
<i>M</i>	582.10	703.22	667.24
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
<i>T</i> , К	293.15	293.15	293.15
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$I2/a$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.273(6)	11.525(7)	9.113(5)
<i>b</i> , Å	11.681(8)	22.814(13)	11.043(6)
<i>c</i> , Å	12.876(6)	11.965(8)	14.770(12)
α , град	106.891(19)	90	69.74(3)
β , град	104.18(2)	114.48(5)	86.98(3)
γ , град	108.55(3)	90	83.203(18)
<i>V</i> , Å ³	1301.2(14)	2863(3)	1384.5(16)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ (выч), г/см ³	1.486	1.631	1.601
μ , мм ^{−1}	1.293	1.039	1.060
<i>F</i> (000)	584.0	1392.0	664.0
Размер кристалла, мм	0.32 × 0.14 × 0.1	0.36 × 0.24 × 0.17	0.36 × 0.33 × 0.19
2 θ , град	5.866–56.998	6.534–56.988	5.666–57
Интервалы индексов отражений	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, −30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, −16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, −14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, −19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Всего отражений	77253	54936	59367
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	6582 (0.0365)	3636 (0.0313)	7001 (0.0280)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5933	3352	6369
Число уточняемых параметров	293	197	377
GOOF	1.032	1.074	1.084
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0.0271 <i>wR</i> ₂ = 0.0695	<i>R</i> ₁ = 0.0228 <i>wR</i> ₂ = 0.0564	<i>R</i> ₁ = 0.0273 <i>wR</i> ₂ = 0.0647
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0323 <i>wR</i> ₂ = 0.0722	<i>R</i> ₁ = 0.0265 <i>wR</i> ₂ = 0.0583	<i>R</i> ₁ = 0.0328 <i>wR</i> ₂ = 0.0697
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.76/−1.06	0.39/−0.34	0.88/−0.41

(III) см^{−1}, а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей — высокоинтенсивные полосы при 798 и 698 (I), 740 и 690 (II), 738 и 690 (III) см^{−1}. В ИК-спектре соединения I присутствуют полосы поглощения валентных колебаний метильных групп, асимметричные колебания которых находятся при 2920 см^{−1}, симметричные колебания — 2866 см^{−1} [22, 23].

По данным РСА, в соединениях I–III атомы Sb находятся в экваториальной плоскости и имеют искаженную тригонально-бипирамидальную ко-

ординацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1). Молекулы соединения II симметричны и содержат ось симметрии второго порядка, лежащую вдоль связи Sb(1)—C(7). Атомы фтора одного карбоксилатного лиганда соединения III разупорядочены по двум положениям. Уточненное соотношение вкладов положений в разупорядоченный фрагмент составляет 0.91/0.09.

Суммы углов в экваториальной плоскости CSbC в молекулах дикарбоксилатов триарилсурьмы составляют 360°. Атом сурьмы выходит из эк-

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

Связь	Длина, Å	Угол	ω, град
I			
Sb(1)–O(1)	2.145(2)	O(3)Sb(1)O(1)	174.47(6)
Sb(1)–O(3)	2.143(2)	C(1)Sb(1)O(1)	90.52(9)
Sb(1)–C(1)	2.109(2)	C(1)Sb(1)O(3)	89.55(9)
Sb(1)–C(11)	2.109(2)	C(11)Sb(1)O(1)	86.99(8)
Sb(1)–C(21)	2.104(2)	C(11)Sb(1)O(3)	87.90(8)
O(1)–C(8)	1.264(3)	C(11)Sb(1)C(1)	113.26(9)
O(2)–C(8)	1.220(3)	C(21)Sb(1)O(1)	91.59(9)
O(3)–C(18)	1.264(3)	C(21)Sb(1)O(3)	92.22(9)
O(4)–C(18)	1.215(3)	C(21)Sb(1)C(1)	135.67(9)
Sb(1)⋯O(2)	3.054(3)	C(21)Sb(1)C(11)	111.07(9)
Sb(1)⋯O(4)	3.080(3)	C(8)O(1)Sb(1)	115.73(16)
II			
Sb(1)–O(1)	2.121(2)	O(1)Sb(1)O(1) ¹	173.98(7)
Sb(1)–O(1) ¹	2.121(2)	C(1) ¹ Sb(1)O(1)	91.73(8)
Sb(1)–C(1)	2.098(2)	C(1)Sb(1)O(1) ¹	91.73(8)
Sb(1)–C(1) ¹	2.098(2)	C(1) ¹ Sb(1)O(1) ¹	90.53(8)
Sb(1)–C(7)	2.112(3)	C(1)Sb(1)O(1)	90.53(8)
O(1)–C(17)	1.305(2)	C(1) ¹ Sb(1)C(1)	135.90(12)
O(2)–C(17)	1.213(3)	C(1) ¹ Sb(1)C(7)	112.05(6)
F(2)–C(14)	1.336(3)	C(1)Sb(1)C(7)	112.05(6)
F(1)–C(13)	1.343(4)	C(7)Sb(1)O(1)	86.99(3)
Sb(1)⋯O(2)	3.033	C(7)Sb(1)O(1) ¹	86.99(3)
III			
Sb(1)–O(1)	2.1302(18)	O(3)Sb(1)O(1)	175.98(6)
Sb(1)–O(3)	2.1132(18)	O(3)Sb(1)C(1)	88.16(8)
Sb(1)–C(1)	2.117(3)	C(1)Sb(1)O(1)	88.24(8)
Sb(1)–C(11)	2.111(3)	C(11)Sb(1)O(1)	87.94(8)
Sb(1)–C(21)	2.109(3)	C(11)Sb(1)O(3)	91.73(8)
O(1)–C(37)	1.300(3)	C(11)Sb(1)C(1)	111.70(10)
O(2)–C(37)	1.221(3)	C(21)Sb(1)O(1)	91.26(8)
O(3)–C(47)	1.301(3)	C(21)Sb(1)O(3)	91.52(8)
O(4)–C(47)	1.222(3)	C(21)Sb(1)C(1)	107.40(10)
Sb(1)⋯O(2)	2.959(3)	C(21)Sb(1)C(11)	140.85(9)
Sb(1)⋯O(4)	3.054(2)	C(37)O(1)Sb(1)	113.19(13)

* Преобразования симметрии: ¹ 1/2 – x, y, –z (II).

ваториальной плоскости $[C_3]$ только в структурах I и III на 0.002 и 0.028 Å соответственно, в структуре II — лежит в ней. Экваториальные лиганды в структурах I–III развернуты вокруг связей Sb–C таким образом, чтобы свести к минимуму внутри- и межмолекулярные контакты. Двугранные углы между плоскостями бензольных колец арильных лигандов и экваториальной плоскостью составляют 9.30° C(1)–C(6), 87.46° C(11)–C(16), 4.88° C(21)–C(26) (I); 19.98° C(1)–C(6), 19.98° C(1')–C(6'), 80.29° C(7)–C(8') (II); 87.14° C(1)–C(6), 15.87° C(11)–C(16), 12.90° C(21)–C(26) (III). Отметим, что во всех структурах одно из колец, расположенное напротив наибольшего экваториального угла, практически перпендикулярно экваториальной плоскости. Аксиальные углы OSbO в I–III составляют $174.47(6)^\circ$, $173.98(7)^\circ$, $175.98(6)^\circ$ соответственно.

Интервалы изменения длин связей Sb–C составляют 2.104(2)–2.109(2) (средн. 2.107(2)) (I), 2.098(2)–2.112(3) (2.103(2)) (II), 2.109(3)–2.117(3) Å (2.112(3) Å) (III). Расстояния Sb–O составляют 2.145(2), 2.143(2) (I); 2.121(2), 2.121(2) (II); 2.1302(18), 2.1132(18) Å (III). Связи Sb–C короче расстояний Sb–O, что характерно для ранее структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы [19]. Как и в других дикарбоксилатах триарилсурьмы в I–III имеет место взаимодействие центрального атома с атомами кислорода карбонильных групп. Расстояния Sb...O(=C) составляют 3.054(3), 3.080(3) (I); 3.033 (II); 2.959(3), 3.054(2) Å (III). Следует отметить, что аналогичные расстояния в дикарбоксилатах триарилсурьмы, содержащих атомы фтора в арильных группах, значительно короче [3, 4, 9–11], что обусловлено влиянием электронных эффектов заместителя в арильном лиганде. Расстояния Sb...O в молекулах I–III сопоставимы с аналогичными расстояниями в других структурно охарактеризованных дикарбоксилатах триарилсурьмы с кислотными остатками, содержащими электроотрицательные группы [15–18, 24–26]. Укорочение данных расстояний в ряду от I к III связано с усилением $-I$ -эффекта заместителей в кислотных остатках.

Карбоксилатные лиганды в I–III проявляют анизобидентатные свойства, при этом степень асимметрии координации лигандов, которую можно выразить отношением расстояний Sb...O(=C) к длинам связей Sb–O, различна и составляет 1.424, 1.437 (I); 1.430 (II); 1.389, 1.445 (III).

Карбоксильные группы имеют *цис*-конформацию относительно экваториальной плоскости $[C_3]$ и лежат приблизительно в одной плоскости (двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп равны 6.85° , 8.17° , 1.57° в соединениях I–III соответственно). Такое расположение карбоксильных групп приводит к увеличению одного экваториального угла CSbC со стороны кон-

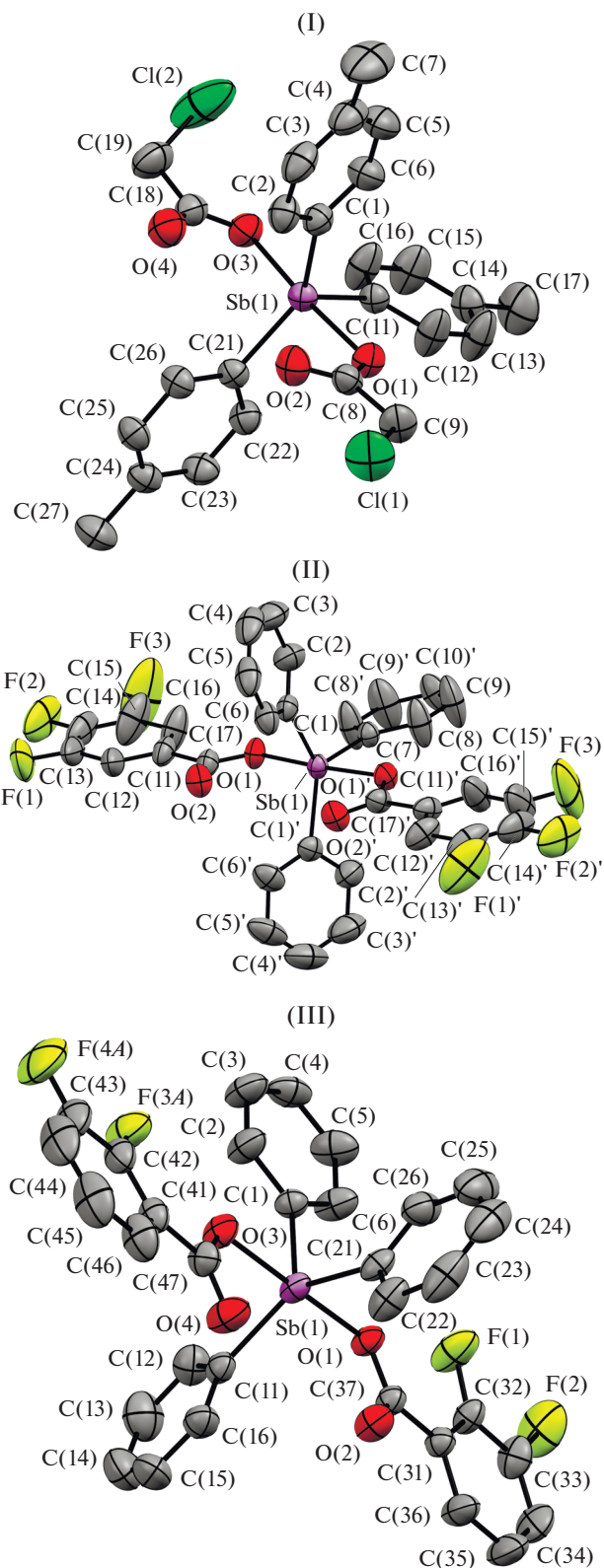


Рис. 1. Строение соединений I–III (для III разупорядоченные атомы F(3B) и F(4B) не приведены).

тактов $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ ($135.67(9)^\circ$ (I), $135.90(12)^\circ$ (II), $140.85(9)^\circ$ (III)), при этом наблюдается уменьшение значений двух других экваториальных углов. Следует отметить, что коротким расстояниям $\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$ соответствует большее значение экваториального угла.

Формирование трехмерной сетки в кристаллах соединений I и II обусловлено наличием слабых водородных связей типа $\text{O}\cdots\text{H}$ с участием карбонильного атома кислорода (2.64 , 2.58 , 2.57 (I); 2.48 Å (II)) и $\text{CH}\cdots\pi$ -взаимодействий. В соединении II также наблюдается стэкинг-эффект между ароматическими кольцами карбоксилатных лигандов (расстояние между плоскостями бензольных колец составляет 3.44 Å). В кристалле соединения III наблюдаются $\text{CH}\cdots\pi$ - и $\text{F}\cdots\pi$ -взаимодействия, межмолекулярные контакты $\text{F}\cdots\text{H}$ (2.58 , 2.52 , 2.65 Å) и частичное взаимодействие π -систем ароматических колец карбоксилатных лигандов. Наименьшее расстояние между плоскостями данных π -систем составляет $3.387(4)$ Å ($\text{C}(32)\cdots\text{C}(42)$).

Таким образом, взаимодействие *трис(пара-толил)сурьмы* с хлоруксусной кислотой и трифенилсурьмы с 3,4,5-трифтор- и 2,3-дифторбензойными кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию соответствующих дикарбоксилатов триарилсурьмы. По данным РСА, координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Наличие внутримолекулярных контактов атома сурьмы с карбонильным атомом кислорода приводит к увеличению одного из экваториальных углов. Структурная организация соединений обусловлена не только водородными связями типа $\text{O}\cdots\text{H}$ (в I и II) и $\text{F}\cdots\text{H}$ (в III), но и $\text{CH}\cdots\pi$ -, $\text{F}\cdots\pi$ -взаимодействиями (в III) и стэкинг-эффектом (в II).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.006>
2. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16733. <https://doi.org/10.1039/C3DT51382C>
3. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al. // Heteroatom Chem. 2004. V. 15. P. 32. <https://doi.org/10.1002/hc.10208>
4. Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C. et al. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 823. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.002>
5. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A. et al. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. № 3. P. 134.
6. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. 427 с.
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 525 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 465). <https://doi.org/10.1134/S0036023615040221>
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1093 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 9. P. 1093). <https://doi.org/10.1134/S0036023615060145>
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 4. С. 707 (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 4. P. 707). <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1796-6>
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 46 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 43). <https://doi.org/10.1134/S003602361601023X>
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1366 (Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 8. P. 1902). <https://doi.org/10.1134/S107036321608020X>
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакушина А.П. и др. // Журн. коорд. химии. 2003. Т. 29. № 10. С. 750 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 10. P. 694). <https://doi.org/10.1023/A:1026020032214>
13. Ferguson G., Kaitner B., Glidewell C. et al. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 419. № 3. P. 283. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)80241-B](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)80241-B)
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Журн. коорд. химии. 2002. Т. 28. № 5. С. 356 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 5. P. 333). <https://doi.org/10.1023/A:1015517216693>
15. Wen L., Yin H., Quan L. et al. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m1303. <https://doi.org/10.1107/S1600536808029656>
16. Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 14. P. 2919. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.065>
17. Quan L., Yin H., Cui L. et al. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. P. m656. <https://doi.org/10.1107/S1600536809017449>
18. Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
19. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
20. 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.
21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>

22. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федulina Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
23. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.
24. Cambridge Crystallographic Data Center, 2020 (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
25. *Шарутина О.К., Шарутин В.В.* Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
26. *Wen L., Yin H., Li W. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 4. P. 676.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.11.022>

УДК 546.865:547.564.4:546.814:544.653:547.305.1:547.279.3

КОМПЛЕКСЫ Sb(V), Sn(IV) С РЕДОКС-AКТИВНЫМ O,N,O-ДОНОРНЫМ ЛИГАНДОМ В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ СИММЕТРИЧНЫХ ДИСУЛЬФИДОВ

© 2021 г. В. А. Лаврентьев¹, Е. В. Шинкарь¹, И. В. Смолянинов¹,
Ю. И. Рябухин¹, Н. Т. Берберова¹, *

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

*e-mail: berberova@astu.org

Поступила в редакцию 09.09.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Исследованы реакции электрохимически генерированных форм комплексов сурьмы(V) и олова(IV), содержащих тридентатный O,N,O-донорный лиганд, с тиолами различного строения. В ряду комплексов непереходных металлов с N,N-*bis*-(2-гидрокси-ди-3,5-*трет*-бутилфенил)аминовым лигандом (CatH₂–NH–CatH₂): [Me₂Sn(Cat-N-SQ)] (I), [Et₂Sn(Cat-N-SQ)] (II), [Ph₂Sn(Cat-N-SQ)] (III), [(c-C₆H₁₁)₂Sb(Cat-N-Cat)] (IV), [Ph₃Sb(Cat-NH-Cat)] (V) – определены наиболее активные, способные выступать в роли медиаторов окисления тиолов (гексантиола-1, циклогексантиола и 4-метокситиофенола) до симметричных дисульфидов. Анодная активация комплексов Sb(V), Sn(IV) протекает с участием органических лигандов и ведет к образованию интермедиатов, взаимодействующих с тиолами. В ходе медиаторного электросинтеза происходит регенерация исходной формы комплекса в растворе. Применение металлокомплексных медиаторов позволяет снизить анодное перенапряжение процесса окисления тиолов по сравнению с прямым электрохимическим синтезом. Выход полученных соединений зависит от строения комплекса, тиола и их соотношения. Наиболее высокую эффективность в электрокаталитических превращениях проявляет комплекс [Ph₃Sb(Cat-NH-Cat)], который целесообразно применять для получения дисульфидов.

Ключевые слова: комплексы сурьмы(V) и олова(IV), редокс-активные лиганды, редокс-медиаторы, тиолы, симметричные дисульфиды, анодная активация, электросинтез

DOI: 10.31857/S0132344X21050030

В химии металлоорганических соединений уделяется большое внимание органическим редокс-активным лигандам, координированным металлоцентром – атомом переходного или непереходного металла. Аналогичного типа комплексы металлов проявляют особые свойства: способность к редокс-изомерии, различным типам магнитных обменных взаимодействий и редокс-переходам по лигандному окружению. Лиганды переменной валентности применяются в качестве резервуаров для хранения/переноса электронов в химических превращениях, для формирования или разрыва связей [1–4]. Координация редокс-активных лигандов на металлоцентр открывает новые возможности для проведения реакций, требующих нескольких редокс-эквивалентов, или переноса атомов и функциональных групп.

Способность редокс-активных лигандов изменять степень окисления, находясь в координационной сфере металла, представляет особый интерес для химии различных производных непереходных элементов. Это связано с тем фактом, что подобные металлы, как правило, не обладают

большим количеством различных окислительно-восстановительных состояний. Наличие редокс-активных лигандов в координационной сфере непереходного элемента существенно расширяет реакционные возможности комплексов за счет участия органических фрагментов в реакциях переноса электронов [5, 6]. Достаточно успешно металлокомплексы применяются в органическом электросинтезе в роли окислителей/восстановителей или медиаторов [7]. Данный подход, основанный на принципах “зеленой” химии, позволяет уменьшить энергозатраты, негативное влияние на окружающую среду и решить ряд экологических проблем [8]. Преимуществами медиаторного электросинтеза являются мягкие условия протекания химических реакций (25°C, 1 атм.), высокая селективность по целевому направлению, цикличность электродных процессов и снижение перенапряжения по сравнению с прямым электросинтезом [9].

Ранее мы показали эффективность применения комплексов переходных металлов – хрома(III), никеля(II), индия(III) с бидентатными O,O-, S,S-

Таблица 1. Данные масс-спектрометрического анализа синтезированных дисульфидов и исходных тиолов

Соединение	m/z (I, %)
$C_6H_{13}SH$	118 $[M]^+$ (31), 84 (12), 69 (33), 56 (100), 47 (18), 41 (48)
$(C_6H_{13}S)_2$	234 $[M]^+$ (10), 208 (5), 192 (5), 150 (13), 117 (15), 85 (26), 69 (10), 43 (100)
$C_6H_{11}SH$	116 $[M]^+$ (25), 83 (23), 67 (40), 55 (100), 43 (20)
$(C_6H_{11}S)_2$	230 $[M]^+$ (14), 147 (16), 83 (100), 55 (27)
4-MeOPhSH	140 $[M]^+$ (100), 125 (79), 97 (46), 77 (5), 69 (16), 53 (16), 45 (15)
$(4-MeOPhS)_2$	278 $[M]^+$ (31), 139 (100), 124 (15), 96 (25), 70 (14), 45 (5)

координированными лигандами в роли медиаторов окисления H_2S с целью получения продуктов тиолирования циклоалканов, алкенов, аренов [9–11].

Известны примеры использования органических и неорганических медиаторов в реакциях окисления тиолов до дисульфидов, проводимых в полярных растворителях при комнатной температуре [12–15]. Интерес к синтезу дисульфидов обусловлен их применением в производстве ядохимикатов, присадок к маслам, одорантов, ароматизаторов и лекарственных препаратов (противовоспалительных, противоопухолевых, противоаллергенных) [16]. Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами не рассматривались ранее в качестве электромедиаторов окисления тиолов. Однако изученные ранее электрохимические свойства комплексов сурьмы(V) и олова(IV) с тридентатным O,N,O-донорным лигандом, находящимся в различных состояниях окисления, свидетельствуют о возможности генерирования стабильных редокс-форм [17, 18]. Перспективность использования комплексов с лигандами подобного типа подтверждают данные по их каталитической активности в реакциях трифторметилирования [19, 20].

Цель настоящей работы — исследование новых медиаторов на основе комплексов сурьмы(V) и олова(IV) с *N,N*-бис-(2-гидрокси-ди-3,5-*т*-бутилфенил)аминовым лигандом ($CatH_2-NH-CatH_2$) — $[Me_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (I), $[Et_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (II), $[Ph_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (III), $[(c-C_6H_{11})_2Sb(Cat-N-Cat)]$ (IV), $[Ph_3Sb(Cat-NH-Cat)]$ (V) — в реакциях окисления тиолов различного строения до симметричных дисульфидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы сурьмы(V), олова(IV) I–V синтезировали по известным методикам [17, 18, 21]. Коммерчески доступные гексантиол-1 (98%, Aldrich), циклогексантиол (97%, Alfa Aesar), 4-метокситиофенол (97%, Aldrich) и гексан (х. ч.) использовали без дополнительной очистки. Очистку хлористого метилена (х. ч.) проводили по известной методике [22] с последующим обезвоживанием над CaH_2 . Для электрохимических измерений использовали потенциостат IPC-Pro, Pt-анод ($d = 2$ мм) в CH_2Cl_2 в присутствии $0.1 M n-Bu_4NClO_4$ (+99%), предварительно высушенного в вакууме 48 ч при $50^\circ C$. Электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Электролиз смеси (тиол–комплекс) проводили на платиновом аноде ($S = 70$ мм²) в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством в дихлорметане с предварительной деаэрацией раствора аргоном (5 мин) при использовании потенциостата ПИ-50.1 в потенциостатическом режиме. Медиаторный электросинтез дисульфидов осуществляли при более положительном потенциале (на 0.2 В), чем значение потенциала окисления медиаторов: 0.63–0.85 В (I–IV) и 1.20 В (V). Рабочая концентрация комплексов составляла 0.001 моль/л. Мольное соотношение тиол/комплекс было равно 1 : 1; 2 : 1. Время электролиза варьировали от 1.5 до 3.0 ч.

Полученные дисульфиды после электролиза выделяли поэтапно: реакционную смесь концентрировали; фоновый электролит осаждали гексаном; разделяли серосодержащие соединения и комплексы методом колоночной хроматографии (адсорбент — силикагель, элюент — смесь этилацетат–гексан (1 : 1)). Раствор продуктов реакции и непрореагировавших тиолов подвергали элект-

трохимическому анализу (метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)). Оценку выхода по току полученных дисульфидов проводили на основании данных ЦВА. Синтезированные соединения идентифицировали методом хроматомасс-спектрометрии на спектрометре GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu с совмещенным пламенно-фотометрическим детектором. Газ-носитель — гелий, капиллярная колонка SPB — 1 SULFUR (30 м × 0.32 мм), адсорбент — силикагель, $T_{\max} = 320^\circ\text{C}$. Результаты ана-

лиза серосодержащих соединений методом хроматомасс-спектрометрии представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено взаимодействие серии комплексов сурьмы(V) и олова(IV): $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$ (I), $[\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$ (II), $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$ (III), $[(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Sb}(\text{Cat-N-Cat})]$ (IV), $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-NH-Cat})]$ (V) (схема 1) с тиолами в условиях их анодной активации.

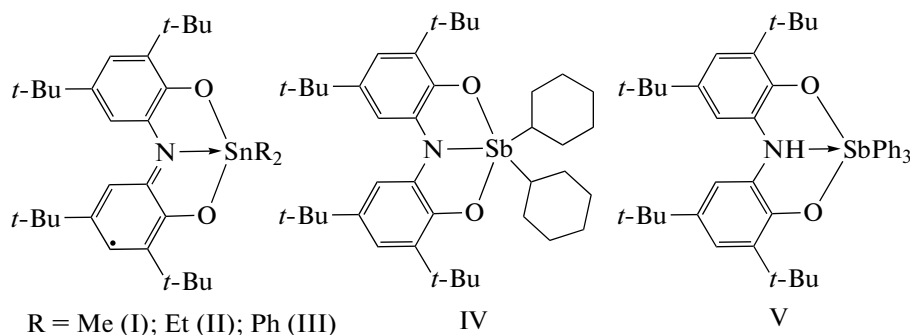


Схема 1.

Исследуемые комплексы I–V отличаются состоянием окисления лиганда: дважды восстановленная парамагнитная (Cat–N–SQ), трианионная (Cat–N–Cat), дианионная (Cat–NH–Cat). Указанные редокс-формы лиганда при координации на атом металла способны к взаимопревращениям путем переноса электрона и протона. Методом ЦВА изучены электрохимические свойства комплексов на платиновом электроде. Значения анодных потенциалов соединений I–V коррелируют с опубликованными ранее результатами, полученными при использовании СУ-электрода [18]. Комплексам I–III свойственны две стадии окисления в анодной области: первый квазиобратимый пик на-

блюдается в диапазоне потенциалов 0.43–0.65 В и характеризует генерирование монокатионного комплекса, содержащего моноанионную форму лиганда; второй (необратимый) — свидетельствует о более глубоком окислении лиганда. Взаимодействие соединений I–III с гексантиолом-1 без использования электроактивации не приводит к образованию дисульфидов. Однако электролиз при контролируемом значении потенциала (0.63–0.85 В) ведет к формированию монокатионного комплекса, который реагирует с тиолом в растворе с последующей регенерацией медиатора (Med) и получением дигексилдисульфида (схема 2).

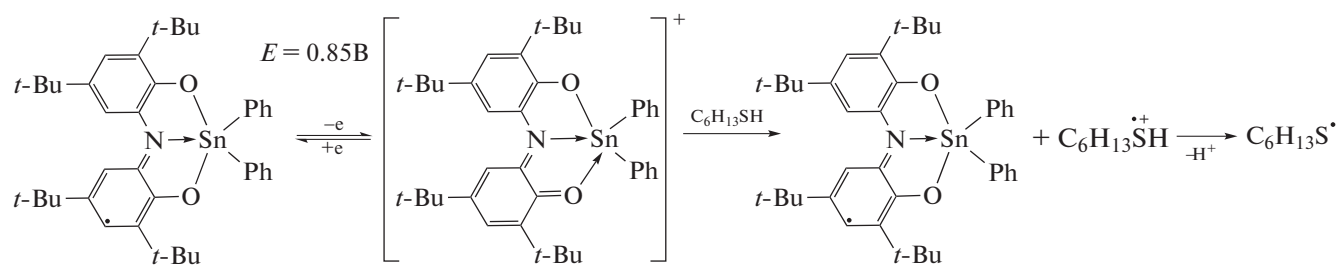


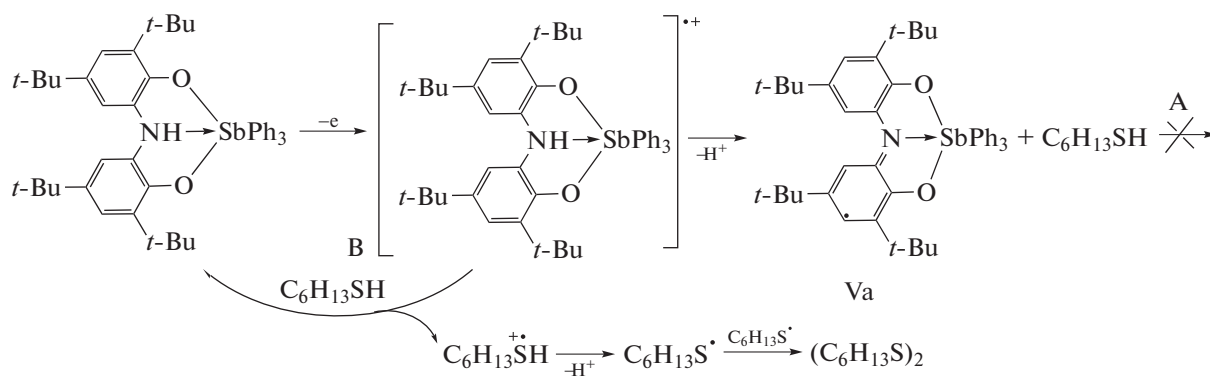
Схема 2.

Для соединений олова(IV) наибольшую эффективность продемонстрировал комплекс III с фенильными группами при атоме металла, что связано с более высокой стабильностью его окис-

ленной формы, подтверждаемой данными ЦВА — значениями коэффициентов обратимости ($I_c/I_a = 0.67$ (I), 0.72 (II), 0.81 (III)) для первой анодной стадии.

В случае комплекса IV на ЦВА фиксировали две квазиобратимые стадии окисления, приводящие к моно- и дикатионным формам комплекса ($E_{pa}^1 = 0.58$ В; $E_{pa}^2 = 1.10$ В). Электролиз соединения IV в присутствии гексантиола-1, независимо от величины накладываемого потенциала, не приводит к формированию соответствующего дисульфида. Это объясняется снижением концентрации Med в ходе электролиза, что обусловлено возможностью разрыва связи Sb—C в металлоорганическом фрагменте. Для соединения V на ЦВА наблюдали один необратимый пик окисле-

ния, отвечающий генерированию реакционно-способного катион-радикала в приэлектродной области. Как было показано ранее [18], результатом электрохимического окисления комплекса V является образование парамагнитного интермедиата, содержащего дианионную парамагнитную форму лиганда. С целью установления механизма взаимодействия соединения V с гексантиолом-1 предварительно генерировали монокатионный комплекс. При добавлении тиола не происходило восстановления комплекса до исходного состояния и образования дисульфида (схема 3, А).



В отличие от данного направления реакции электролиз смеси комплекса V с гексантиолом-1

(мольное соотношение 1 : 1) при контролируемом потенциале 1.2 В приводил к формированию

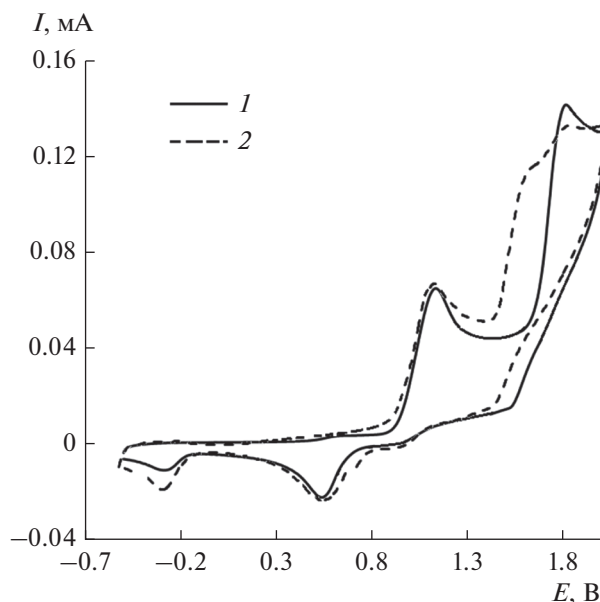


Рис. 1. ЦВА-кривые окисления эквимольной смеси комплекса V с гексантиолом-1 (кривая 1); после электролиза при потенциале 1.20 В (1.5 ч) (кривая 2) (CH_2Cl_2 , Pt-анод, 0.1 М $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, $c(V) = c(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}) = 0.005$ моль/л, Ag/AgCl/KCl, аргон).

($C_6H_{13}S$)₂ (схема 3, В). Этот факт подтверждается данными метода ЦВА: на вольтамперограмме первоначально наблюдали два анодных пика, отвечающих исходному комплексу и гексантиолу-1 при потенциале 1.80 В (рис. 1, 1). После электролиза фиксировали снижение интенсивности пика окисления тиола и появление нового пика продукта реакции — дигексилдисульфида при потенциале 1.58 В (рис. 1, 2). Полученные ЦВА кривые комплекса V до и после электролиза указывают на его стабильность.

Следовательно, соединения III, V можно использовать в качестве редокс-медиаторов в процессе окисления тиолов до дисульфидов с учетом различий в значениях их анодных потенциалов. Для соединений III, V проведен медиаторный электросинтез дисульфидов на основе гексантиола-1, циклогексантиола и 4-метокситиофенола в потенциостатических условиях ($E_{эл} = 0.85$ (III), 1.20 В (V), $E_{эл}$ = потенциал электролиза). В результате электролиза получены соответствующие симметричные дисульфиды с выходом по току 47–68% (табл. 2).

В случае комплекса V выход продуктов реакции превышает данный параметр, характеризующий активность комплекса III. Аналогичные закономерности прослеживаются для величины конверсии тиолов в дисульфиды. Анализ значений анодного перенапряжения при использовании медиаторов свидетельствует о снижении энергозатрат на проведение электросинтеза по сравнению с прямой анодной активацией тиолов. Несмотря на то, что выход дисульфидов в ходе электролиза (1.5 ч) при потенциале окисления тиолов (1.90 В) достигает более высоких значений (75–79%), эффективность медиаторного синтеза обусловлена уменьшением расхода электричества. Степень регенерации комплексов III, V для всех проведенных реакций составляла 93–95%. Показатель анодного перенапряжения электросинтеза (ΔE) для комплекса V является оптимальным, поскольку имеет более близкие значения (табл. 2) по сравнению с комплексом III, требуемые для редокс-медиаторов [23].

Далее было изучено влияние увеличения содержания тиола по отношению к Med (2 : 1) при различной продолжительности электросинтеза дисульфидов (рис. 2).

В процессе реакции (1.5 ч) наблюдали незначительное возрастание выхода дисульфида по сравнению с эквимольным соотношением медиатор—тиол, что объясняется отсутствием выраженного каталитического эффекта. На основании полученных результатов по выходу симметричных дисульфидов отмечена более высокая реакционная способность алифатического тиола в отличие от циклогексантиола и 4-метокситиофенола. При увеличении времени электролиза в

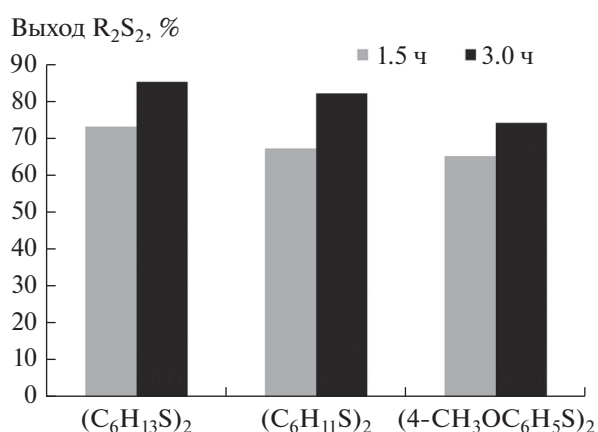


Рис. 2. Диаграмма зависимости выхода по току различных дисульфидов от времени медиаторного электросинтеза в присутствии комплекса V ($c_{Med} = 0.001$ моль/л, соотношение Med : тиол = 1 : 2).

два раза не фиксировали пропорционального возрастания выхода дисульфидов, что связано с адсорбцией последних на платиновом аноде, способствующей снижению числа циклов регенерации Med на электроде. Следовательно, в данных условиях проведения реакции не рекомендуется создавать избыток тиола по отношению к комплексу. Возрастание продолжительности электросинтеза до 3 ч способствовало незначительному снижению (86–91%) степени регенерации комплекса V. Применение комплексов непереходных металлов в качестве медиаторов переноса электрона в реакциях тиолов показало, что возможность лиганда находиться в различных редокс-формах позволяет увеличивать реакционную способность соединений подобного типа. Отметим, что исходные комплексы и их электрохимически генерированные формы остаются стабильными и не подвергаются деструкции в присутствии тиолов, несмотря на увлечение их содержания и продолжительности электросинтеза. В отличие от прямого электросинтеза симметричных дисульфидов на основе тиолов использование редокс-медиаторов имеет ряд преимуществ. Реакция протекает в растворе, поэтому снижается вероятность адсорбции тиолов на поверхности электрода. Кроме того, имеется возможность варьирования накладываемого электродного потенциала в зависимости от типа выбранного медиатора: органический, неорганический, металлокомплексный [24]. Для редокс-медиаторов характерна способность к циклической регенерации в растворе, позволяющая применять их многократно для синтеза дисульфидов в отличие от одноэлектронных окислителей — *o*-бензохинонов, *o*-иминобензохинонов [25].

Таким образом, впервые в настоящем исследовании предложено использовать комплексы

Таблица 2. Выход симметричных дисульфидов, конверсия тиолов и анодное перенапряжение электросинтеза (ΔE) с применением комплексов III, V*

Соединение	Выход R_2S_2 , %	Конверсия RSH, %	ΔE , В
Гексантиол-1	59/68**	60/72	1.05/0.71
Циклогексантиол	57/60	62/71	0.86/0.53
4-Метокситиофенол	47/63	59/69	1.00/0.65

* Соотношение Med : тиол = 1 : 1 ($\tau = 1.5$ ч, CH_2Cl_2 , 0.1 М nBu_4NClO_4 , Pt-анод ($S = 70$ мм²), $c_{Med} = 0.001$ моль/л, аргон).

** Значения выхода, конверсии и ΔE , представленные в таблице через косую линию, получены в случае использования комплексов III или V.

непереходных металлов — сурьмы(V), олова(IV) с тридентатным O,N,O-донорным лигандом в качестве электромедиаторов окисления (цикло-)алкан-, аргентиолов, до симметричных дисульфидов. Применение изученных медиаторов позволило снизить анодное перенапряжение электродного процесса по сравнению с прямой анодной активацией тиолов на 0.53–1.05 В. Диапазон потенциалов варьируется в зависимости от редокс-формы координированного лиганда и электрохимических свойств тиолов. Более высокую активность в медиаторном электросинтезе дисульфидов продемонстрировали комплексы Sn(IV), Sb(V), содержащие фенильные группы при атоме металла. Выход дисульфида, полученного на основе гексантиола-1, оказался наибольшим (84%) в случае применения комплексы сурьмы. Использование комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами в роли медиаторов окисления тиолов оказалось целесообразным ввиду энергоэффективности данного экологически безопасного метода по сравнению с прямым электросинтезом дисульфидов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-08003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van der Vlugt J.I. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 2651.
2. Ершова И.В., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 132 (Ershova I.V., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. P. 154). <https://doi.org/10.1134/S1070328420030021>
3. Nikolaevskaya E.N., Druzhkov N.O., Syroeshkin M.A., Egorov M.P. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 417. P. 213353.
4. Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1157.
5. Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S. // Inorg. Chem. Comm. 2013. V. 38. P. 127.
6. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 23. P. 3813.
7. Будникова Ю.Г. Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Монография. М.: Изд-во ИНФРА-М, 2016. 440 с.
8. Francke R., Little R.D. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 2492.
9. Охлобыстин А.О., Охлобыстина А.В., Шинкарь Е.В. и др. // Докл. РАН. 2010. Т. 435. № 3. С. 1.
10. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 540 (Berberova N.T., Shinkar' E.V., Smolyaninov I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 9. P. 578). <https://doi.org/10.1134/S107032841707003X>
11. Охлобыстин А.О., Смолянинов И.В., Охлобыстина А.В. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 1. С. 36 (Okhlobystin A.O., Smolyaninov I.V., Okhlobystina A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 1. P. 33). <https://doi.org/10.1134/S1070328413010077>
12. Смолянинов И.В., Шинкарь Е.В., Кузьмин В.В., Берберова Н.Т. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 4. С. 552.
13. Berberova N.T., Smolyaninov I.V., Shinkar' E.V. et al. // Intern. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. P. 531.
14. Sun X.-J., Yang S.-F., Wang Z.-T. et al. // ChemistrySelect. 2020. № 5. P. 4637.
15. Kashiwagi Y., Ohsawa A., Osa T. et al. // Chem. Lett. 1991. V. 20. P. 581.
16. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В. и др. Синтез и биологическая активность органических моно-, ди- и полисульфидов. Монография. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2019. 268 с.

17. Пискунов А.В., Сухошкина О.Ю., Смолянинов И.В. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 4. С. 629.
18. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Смолянинова С.А., Берберова Н.Т. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 10. С. 608 (*Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Smolyaninova S.A., Berberova N.T.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 10. P. 726).
<https://doi.org/10.1134/S1070328414090097>
19. Jacquet J., Cheaib K., Ren Y. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 15030.
20. Jacquet J., Blanchard S., Derat E. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 2030.
21. Poddel'sky A.I., Somov N.N., Kurskii Yu.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 3451.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 437 с.
23. Магдесиева Т.В., Бутин К.П. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 3. С. 255.
24. Wang F., Stahl S.S. // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. № 3. P. 561.
25. Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 990.

УДК 546.732:546.742:547.464.23:539.26

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОМЕТАЛЛАТОВ КАЛИЯ: $K_n[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6L_3]L'$ ($M = Co, Ni$; $L = CF_3COO^-, CF_3COOH, H_2O$; $L' = CF_3COOH, H_2O$; $n = 1, 2$)

© 2021 г. Т. Ю. Глазунова^{1, *}, Д. С. Терещенко¹, М. Е. Бузоверов¹,
Е. В. Карпова¹, Э. Х. Лермонтова²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

*e-mail: straus@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 22.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Синтезированы и кристаллографически изучены четыре новых представителя семейства фторотрифторацетатометаллатов калия: $K_2[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COO)(CF_3COOH)_2] \cdot CF_3COOH$ (I), $K[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O \cdot 2CF_3COOH$ (II), $K[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O \cdot 2CF_3COOH$ (III) и $K_2[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3][Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_2(H_2O)] \cdot CF_3COOH$ (IV). Во всех изученных структурах присутствуют трехъядерные треугольные комплексные анионы $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(L)_3]^{n-}$ ($M = Ni, Co$; $L = CF_3COO^-, CF_3COOH, H_2O$; $n = 1, 2$), сходные по своему строению с изученными ранее фторотрифторацетатометаллатами щелочных металлов и аммония. В центре треугольника из атомов Ni(II) или Co(II) находится μ_3 -мостиковый атом F. Шесть мостиковых трифторацетатных групп, располагающихся над и под плоскостью треугольника $[M_3F]$, попарно связывают атомы металла. Атомы кислорода лигандов L дополняют координационное окружение атомов M до октаэдрического. Показана возможность реализации у комплексного аниона $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6L_3]$ заряда -2 . Последовательная замена аксиальных молекул трифторуксусной кислоты на воду приводит к изменению типа структуры от цепочечной (IV) до слоистой (II, III) и, далее, объемной сетки (I). Молекулярное строение комплексов I–IV установлено с помощью PCA (CIF files CCDC № 2010760 (I), 2010761 (II), 2010762 (III) и 2010763 (IV)).

Ключевые слова: синтез, кристаллическая структура, фторотрифторацетатометаллаты, трифторацетатные комплексы, трифторацетат кобальта, трифторацетат никеля

DOI: 10.31857/S0132344X21040022

В настоящий момент одним из актуальных аспектов развития неорганической химии является направленный синтез веществ и материалов с заданными свойствами, в частности дизайн кристаллических структур комплексных соединений. Решение данной задачи открывает возможность направленно создавать новые материалы путем моделирования кристаллической структуры с целью тонкой настройки физических свойств вещества на нано-уровне.

Координационные соединения на основе трифторацетатов d -элементов, содержащие бесконечные цепочки или слои с треугольным мотивом размещения катионов металла, предоставляют новую платформу для изучения низкоразмерного магнетизма [1], а полиядерные карбоксилатные комплексы Co(II) и Ni(II) могут стать интересными объектами для изучения спин-спиновых об-

менных взаимодействий между парамагнитными ионами [2].

Низкоразмерные и фрустрированные магнитные системы, в которых установление дальнего магнитного порядка невозможно из-за геометрических особенностей обменных взаимодействий, являются в настоящий момент одними из самых обсуждаемых и многообещающих объектов химии и физики конденсированного состояния [3].

Данная работа продолжает исследования в области фторотрифторацетатометаллатов переходных металлов, где до настоящей работы описано всего 15 соединений [4–6] общей формулы $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$ ($M = Mn-Ni$), представлен единственный пример отличного по своему составу комплекса $Na[Zn_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3]^-$

(H₂O)_{4.34}, содержащего молекулы воды в качестве аксиальных лигандов [6].

Единственная кристаллографическая систематизация ряда фторотрифторацетатометаллатов щелочных металлов, аммония и нитрозония общей формулы $M'[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(L)_3]$, где $M' = Li-Cs, NH_4, NO$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; $L = CF_3COO^-, CF_3COOH, H_2O$ представлена в обзоре [6].

Фторотрифторацетатометаллаты *p*-элементов представлены единственным примером — $(PyH)_4[Mg_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(OCH_3)_2(Py)](OCH_3)$ [7].

Структурный фрагмент $M_3(\mu_3-F)$ в кристаллических структурах других карбоксилатов представлен единичными примерами. Описаны гетерометаллические комплексы состава $[Ni_2Cr(\mu_3-F)(O_2CtBu)_6L_3]$ ($L = HO_2CBut, C_5H_5N, (4-CH_3)C_5H_4N$) [8], а также комплексы Cd [9], Co и Ni [10], относящиеся к металл-органическим каркасным материалам (MOF).

В настоящей работе синтетический подход, разработанный ранее для синтеза фторотрифторацетатометаллатов переходных металлов [4–6], был модифицирован для получения новых соединений. Показана возможность изменения состава и, как следствие, кристаллического строения комплексов за счет варьирования условий синтеза. Обсуждается также строение треугольных трехъядерных анионов, координационное окружение катионов щелочного металла и особенности упаковки анионов и катионов в указанных структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали KHF_2 , P_4O_{10} , CF_3COOH (все “х. ч.”) и $Co(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, синтезированные по методике [6].

В основе синтеза комплексов I–IV лежит хорошо отработанная нами методика получения фторотрифторацетатометаллатов щелочных металлов. Горячие насыщенные растворы тетрагидратов трифторацетатов кобальта или никеля и фторида щелочного металла в трифторуксусной кислоте (мольное соотношение 3 : 1) сливают и оставляют для кристаллизации в вакуум-эксикаторе над P_4O_{10} . Выпадающий сразу после сливания растворов аморфный осадок, вероятно, фторида 3*d*-металла, перекристаллизовывается в течение недели в хорошо сформированные кристаллы фторотрифторацетатометаллатов щелочных металлов [6].

Синтез $K_2[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COO)(CF_3COOH)_2] \cdot CF_3COOH$ (I). Раствор 0.073 г (0.94 ммоль) KHF_2 в 5 мл CF_3COOH добавляли к раствору 1.000 г (2.81 ммоль) $Co(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

в 10 мл CF_3COOH при перемешивании. Образовавшийся осадок отфильтровывали через бумажный фильтр “синяя лента”. Маточный раствор оставляли для кристаллизации в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом P_4O_{10} при комнатной температуре, эксикатор вакуумировали примерно раз в 3 сут. В результате полного удаления жидкой фазы в течение 10–15 сут получили неустойчивые на воздухе красные хорошо сформированные кристаллы.

Встречный синтез (0.146 г (1.87 ммоль) KHF_2 , 1.000 г (2.81 ммоль) $Co(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 20 мл CF_3COOH) позволяет выделить соединение I в качестве единственного продукта реакции.

Синтез $K[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O \cdot 2CF_3COOH$ (II), $K[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O \cdot 2CF_3COOH$ (III) и $K_2[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3][Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_2(H_2O)] \cdot CF_3COOH$ (IV). Раствор 0.073 г (0.94 ммоль) KHF_2 в 5 мл CF_3COOH добавляли к раствору 1.000 г (2.81 ммоль) $Co(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ или $Ni(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ в 10 мл CF_3COOH при нагревании до 80°C. Для получения соединений II и III реакционную смесь выдерживали при температуре 80°C в течение 2 ч. Далее, во всех случаях (II–IV) раствор оставляли для кристаллизации в вакуум-эксикаторе над P_4O_{10} при комнатной температуре, эксикатор вакуумировали примерно раз в сутки. В течение 24–48 ч во всех случаях наблюдали кристаллизацию неустойчивых на воздухе соединений. Полное удаление жидкой фазы происходило в течение 5–10 сут.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОНЗ-М ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, Геммохроматор). Ввиду неустойчивости полученных соединений на воздухе, образцы готовили в герметичном боксе в атмосфере сухого азота и помещали под полистирольную пленку. Обработку дифрактограмм и индентификацию полученных при интегрировании пиков проводили с помощью программы STOE WinXPOW. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных PC PDF [11].

Гигроскопичные кристаллы отбирали под слоем вазелинового масла под поляризационным микроскопом и быстро (менее чем за 1 мин) переносили их на дифрактометр, где обеспечивали их охлаждение потоком сухого газообразного азота.

РСА. Сбор рентгенодифракционных данных для кристаллов проведен на автоматических дифрактометрах Bruker SMART APEX II при температуре 150 К (для II и IV), 100 К (для III) и на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 при температуре 123 К (для I) с использованием MoK_{α} -излучения ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Учет поглощения введен по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [12]. Структуры

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{20}H_3O_{20}F_{31}K_2Co_3$	$C_{16}H_{10}O_{20}F_{25}KCo_3$	$C_{16}H_{10}O_{20}F_{25}KNi_3$	$C_{36}H_8O_{37}F_{56}K_2Ni_6$ (+растворитель)
<i>M</i>	1407.21	1213.13	1212.47	2526.88
Размер кристалла, мм	$0.25 \times 0.20 \times 0.15$	$0.24 \times 0.15 \times 0.08$	$0.10 \times 0.08 \times 0.06$	$0.18 \times 0.11 \times 0.06$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки:				
<i>a</i> , Å	15.196(2)	13.1069(3)	13.0239(6)	13.9177(8)
<i>b</i> , Å	17.942(2)	13.9789(2)	13.9153(6)	17.1389(9)
<i>c</i> , Å	16.492(2)	20.9794(3)	20.8055(8)	18.7737(10)
α , град	90	90	90	78.246(2)
β , град	99.53(2)	100.5980(10)	100.423(2)	86.370(2)
γ , град	90	90	90	80.643(2)
<i>V</i> , Å ³	4434.3(10)	3778.28(12)	3708.4(3)	4323.8(4)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ (выч.), г/см ³	2.108	2.133	2.172	1.941
$\mu(MoK_\alpha)$, мм ^{−1}	1.498	1.610	1.822	1.574
<i>F</i> (000)	2724	2364	2376	2460
Область θ , град	1.135–24.990	2.241–29.753	2.161–26.595	2.217–29.649
Интервалы индексов	$-3 \leq h \leq 18,$ $-1 \leq k \leq 21,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-27 \leq l \leq 27$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-25 \leq l \leq 26$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-23 \leq l \leq 23$
Всего отражений	16286	46384	42931	64982
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	7791 (0.0539)	9118 (0.0517)	8092 (0.0967)	16952 (0.1472)
Количество уточняемых параметров	718	689	653	1370
<i>R</i> ₁ по $I > 2\sigma(I)$	0.0752	0.0507	0.0688	0.0818
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.1960	0.0890	0.1230	0.1958
GOOF	1.067	1.099	1.061	0.935
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, е/Å ³	−1.371/1.923	−0.810/0.972	−1.145/0.932	−1.043/0.901

расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов (SHELXTL-Plus [13]). Атомы водорода были помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы “наездника”. В случае комплекса IV молекулы растворителя разупорядочены и не могут быть адекватно смоделированы, поэтому при расшифровке этой структуры использована процедура SQUEEZE программы PLATON [14]. Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структур I–IV приведены в табл. 1.

Структурные данные синтезированных комплексов депонированы в Кембриджской структурной базе данных (№ 2010760 (I), 2010761 (II), 2010762 (III) и 2010763 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез фторотрифторацетатометаллатов общей формулы $M'[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(L)_3]$ ($M' = Li-Cs, NH_4$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; $L = CF_3COO, CF_3COOH, H_2O$) описан ранее в [4–6]. Первые трехядерные фторотрифторацетатометаллаты нитрозония $NO[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$ и $NO[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$ получены случайно без добавления фторидов щелочных металлов при использовании трифторуксусной кислоты, содержащей ~0.05 мас. % HF в качестве примеси [4]. Позднее мы синтезировали и структурно изучили более 15 представителей семейства фторотрифторацетатометаллатов [6].

При рассмотрении ряда ближайших структурных аналогов фторотрифторацетатометаллатов ряда щелочных металлов было показано влияние щелочного металла на формирование структуры. Чем больше радиус катиона, тем больше возможностей формирования водородных связей в структуре за счет включения сольватных молекул растворителя. Это было ранее показано на примере катионов Cs^+ , которые могут формировать соединения различного строения в зависимости от условий синтеза [5, 6].

Чем меньше радиус катиона, тем большим оказывается вклад σ -связей. Таким образом, соединения, содержащие Na и тем более Li, формируют структуру, в которой катион координирует по три атома кислорода соседних комплексных анионов, образуя 1D-полимерные структуры [6]. Благодаря увеличению радиуса катиона при переходе к K создается ситуация, когда окружение щелочного металла составляют не только атомы кислорода и фтора комплексных анионов, но и атомы кислорода сольватных лигандов. В этом случае (как будет показано ниже) за счет введения различных лигандов, не изменяющих природу соединения, формируются разные структурные

типы, посредством реализующейся в каждом случае системы водородных связей. Получение каждого соединения возможно при неукоснительном соблюдении условий синтеза.

В представленной работе впервые осуществлен синтез и структурно изучен комплекс I, заряд комплексного аниона которого равен –2. Во внешней сфере комплекса присутствуют два атома калия. Возможность реализации двухзарядного комплексного аниона $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6L_3]^{2-}$ показана впервые и дополнительно свидетельствует об устойчивости трехядерного фторокарбоксилатного структурного фрагмента.

Отличие состава соединения I от номинального объясняется изменением состава реакционной смеси в процессе синтеза. В качестве исходного соединения использован гидродифторид калия KHF_2 . Концентрация ионов F^- в реакционной смеси превышала концентрацию K^+ в 2 раза, при этом поддерживалось соотношение $K : Co : F = 1 : 3 : 2$. Удаление из реакционной смеси мелкодисперсного осадка CoF_2 , выпадающего на первой стадии синтеза, привело к увеличению отношения $K : Co$ и, как следствие, к образованию соединения I, в котором на один комплексный анион приходится два катиона щелочного металла. Данное предположение подтверждает встречный синтез, позволяющий выделить из раствора соединения I с соотношением $K : Co : F = 2 : 3 : 1$.

Соединения II и III получены из растворов, концентрирование которых проходило не только в эксикаторе над P_2O_5 , но и посредством предварительного частичного выпаривания при 80°C. Создавались условия, приводящие к обеднению реакционной смеси, в первую очередь, трифторуксусной кислотой, а уже затем удалению из реакционной среды воды. В описанных ранее экспериментальных методиках получения фторотрифторацетатов щелочных металлов [5, 6] применяли только концентрирование растворов в эксикаторе над P_2O_5 , при этом удаётся выделить соединения общей формулы $K[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$, не содержащие в своем составе молекул воды [5]. Перемена условий синтеза и кристаллизации соединений в обоих случаях приводит к получению изоструктурных соединений II и III. Принципиальная возможность замены аксиальных лигандов в комплексных анионах $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3] \leftrightarrow [M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$ показана впервые, что дополнительно свидетельствует об устойчивости каркаса $[M_3(\mu_3-F)]$.

Дополнительным подтверждением устойчивости трехядерного остова $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6L_3]$ служит соединение IV, в котором сосуществуют комплексные анионы $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$ и $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_2(H_2O)]^-$, аксиальные позиции атомов 3d-металла заняты как

молекулами трифторуксусной кислоты, так и молекулами воды. Факт существования соединения IV показывает наличие в реакционной среде постоянно существующего равновесия $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^- \leftrightarrow [M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_{3-n}(H_2O)_n]^-$ и способствует выделению каждого из равновесных продуктов в зависимости от условий синтеза.

Кристаллические структуры I–IV образованы катионами калия и комплексными трехъядерными анионами: $[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COO)(CF_3COOH)_2]^{2-}$ в случае I, $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(H_2O)_3]^-$ ($M = Co, Ni$) – II, III и $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COO)_2L]^-$ ($L = CF_3COOH$ и H_2O) – IV, схожими по своему строению с ранее описанными фторотрифторацетатометалатными анионами [4–6]. Атом фтора планарно координирует три атома 3d-металла, находящихся в вершинах искаженного (I) или практически правильного (II, III) треугольника. Расстояния M–F составляют от 2.004 до 2.040 Å (средн. 2.023 Å) для структуры I, в II, III длины связей M–F различаются значительно меньше и лежат в интервале от 2.0184(18) до 2.0298(17) Å (средн. 2.025 Å) для структуры II и от 1.991(3) до 2.007(3) Å (средн. 1.996 Å) для III, что связано с одинаковым координационным окружением. В структуре IV расстояния M–F составляют от 1.979(8) до 1.991(8) Å (средн. 1.986 Å) для аниона $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$ и от 1.973(7) до 2.002(8) Å (средн. 1.989 Å) для аниона $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_2(H_2O)]^-$. В данном случае также наблюдается увеличение диапазона расстояний M–F при замене одной аксиальной молекулы трифторуксусной кислоты на молекулу воды. Во всех структурах I–IV по обе стороны плоскости треугольника расположены по три мостиковые трифторацетатные группы, попарно связывающие атомы 3d-металла.

В структуре I (рис. 1а) координационное окружение атомов Co(1) и Co(2) дополняют до искаженно октаэдрического карбонильные атомы кислорода молекул трифторуксусной кислоты. В случае атома Co(3) роль аксиального лиганда выполняет трифторацетат-ион. Дополнительным подтверждением наличия в аксиальном положении атома Co(3) карбоксильного атома кислорода аниона трифторуксусной кислоты являются структурные характеристики. Длина связи Co–O_{акс} для Co(3) минимальна, длина связи Co–F, наоборот, принимает максимальное значение. Углы Co(1)F(1)Co(3) и Co(2)F(1)Co(3) равны между собой и составляют 121.9°, тогда как угол Co(1)F(1)Co(2) равен 116.2°. Карбоксильные группы, находящиеся в аксиальных положениях атомов Co(1) и Co(2) расположены с одной стороны от плоскости треугольника Co(1)–Co(2)–Co(3) и развернуты соответствен-

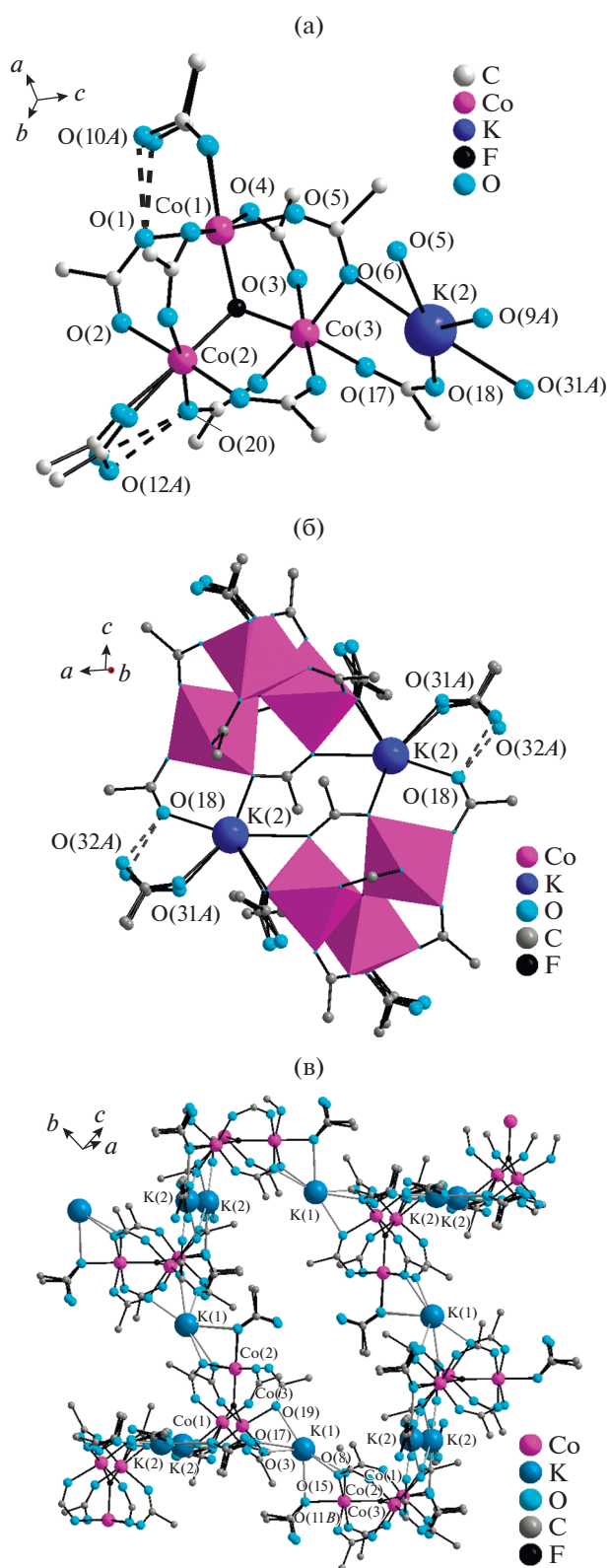


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры I: комплексный анион $[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COO)(CF_3COOH)_2]^{2-}$ (а); их объединение в димеры (б); слои, расположенные параллельно плоскости $\{-1, 0, 0\}$ (в). Атомы фтора трифторацетатных групп не показаны.

но в сторону атомов кислорода O(1) и O(20) мостиковых трифторацетатных групп, с которыми участвуют в образовании водородных связей (расстояния O(10A)...O(1), O(10B)...O(1), O(12A)...O(20) и O(12B)...O(20) составляют, соответственно, 2.65(2), 2.64(2), 2.588(15) и 2.577(12) Å). Карбоксилатная группа, находящаяся в аксиальном положении атома Co(3) расположена по другую сторону треугольника Co(1)...Co(2)...Co(3) и развернута в сторону атома K(2) (расстояние O(18)...K(2) составляет 2.662(6), расстояние O(18) до ближайшего атома кислорода мостиковой трифторацетатной группы составляет более 3.5 Å).

Комплексные анионы в структуре I объединены в димеры за счет взаимодействия атомов кислорода O(5), O(6) и O(9) мостиковых трифторацетатных групп и атомов кислорода O(18) аксиальных трифторацетатных групп с атомами калия K(2) (рис. 16). Также в окружении K(2) присутствует карбонильный атом кислорода O(31) разупорядоченной молекулы трифторуксусной кислоты, гидроксильный атом кислорода O(32), которой принимает участие в образовании водородной связи с атомом O(18) аксиальной трифторацетатной группы.

Димеры в структуре I объединены в слои, расположенные параллельно плоскости $\{-1, 0, 0\}$, посредством атома калия K(1), координирующего атомы кислорода O(3), O(8), O(15), O(19) мостиковых трифторацетатных групп, а также карбонильные атомы кислорода O(11) аксиальной молекулы трифторуксусной кислоты и O(17) аксиальной трифторацетатной группы (рис. 1в).

В структурах соединений II и III система водородных связей, образованная сольватными молекулами воды и трифторуксусной кислоты, приводит к формированию слоев, при этом цепочки за счет координации атомов калия с атомами кислорода соседних треугольных комплексных анионов не образуются.

Атомы 3d-металлов, входящих в комплексные анионы изоструктурных соединений II и III характеризуются одинаковым координационным окружением. Октаэдрическое окружение составляют тридентатный атом фтора, четыре атома кислорода бидентатных трифторацетатных групп и атом кислорода молекулы воды. Различие в длинах связей атомов M с атомами кислорода и фтора ближайшего окружения обусловлено только образованием водородных связей в структурах и катионом калия.

Наличие в составе соединений II, III молекул воды в аксиальных позициях атомов металла трехъядерного комплексного аниона обеспечивает большой набор разнообразных типов водородных связей в этих структурах (рис. 2а). Во-первых, аксиальные молекулы воды участвуют в образовании системы водородных связей с соседними комплексными анионами. Так, H(21A) и H(21B) аксиальной

молекулы воды координационного окружения M(1) принимают участие в образовании двух водородных связей с атомами кислорода бидентатных трифторацетатных групп O(2) и O(4) из координационного окружения M(3) соседнего трехъядерного аниона, а атомы водорода H(22A) и H(22B) аксиальной молекулы воды из окружения M(2) образуют водородные связи с атомами кислорода бидентатных трифторацетатных групп O(10) и O(7) координационного окружения M(2) другого трехъядерного аниона.

Кроме этого, в образовании водородных связей структур II, III задействованы некоординированные молекулы воды и трифторуксусной кислоты. Атом кислорода O(22) аксиальной молекулы воды из окружения M(2) образует водородную связь O(22)...H(16)—O(16) с гидроксильным атомом водорода сольватной молекулы трифторуксусной кислоты. Атом кислорода O(5) бидентатной трифторацетатной группы из окружения M(1) образует водородную связь O(5)...H(24B)—O(24) с сольватной молекулой воды, атом кислорода которой, в свою очередь, образует водородную связь O(24)...H(14A)—O(14) со второй сольватной молекулой трифторуксусной кислоты.

Посредством системы водородных связей каждый трехъядерный анион в структурах II, III связан с тремя соседними анионами, что приводит к образованию отрицательно заряженных слоев, расположенных параллельно плоскости $\{1, 0, 1\}$.

Располагаясь между отрицательно заряженными слоями атомы K связывают слои в трехмерную структуру. В координационное окружение атома K(1) входят атомы кислорода O(6) и O(8) бидентатных трифторацетатных групп (из октаэдра M(3)), атом кислорода O(23) аксиальной молекулы воды (M(3)), карбонильные атомы кислорода O(13) и O(15) сольватных молекул трифторуксусной кислоты и два атома фтора трифторметильных групп, образуя таким образом одношапочную тригональную призму (рис. 2б).

В соединении IV мы можем наблюдать слоистую структуру, переходную между классическими цепочечными, описанными в литературе для соединений $M'[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$ [4–6], в состав которых не входят молекулы воды, и трехмерными II, III.

В структуре IV координационное окружение атомов Ni дополняется до искаженно октаэдрического карбонильными атомами кислорода аксиальных молекул трифторуксусной кислоты и атомом кислорода молекулы воды. Так, в анионе $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$ молекулы трифторуксусной кислоты располагаются по разные стороны от плоскости треугольника $\{Ni_3\}$, одна из молекул разупорядочена. Гидроксильные атомы кислорода всех трех молекул трифторуксусной кислоты участвуют в образовании водородных связей с

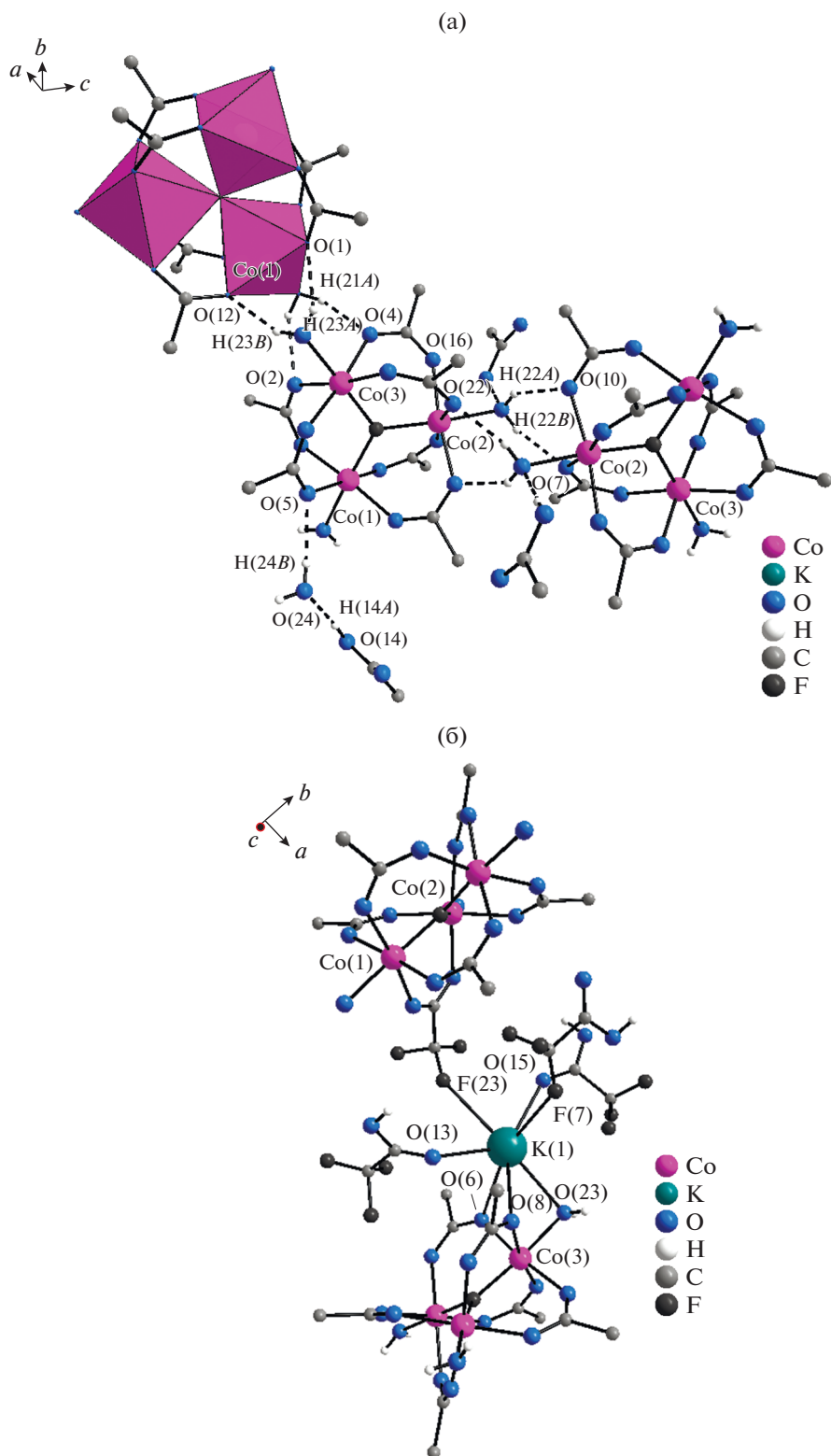


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры II: система водородных связей, приводящая к формированию слоев (а); координационное окружение атома К (б). Атомы фтора трифторацетатных групп не показаны (а).

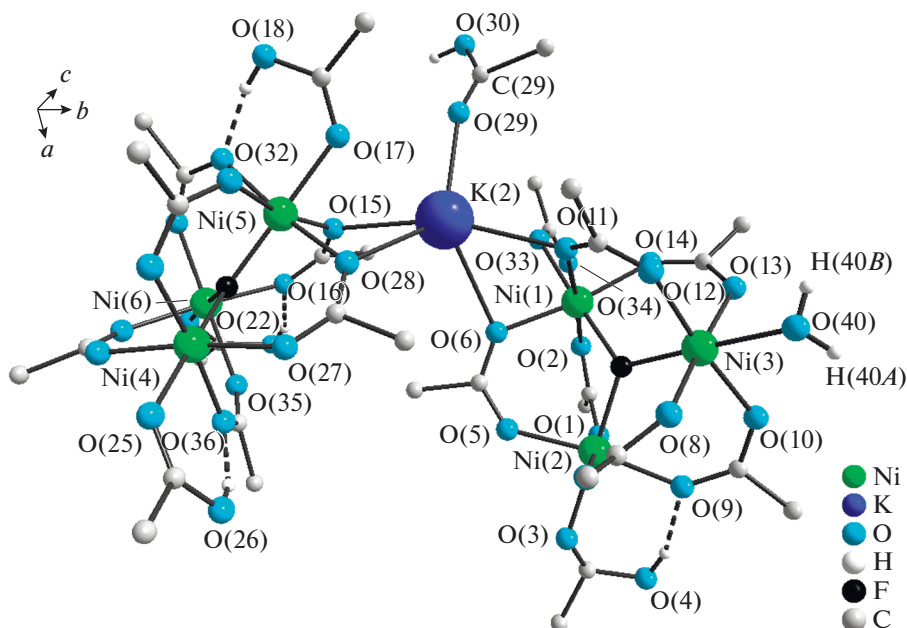


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры IV. Формирование цепочек посредством взаимодействия атома K(2) с атомами кислорода бидентатных трифторацетатных групп.

атомами кислорода бидентатных трифторацетатных групп этого комплексного аниона. В анионе $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ две разупорядоченные молекулы трифторуксусной кислоты, расположенные по одной стороне треугольника $\{\text{Ni}_3\}$, участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей.

Чередующиеся комплексные анионы образуют цепочки за счет взаимодействия в одном случае атомов кислорода O(10), O(13), O(20), O(23) мостиковых трифторацетатных групп, карбонильного атома кислорода O(25) аксиальной молекулы трифторуксусной кислоты и атома кислорода O(40) аксиальной молекулы воды с атомами калия K(1) аналогично тому, что мы наблюдаем в соединениях II и III, и в другом случае — атомов кислорода O(6), O(11), O(15), O(28) мостиковых трифторацетатных групп и карбонильных атомов кислорода O(17), O(33) аксиальных молекул трифторуксусной кислоты с атомами калия K(2), подобно описанным в литературе фторотрифторацетатометаллатам [1]. В координационное окружение атома K(2) также входит карбонильный атом кислорода O(29) сольватной молекулы трифторуксусной кислоты (рис. 3, 4).

Атомы водорода молекулы воды образуют две водородные связи с атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп соседнего комплексного аниона O(40)—(40A)...O(8) и O(40)—H(40B)...O(12), связывая образующие структуру цепочки в слой (рис. 4). При этом в координационное окружение

атома K(1) входят атомы фтора трифторметильной группы трифторацетатного бидентатного аниона соседней цепочки.

Необходимо отметить, что именно за счет образования в соединении IV слоистой структуры можно считать данный пример промежуточным между описанными в литературе цепочечными фторотрифторацетатометаллатами [4–6] и трехмерными структурами соединений II и III.

Решающее влияние на структуру полученных фторотрифторацетатометаллатов, очевидно, оказывают водородные взаимодействия, роль которых увеличивается с увеличением доли молекул воды в структуре.

Таким образом, синтезировано и структурно изучено четыре новых представителя фторотрифторацетатометаллатов калия: соединения $\text{K}_2[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COO})(\text{CF}_3\text{COOH})_2] \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ (I) — первый пример фторотрифторацетатометаллата, в котором реализуется заряд комплексного аниона -2 ; впервые синтезированы и структурно изучены гидраты фторотрифторацетатометаллатов — изоструктурные соединения $\text{K}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}$ (M = Co (II), Ni (III)); соединение $\text{K}_2[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3][\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ (IV) сочетает в своем составе типичный комплексный анион фторотрифторацетатоникелатов щелочных металлов $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$ и

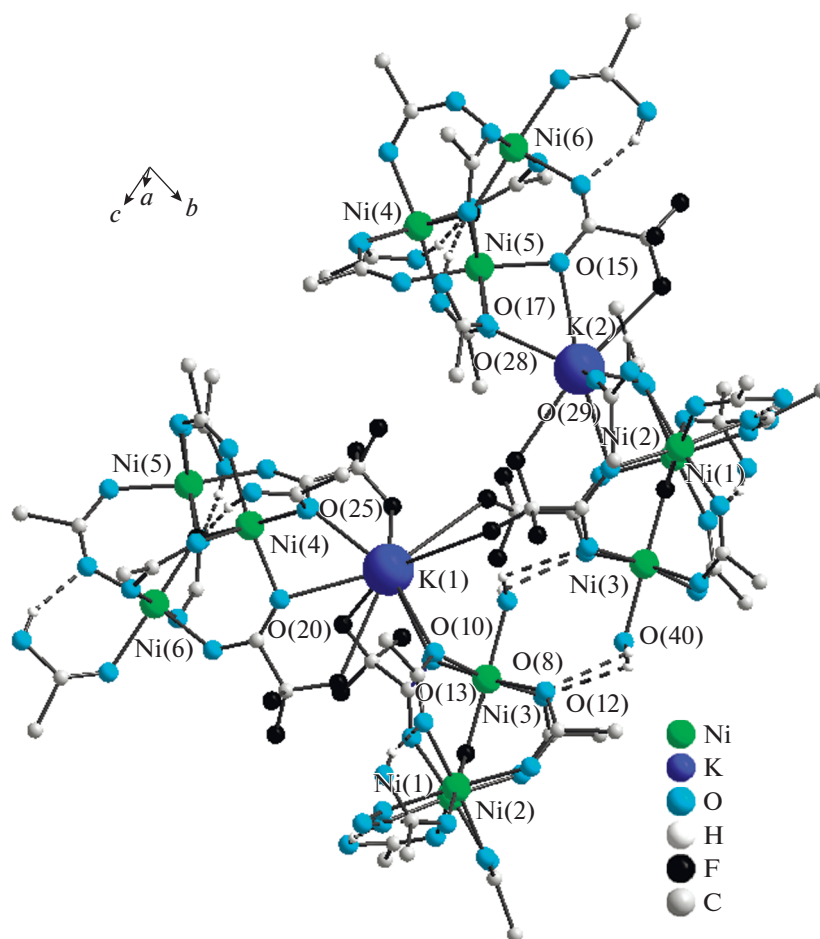


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры IV. Объединение цепочек в слои посредством системы водородных связей, образованных атомами водорода молекул воды и атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп соседнего комплексного аниона.

комплексный анион, в котором одна молекула трифторуксусной кислоты заменена на молекулу воды $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$. Показано, что введение молекул воды в состав комплексов не только не разрушает треугольный каркас $\text{M}_3(\mu_3\text{-F})$, но и позволяет моделировать тип структуры, переходя от 1D- к 2D- и далее к 3D-структурам.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ выполнен на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-01059 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chapon L.C., Radaelli P.G., Zheng H., Mitchell J.F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 172401.
2. Chetan Nayak, Steven H. Simon, Ady Stern et al. // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. P. 1083. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1083>
3. Danilovich I.L., Volkova O.S., Vasiliev A.N. // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. P. 529.
4. Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 919 (Tereshchenko D.S., Morozov I.V., Boltalin A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 6. P. 836).
5. Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 79.

6. Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 609 (*Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 647). <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
7. Noack J., Fritz C., Flügel C. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. I. 16. P. 5706.
8. Walsh J.P.S., Meadows S.B., Ghirri A. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 12019.
9. Xie Z.-L., Feng M.-L., Tan B., Huang X.-Y. // Cryst-EngComm. 2012. I. 14. P. 4894.
10. Aulakh D., Islamoglu T., Bagundes V.F. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 8332.
11. PCPDFWIN. Version 1.30. August 1997. JCPDS-ICDD.
12. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
13. Sheldrick G.M. // Acta. Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
14. Spek A.L. // Acta. Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.

РАБОТЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА МОЛОДЕЖНЫХ НАУЧНЫХ
РАБОТ ИМЕНИ ВЫДАЮЩИХСЯ УЧЕНЫХ ИОНХ РАН

УДК 546.273

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ *клозо*-БОРАТНЫХ
АНИОНОВ: СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

© 2021 г. И. Н. Клюкин¹, *, А. С. Новиков², А. П. Жданов¹

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

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 19.02.2021 г.

Принята к публикации 24.02.2021 г.

Проведено комплексное исследование замещенных производных *клозо*-боратных анионов. Обнаружены основные закономерности, обуславливающие прочность *экзо*-полиэдрических связей В–Х, где Х = С, N, O, а также невалентных диводородных контактов. Найдено, что дескрипторы электронной плотности хорошо коррелируют с параметрами длин связей, а также индексами кратности связей. Полученные для кластерных анионов результаты сравнивались с аналогичными для элементарно-органических соединений, содержащих в своем составе один атом бора. С помощью метода Conceptual DFT была изучена реакционная способность *клозо*-декаборатных анионов и найдены наиболее перспективные синтоны для дальнейшей направленной модификации. В работе использовались самые актуальные и апробированные теории и методы расчета строения и свойств молекул.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-додекабораты, индексы реакционной способности

DOI: 10.31857/S0132344X21050091

В настоящее время химия кластерных анионов бора активно развивается [1–3]. Интерес к кластерным соединениям бора продиктован, в первую очередь, возможностью применения данных соединений в создании эффективных препаратов для бор-нейтронзахватной терапии [4, 5]. Предложено множество подходов к направленной функционализации *клозо*-боратных анионов [6]. Данные методы направлены на селективное введение разнообразных *экзо*-полиэдрических заместителей, что позволяет создавать неорганические и бионеорганические платформы с заданными свойствами.

Основной акцент в данной области сделан на экспериментальных исследованиях, тогда как в литературе имеется всего несколько примеров теоретических работ [7–9]. Теоретические исследования позволяют изучать свойства соединений, которые бывает проблематично изучить методами экспериментальной химии. Также данные методы делают возможным предсказание свойств соединений еще до их получения, чтобы находить наиболее эффективные синтетические стратегии. Актуальность данной работы заключается в раз-

работке эффективных и наглядных теоретических моделей, направленных на объяснение основных структурных особенностей производных кластерных анионов бора, что дает возможность разработать эффективные стратегии получения производных кластерных анионов бора с заданными свойствами. Научная значимость работы основывается на создании комплекса теоретических методов, направленных на создание новых бионеорганических платформ на основе *клозо*-боратных анионов. Новизна исследования заключается в комплексном исследовании феномена *экзо*-полиэдрических связей в производных *клозо*-боратных анионов методами квантовой химии. Таким образом, использование теоретических методов исследования позволяет выявлять основные закономерности, влияющие на строение и физико-химические свойства целевых объектов.

В настоящей работе были изучены производные с *экзо*-полиэдрическими связями В–С, В–О, В–N. Одним из основных инструментов являлся квантово-топологический анализ распределения электронной плотности по Бэйдеру. С помощью этого метода можно легко и наглядно проанализировать особенности распределения электронной плотности в молекулах. При этом данный метод эффективен как для анализа валентных контактов, так и для невалентных.

¹ Работа подготовлена в рамках “Конкурса научных работ им. академика Я.К. Сыркина за работы в области квантовой химии, теории строения молекул и химической связи”.

Большое внимание в работе было уделено изучению *экзо*-полиэдрических связей В–С в производных *клозо*-боратных анионов. Первоначально нами были изучены моно-карбонильные производные *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_nH_{n-1}CO]^{2-}$, $n = 6, 10, 12$ [10]. На основе изученных трендов дескрипторов электронной плотности было обнаружено, что наиболее прочная связь В–С характерна для аниона $[B_6H_5CO]^-$.

В дальнейшем нами было расширено изучение феномена *экзо*-полиэдрической связи В–С, для чего мы исследовали производные общего вида $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$; R = H, CH₃, NH₂, OH, OCH₃) [11]. Мы обнаружили общие тренды, которые характерны не только для *клозо*-боратных анионов, но и для аналогичных карбоксиборанов общего вида $N(CH_3)_3BH_2COR$ (R = H, CH₃, NH₂, OH, OCH₃). Было обнаружено, что производные общего вида $[B_nH_{n-1}COH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) характеризуются наибольшими значениями дескрипторов электронной плотности, что указывает на то, что данные производные обладают наиболее прочной *экзо*-полиэдрической связью В–С.

Метод Байдера был применен нами для анализа производных с *экзо*-полиэдрическими связями В–N. Были изучены аммониевое и гидроксиламмониевое производные *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9NH_3]^-$ и $[B_{10}H_9NH_2OH]^-$. Обнаружено, что в случае аммониевого производного *клозо*-декаборатного аниона связь В–N является наиболее прочной.

Нами были изучены монозамещенные гидроксипроизводные *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_nH_{n-1}OH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) [12]. На основе анализа основных дескрипторов электронной плотности было обнаружено, что для аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ наблюдается самая прочная *экзо*-полиэдрическая связь В–О.

С помощью метода Байдера изучены внутримолекулярные диводородные связи в ряде кластерных анионов бора с *экзо*-полиэдрическими связями В–С производные общего вида $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$; R = H, CH₃, NH₂, OH, OCH₃). Обнаружено, что наиболее прочные контакты образуются в борилированных аналогах карбоновых кислот общего вида $[B_nH_{n-1}COOH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$). Данное явление можно объяснить тем, что протон карбоксильной группы обладает значительным положительным зарядом, что делает его взаимодействием с отрицательно заряженным *экзо*-полиэдрическим атомом водорода самым эффективным.

Нами проведен анализ реакционной способности замещенных *клозо*-боратных анионов в рамках теории Conceptual DFT [11]. Данный метод позволяет с помощью простых математических выкладок оценить реакционную способ-

ность молекул, не используя при этом затратные по времени и вычислительным ресурсам расчеты механизмов реакций. В качестве основных дескрипторов реакционной способности были использованы электронный химический потенциал μ , химическая жесткость η и мягкость S , глобальная электрофильность ω , которые были вычислены с помощью следующих формул:

$$\mu = \frac{E_{\text{НОМО}} + E_{\text{ЛУМО}}}{2},$$

$$\eta = E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}},$$

$$S = \frac{1}{\eta},$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}.$$

Наиболее показательными являются данные глобальной электрофильности ω , так как они коррелируют со способностью молекул вступать в реакции электрофильного или нуклеофильного замещения. Также был проведен анализ индексов Фукуи, позволяющий найти самые реакционно-способные центры в молекуле. Так, обнаружено, что для производных общего вида $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$; R = H, CH₃, NH₂, OH, OCH₃) наибольшим индексом электрофильности обладают анионы общего вида $[B_nH_{n-1}COH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$). Это говорит о том, что данные производные могут являться наиболее перспективными синтонами для дальнейшей модификации, так как они наиболее легко вступают в реакции присоединения.

Таким образом, проведено комплексное исследование замещенных производных *клозо*-боратных анионов. Нам удалось найти основные закономерности, обуславливающие прочность *экзо*-полиэдрических связей В–Х, где Х = С, N, О, а также невалентных диводородных контактов. Было обнаружено, что дескрипторы электронной плотности хорошо коррелируют с параметрами длин связей, а также индексами кратности связей. Полученные для кластерных анионов результаты сравнивались с аналогичными для элементарноорганических соединений, содержащих в своем составе один атом бора. С помощью метода Conceptual DFT была изучена реакционная способность *клозо*-декаборатных анионов и найдены наиболее перспективные синтоны для дальнейшей направленной модификации. В данной работе использовались самые актуальные и апробированные теории и методы расчета строения и свойств молекул.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ –
ЛАУРЕАТАХ КОНКУРСА НАУЧНЫХ РАБОТ
ИМ. АКАДЕМИКА Я.К. СЫРКИНА*Клюкин Илья Николаевич*

1991 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник ИОНХ РАН. Общее количество публикаций — 19. Область научных интересов: химия кластерных соединений бора, квантово-химическое моделирование неорганических и элементоорганических соединений. Лауреат Конкурса ИОНХ РАН им. академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов (2017). Диплом победителя Конкурса “Наиболее активный автор” Журнала неорганической химии (2019). Диплом победителя Конкурса наиболее актуальных статей “Выбор редакционной коллегии” Журнала неорганической химии (2019). Победитель Конкурса на право получения грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (2019).

Новиков Александр Сергеевич

1988 г.р. канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Общее количество публикаций — более 180. Область научных интересов: квантовая химия, металлоорганическая химия, катализ. Лауреат Конкурса молодых ученых на соискание Премии имени Ю.Т. Стручкова (2017) и Academia Europaea Award (Academy of Europe) for Young Russian Scientists in Chemistry Field (2016).

Жданов Андрей Петрович

1988 г.р., канд. хим. наук, старший научный сотрудник ИОНХ РАН. Общее количество публикаций — 41. Область научных интересов: химия кластерных соединений бора, бионеорганическая химия. Лауреат Главной премии Международной академической издательской компании “Наука/Интерпериодика” за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах (2013). Медаль Российской академии наук с премиями для молодых ученых России (2013). Победитель конкурса на право получения грантов Президента Россий-

ской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (2016). Лауреат Конкурса ИОНХ РАН им. академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов (2017). Диплом победителя конкурса “Наиболее активный автор” Журнала неорганической химии (2019). Диплом победителя конкурса наиболее актуальных статей “Выбор редакционной коллегии” Журнала неорганической химии (2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
2. Yan H., Tu D., Poater J. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2020.
<https://doi.org/10.1002/anie.201915290>
3. Keener M., Hunt C., Carroll T.G. et al. // Nature 2020. V. 577. № 7792. P. 652.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1926-4>
4. Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828.
<https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
5. Nakagawa F., Kawashima H., Morita T. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 7. P. 1615.
<https://doi.org/10.3390/cells9071615>
6. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
7. Sethio D., Daku L.M.L., Hagemann H. et al. // ChemPhysChem 2019. V. 20. № 15. P. 1967.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900364>
8. Vologzhanina A. V., Korlyukov A.A., Avdeeva V. V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 49. P. 13138.
<https://doi.org/10.1021/jp405270u>
9. Kochnev V.K., Kuznetsov N.T. // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1075. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.11.014>
10. Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 1. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029>
11. Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Polyhedron. 2020. V. 187. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682>
12. Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1825.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140031>

РАБОТЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА МОЛОДЕЖНЫХ НАУЧНЫХ
РАБОТ ИМЕНИ ВЫДАЮЩИХСЯ УЧЕНЫХ ИОНХ РАН

УДК 546.924'161

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ
В ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ¹

© 2021 г. И. А. Якушев^{1, *}, Н. С. Смирнова^{1, 2}, Е. В. Храмов^{1, 3}

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

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru; cs68@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 24.02.2021 г.

С помощью трех разных синтетических методик, исходя из ацетата палладия(II) $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$, ряда ацетатных платиновых синей $\text{Pt}(\text{OOCMe})_{2.25-2.75}$ и гексагидроксоплатината калия $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, получены новые гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия и платины с неблагородными металлами. Структуры полученных соединений в кристаллическом состоянии установлены методом РСА, в том числе с применением синхротронного излучения, а поведение комплексов в растворах исследовано методами масс-спектрометрии и рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES. Найдена высокая каталитическая активность биметаллических комплексов $\text{PdM}(\text{OOCMe})_5$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$) и $\text{PtM}(\text{OOCMe})_4(\text{HOOCMe})_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в реакциях гомогенного каталитического гидрирования ненасыщенных углеводородов, а также возможность использования полученных карбоксилатных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ в качестве соединений-предшественников для приготовления нанесенных катализаторов селективного гидрирования тройных связей.

Ключевые слова: платина, палладий, карбоксилатные комплексы, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, гомогенный катализ, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050108

Карбоксилатные комплексы благородных металлов (Pt, Pd), содержащие атомы второго элемента (Ag, Co, In, Zn, и т.п.), представляют собой перспективные материалы для получения биметаллических наночастиц и высокоселективных катализаторов на их основе [1–7]. Преимуществом использования карбоксилатно-мостиковых комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ в качестве соединений-предшественников каталитически активных материалов, наносплавов или наноконкомпозитов является возможность синтеза уникальных фаз [8], получение которых при использовании традиционных методик нанесения последовательной или одновременной пропиткой носителя растворами солей соответствующих металлов с последующей окислительно-восстановительной и термической обработкой затруднено или невозможно. Представленная работа включает синтез, изучение строения и термических превращений гетерометаллических карбоксилат-мостиковых комплексов платины(II)

и палладия(II), получение на их основе биметаллических наночастиц и каталитически активных наноматериалов, а также изучение каталитической активности комплексов и катализаторов, получаемых из них.

КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ

В качестве исходного соединения — платиносодержавшего предшественника гетерометаллических комплексов использовалась ацетатная платиновая синь (АПС, соединение переменного состава $\text{Pt}(\text{OOCMe})_{2.25-2.75}$, в котором платина находится в промежуточных степенях окисления) [9]. Исходя из АПС, впервые синтезирован ряд новых биметаллических комплексов с железом(III) [10], индием(III), марганцем(II), эрбием(III), неодимом(III), самарием(III) [11] в качестве дополнительного металла, а также трехъядерный биметаллический платино-палладиевый комплекс $[\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6\text{-}2\text{C}_6\text{H}_6]$. Для данного комплекса было показано, что его термическая обработка в условиях контролируемой восстановительной среды приводит к формированию биметаллических ча-

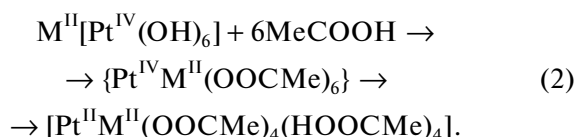
¹ Работа подготовлена в рамках “Конкурса научных работ имени академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов”.

стиц Pd-Pt, строение которых было подробно исследовано методами РФА и XAFS. Установлено, что образующийся при термолизе твердый остаток представляет собой наночастицы неоднородного сплава Pd_xPt_{1-x} со структурой “core-shell”. При этом ядро частицы обогащено платиной, атомы Pt и Pd более или менее равномерно распределены внутри частицы, тогда как на ее поверхности содержится в основном палладий.

Другим методом синтеза гетерометаллических комплексов Pt(II) оказалась новая реакция для двухстадийного синтеза гетерометаллических комплексов из доступного гексагидроксоплатината калия $K_2[Pt(ОН)_6]$. На первой стадии синтеза происходит обмен ионов калия на ионы соответствующего двухвалентного дополнительного металла (Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} и др.), сопровождающийся осаждением мелкокристаллического осадка гексагидроксоплатината $M^{II}[Pt^{IV}(ОН)_6]$.



Последующее длительное кипячение в среде ледяной уксусной кислоты постепенно приводит к нейтрализации гидроксо-лигандов и образованию гетерометаллических ацетатных комплексов.



При этом также происходит восстановление платины(IV) до платины(II), а восстановителем является среда проведения реакции, т. е. сама уксусная кислота. Помимо конечных продуктов, соединений Pt(II) с ацетатно-мостиковой структурой “китайского фонарика”, при уменьшении времени синтеза удается выделить и четырехъядерные комплексы Pt(IV) и кобальта(II) (а также никеля(II), индия(III)) с оксо-мостиковыми лигандами, например $[Pt_2^{IV}Co_2^{II}(O)_2(OOCMe)_8(MeCOOH)_4 \cdot 2(MeCOOH)]$ [11], вероятно являющимися промежуточными продуктами реакции (2).

Синтезированные по этому методу комплексы Pt(II) с щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) — структурные аналоги палладиевых соединений [8]; исследование их каталитических свойств выявило высокую активность этих комплексов в процессах гомогенного гидрирования алкенов (стирола) в мягких условиях (1 атм H_2 , 20 С, растворитель — уксусная кислота) [12].

Проведено исследование фазовых превращений, протекающих при разложении $PtZn(CH_3COO)_4$ в различных средах. Методами ТГ-ДТА и XAFS *in situ* показано, что в ходе разложения комплекса

в восстановительной атмосфере (5% H_2/He) при $T < 250^\circ C$ образуется твердый PtZn раствор со структурой металлического палладия, а после $275^\circ C$ формируется интерметаллид PtZn с тетрагональной решеткой. На основании этих данных подобрана оптимальная температура ($300^\circ C$) восстановления нанесенного катализатора Pt-Zn/ Al_2O_3 . Полученный образец проявляет высокую активность в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ

Ранее примеры гетерометаллических ацетатов палладия и трехвалентных металлов ограничивались комплексами таллия [13] и редкоземельных металлов (Eu, Sm и т.д.) [14–17]. В данной работе впервые был получен и охарактеризован новый комплекс $PdIn(OOCMe)_5(NOOCMe)$ [18]. Структура и состав комплекса установлены с помощью рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии, методами ESI-MS (масс-спектрометрии с электроспрей-ионизацией), спектроскопии в оптическом и ультрафиолетовом диапазоне UV-VIS, рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES. Показано, что биядерная биметаллическая структура комплекса сохраняется и в растворенном состоянии, например, в растворах бензола и уксусной кислоты. По данным ESI-MS с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI), в растворе уксусной кислоты присутствуют протонированные ионы самого комплекса $PdIn(OOCMe)_5H^+$ (основной пик изотопного кластера $m/z = 517$) и осколочные биметаллические ионы $PdIn(OOCMe)_4^+$ ($m/z = 457$), при этом других палладийсодержащих ионов на масс-спектре не наблюдается.

Каталитические испытания комплекса $Pd(OOCMe)_4In(OOCMe)$ в реакциях селективного гидрирования ацетиленов показали, что он является эффективным катализатором гомогенного селективного гидрирования фенилацетилена в мягких условиях (концентрация комплекса 7×10^{-3} моль/л, давление водорода 1 атм., постоянная температура 20°) в растворах ДМФА, этилацетата и нитрометана. Обнаружено, что водород восстанавливает комплекс до палладиевой черни только после полного исчерпания субстрата. Методами EXAFS и UV-VIS спектроскопии установлено, что при этом структура комплекса сильно изменяется, но окончательного распада на монометаллические фрагменты не происходит.

Помимо непосредственного участия комплекса $PdIn(OOCMe)_5$ в каталитических процессах, исследована активность и селективность нанесенных гетерогенных биметаллических катализаторов, полученных на основе этого соединения.

Изучение нового высокоэффективного катализатора Pd-In/Al₂O₃ парциального гидрирования ацетилена, полученного из комплекса PdIn(OOCMe)₅, методом DRIFT-спектроскопии адсорбированного СО выявило наличие изолированных атомов Pd в окружении атомов In, которые сорбируют СО исключительно в линейной форме, в отличие от монометаллического аналога, в котором присутствуют как линейная, так и мультикоординированная форма адсорбированного СО [19]. В сочетании с другими методами исследования это объясняет исключительно высокую селективность смешаннометаллических катализаторов на основе биметаллических наночастиц PdIn в газофазном гидрировании ацетилена в присутствии алкенов. Подобные системы в дальнейшем могут рассматриваться в качестве промышленного катализатора для удаления примесей алкинов из пиролизного этилена технической чистоты для последующих стадий производства полиэтилена [20].

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что синтезированные гетеробиметаллические комплексы комплексов палладия(II) и платины(II) могут являться как высокоактивными катализаторами гомогенного жидкофазного гидрирования непредельных соединений [12, 18], так и перспективными предшественниками новых каталитически активных материалов на их основе [21, 22]. Таким образом, разработанные методы синтеза и обработки гетерометаллических комплексов Pt и Pd открывают перспективы получения нового поколения высокоэффективных биметаллических катализаторов для промышленно важных процессов крупнотоннажной химии и тонкого органического синтеза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке государственного задания ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения и рентгеновской спектроскопии выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ — ЛАУРЕАТАХ КОНКУРСА НАУЧНЫХ РАБОТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА И.И. ЧЕРНЯЕВА

Якушев Илья Аркадьевич

1988 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник ИОНХ РАН. Автор 33 научных статей в области синтеза и исследования свойств комплексных соединений в кристаллическом состоянии и в качестве предшественников каталитически активных наноматериалов. Лауреат Конкурса научных работ имени академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов (2020), призер премии им. Ю.Т. Стручкова (2019).

Смирнова Надежда Сергеевна

1987 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник ИОНХ РАН с 2017 г. Автор 25 научных статей в области селективного гидрирования соединений с тройной связью на нанесенных биметаллических катализаторах на основе благородных металлов. Лауреат конкурса “Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом” Международного благотворительного научного фонда им. академика К.И. Замараева (2013), лауреат Конкурса научных работ имени академика И.И. Черняева (2020).

Храмов Евгений Владимирович

1988 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований и нанотехнологий, старший лаборант с ВПО ИОНХ РАН с 2018 г. Автор 36 научных статей в области рентгеноабсорбционной спектроскопии функциональных материалов и катализаторов. Лауреат стипендии им. И.В. Курчатова (2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 28.
2. Tkachenko O.P., Stakheev A.Y., Kustov L.M. et al. // Catal. Lett. 2006. V. 112. P. 155.
3. Kozitsyna N.Y., Nefedov S.E., Klyagina A.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. P. 382.
4. Wang A.-L., He X.-J., Lu X.-F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 3669.
5. Ghosh S., Bera S., Bysakh S., Basu R.N. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 33775.
6. Chen A., Holt-Hindle P. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3767.
7. Nzaba S.M.K., Mamba B.B., Kuvarega A.T. // Nanocatalysts. IntechOpen. 2019. P. 144.
8. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al. // Mend. Commun. 2007. V. 17. P. 261.
9. Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8397.
10. Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 507.

11. Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. № 119631.
12. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Dorovatovskii P.V. et al. // Mend. Commun. 2018. V. 28. P. 200.
13. Balch A.L., Davis B.J., Fung E.Y., Olmstead M.M. // Inorg. Chim. Acta. 1993. V. 212. P. 149.
14. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // Mend. Commun. 2005. V. 15. P. 223.
15. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 172.
16. Izuogu D.C., Yoshida T., Zhang Haitao et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 9285.
17. Izuogu D.C., Yoshida T., Cosquer G. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 6036.
18. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 11482.
19. Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N. // Mend. Commun. 2017. V. 27. P. 515.
20. Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Mashkovsky I.S. et al. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 842.
21. Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynsky A.A. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 299. P. 886.
22. Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O. et al. // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 769.

ПОПРАВКА

**КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТОВ ЛАНТАНИДОВ (Dy, Er, Yb)
С ТЕТРАМЕТИЛФЕНАНТРОЛИНОМ. СИНТЕЗ, ТЕРМОЛИЗ
И SMM СВОЙСТВА**

© 2021 г. С. П. Петросянц^{1, *}, К. А. Бабешкин^{1, **}, А. Б. Илюхин¹, Е. В. Белова^{1, 2}, Н. Н. Ефимов¹

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

**e-mail: bkonstantan@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

DOI: 10.31857/S0132344X2105008X

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 4, с. 208–217

На странице 212 для всех указанных значений τ_0 размерность с (секунды).