

СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 8, 2022

Номер посвящен 70-летию академика В.И. Овчаренко

- 1D-координационные полимеры Gd(III) и Sm(III) с 2-фуранкарбоновой кислотой: синтез, строение и термическое поведение
М. А. Уварова, И. А. Луценко, М. Е. Никифорова, Ю. В. Нелюбина, П. В. Примаков, А. В. Хорошилов, М. А. Кискин, И. Л. Еременко 451
- Редокс-активный гермилен на основе 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она: синтез, строение и химические свойства
К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, М. А. Жеребцов, М. Г. Чегерев, А. В. Черкасов, И. А. Якушев, А. В. Пискунов 458
- Пятикоординационные комплексы трифенилолова(IV) с бидентатными N-фенил-*о*-иминофенолами
Н. А. Протасенко, С. В. Барышникова, А. В. Черкасов, А. И. Поддельский 473
- Синтез и строение малонатов железа(III) с катионами рубидия и цезия
Д. О. Блинов, Е. Н. Зорина-Тихонова, Ю. К. Воронина, М. А. Кискин, И. Л. Еременко 483
- Сольватоморфы комплекса железа(II) с N,N'-дизамещенным 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридином, претерпевающего в растворе температурно-индуцированный спиновый переход
Е. К. Мельникова, И. А. Никовский, А. В. Полежаев, Ю. В. Нелюбина 489
- Кадмий(II)-органические координационные полимеры, содержащие лиганд 1,3-*бис*-(2-метилимидазолил)пропан
П. В. Бурлак, К. А. Коваленко, Д. Г. Самсоненко, В. П. Федин 500
- Особенности взаимодействия триарилсурьмы с гидроксibenзойными кислотами. Строение продуктов реакций
Ю. О. Пупкова, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, А. С. Фоминых 506

ПОПРАВКА

- Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплексов 1,3-ди-*n*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксibenзил)-1,3,5-диазафосфациклогексана с солями Ni(II) и Pt(II)
А. С. Балужева, Э. И. Мусина, Ф. З. Баймухаметов, Г. Н. Никонов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, А. А. Карасик 512

УДК 546.4+546.05+546.55+546.43+547.7+547.8+579.8

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

1D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Gd(III) И Sm(III) С 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2022 г. М. А. Уварова¹, И. А. Луценко¹ *, М. Е. Никифорова¹, Ю. В. Нелюбина²,
П. В. Примаков², А. В. Хорошилов¹, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 30.01.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Синтезированы новые координационные полимеры с ионами лантанидов состава $[\text{Ln}(\text{Fur})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]_n \cdot \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (I), Sm (II); $\text{Fur} =$ анион 2-фуранкарбонической кислоты; $x = 2$ (I), 3 (II); $\text{Solv} = \text{MeCN}$ (I)). Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 2130014 (I), 2130015 (II)). Координационное окружение комплексообразователей (LnO_8) соответствует искаженной квадратной антипризме (I) или искаженному треугольному додекаэдру (II). Комплексы I и II представляют собой полимерные цепочки, в которых анионы Fur^- выполняют мостиковую функцию. Стабилизация кристаллической решетки осуществляется внутри- и межмолекулярными водородными связями между координированными молекулами воды, анионами кислоты и сольватными молекулами. Изучение термического поведения I методом синхронного термического анализа в атмосфере аргона показало невысокую стабильность комплекса — его разложение начинается при 69°C; деструкция органической части протекает постепенно, без ярко выраженных тепловых эффектов. Финальным продуктом термораспада, по данным электронно-дисперсионной спектроскопии, является оксид гадолиния(III).

Ключевые слова: комплексы редкоземельных элементов, гадолиний(III), самарий(III), 2-фуранкарбоническая кислота, кристаллическая структура, координационный полимер, синхронный термический анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22080072

Карбоксилаты лантанидов привлекают внимание исследователей благодаря уникальным координационным возможностям ионов Ln(III) формировать структуры различной размерности и ядерности. Помимо магнитных и оптических характеристик, которыми обладают комплексы с катионами лантанидов [1–4], в последние годы возрос интерес к поиску зондов на их основе (например, люминесцентные температурные датчики в ранней диагностике воспалительных процессов, включая онкологические) [5–7]. Такое явление основано на том, что при протекании патологических процессов в тканях наблюдаются значительные колебания температур, которые фиксируются с помощью разнообразных тепловизоров [8–10]. Однако при весьма серьезной востребованности новых детальных исследований физических и других характеристик известных комплексов лантанидов

одной из основных проблематик остается направленная сборка молекул с ионами лантанидов, обладающих определенным составом и строением, поскольку, как известно, молекулярное (или кристаллическое) строение зачастую определяет свойства и объективные характеристики подобных объектов.

В своих исследованиях в качестве источника карбоксилатного аниона мы используем 2-фуранкарбоническую кислоту, поскольку полученные на ее основе комплексы Tb(III) , Dy(III) , La(III) и Eu(III) способны проявлять интересные магнитные и люминесцентные свойства [11–14]. Однако в отличие от предлагаемых синтетических подходов в [13, 14], где исходными реагентами служат нитраты или хлориды Ln (значительно усложняется процесс обмена анионов, а также неполная их замена в случае с нитратами), в представляемой работе

используются органические соли (ацетат/пивалат) или карбонат, облегчающие протекание ионного обмена (в силу близкой их кислотности). Кроме этого, комплексы *d*-металлов с пиррослизевой кислотой, а также при участии N-донорных лигандов обуславливают противомикобактериальную активность *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *Mycolicobacterium smegmatis* [15–20], а также обладают антиканцерогенными свойствами против SCOV-3 (аденокарцинома яичника) [21].

Цель настоящего исследования заключается в разработке методик синтеза комплексов гадолиния(III) и самария(III) с фууроат-анионами, изучении условий их образования, структуры и термических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных реактивов: 2-фуранкарбоновая кислота (98%, Acros), ацетат гадолиния гидрат (95%, Acros), карбонат самария тетрагидрат (х.ч., ЗАО “Москректив”), ацетонитрил (ос.ч., Химмед). Пивалат гадолиния $[Gd_2(Piv)_6(HPiv)_7]$ получали по известной методике [22].

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

Термическое поведение I изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы NETZSCH) в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10°C/мин до 500°C. Масса навески 4.96 мг. Точность измерения температуры $\pm 0.7^\circ C$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-2}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. После проведения термического анализа качественное определение химического состава и микроморфологию остаточного вещества анализировали с помощью растрового электронного микроскопа CarlZeissNVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 и 20 кВ соответственно. Увеличение составило $\times 250$.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) остаточного вещества I после термолитиза были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra с использованием монохроматического AlK_{α} -излучения мощностью, не превышающей 180 Вт. Для компенсации заряда на поверхности образцов использовали пушку низкоэнергетических электронов. Разложение спектров на компоненты проводили по программе Kratos Analytical. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой. Измерения проводили не менее двух раз при давлении $\sim 10^{-9}$ Торр. Спектры снимали как при температуре жидкого азота, так и при комнатной.

Синтез $[Gd(Fur)_3(H_2O)_2]_n \cdot MeCN$ (I). Метод 1. К суспензии $Gd(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ (0.2 г, 0.5 ммоль) в 20 мл ацетонитрила добавляли HFur (0.18 г, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 90 мин при 80°C. Полученный раствор выдерживали сутки при комнатной температуре. Образовавшиеся при этом бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 0.22 г (78%).

Метод 2. К суспензии $[Gd_2(Piv)_6(HPiv)_7]$ (0.4 г, 0.25 ммоль) в 20 мл ацетонитрила добавляли HFur (0.18 г, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Полученный раствор выдерживали сутки при комнатной температуре. Образовавшиеся при этом бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 0.2 г (70%).

Найдено, %: C 36.02; H 2.85; N 2.53.
Для $C_{17}H_{16}NO_{11}Gd$ (I)
вычислено, %: C 35.98; H 2.84; N 2.47.

ИК (ν , cm^{-1}): 3142 сл, 2990 сл, 1623 сл, 1582 ср, 1540 с, 1472 с, 1419 с, 1373 с, 1233 ср, 1197 с, 1143 сл, 1078 сл, 934 сл, 884 с, 804 сл, 782 с, 754 с, 638 сл, 614 ср, 593 ср, 517 сл, 454 с.

Синтез $[Sm(Fur)_3(H_2O)_3]_n$ (II). К навескам $Sm_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (0.18 г, 0.33 ммоль) и HFur (0.22 г, 2 ммоль) приливали 30 мл дистиллированной воды, реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 80°C. Раствор отфильтровывали от осадка и оставили на испарение при комнатной температуре. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 0.27 г (76%).

Найдено, %: C 32.17; H 2.84.
Для $C_{15}H_{15}O_{12}Sm$ (II)
вычислено, %: C 33.51; H 2.81.

ИК (ν , cm^{-1}): 3550 ср, 3417 сл, 3119 сл, 2942 сл, 2822 сл, 1582 с, 1543 о.с, 1471 о.с, 1412 о.с, 1364 о.с,

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

Параметры	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₁₇ H ₁₆ NO ₁₁ Gd	C ₁₅ H ₁₅ O ₁₂ Sm
<i>M</i>	567.56	537.62
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.5791(8)	11.4452(14)
<i>b</i> , Å	10.9217(9)	16.052(2)
<i>c</i> , Å	11.1679(9)	10.1837(12)
α , град	75.800(2)	90
β , град	69.716(2)	106.613(2)
γ , град	73.356(2)	90
<i>V</i> , Å ³	1036.06(15)	1792.8(4)
<i>Z</i>	2	4
ρ (выч.), г см ³	1.819	1.992
μ (MoK α), см ⁻¹	32.59	33.40
2 θ _{max} , град	52	60
<i>F</i> (000)	554	1052
<i>R</i> _{int}	0.0445	0.0933
Количество отражений	10 121	15 555
Независимых отражений	4065	5265
Наблюдаемые отражения с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3546	3328
Параметров	272	266
GOOF	1.000	0.955
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0355, 0.0815	0.0481, 0.0971
$\Delta\rho_{\max}/\rho_{\min}$, e/Å ³	1.638/−1.264	2.133/−2.227

1232 ср, 1195 с, 1138 ср, 1077 ср, 1010 с, 934 ср, 884 ср, 849 сл, 756 с, 656 ср, 607 ср, 587 ср, 542 с, 444 с.

РСА соединений I и II проведен при 120 К на дифрактометре Bruker ApexII DUO (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [23] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [24] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения соединений I и II приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2130014 (I) и 2130015 (II); deposit@ccdc.cam.uk). Анализ геометрии ближайшего координационного окружения ато-

мов металлов выполнен при помощи программы SHAPE 2.1 [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе обменной реакции водного ацетата гадолиния с 3 молями 2-фуранкарбоновой кислоты в ацетонитриле (80°C, 90 мин) происходит полный обмен анионами и формирование комплекса [Gd(Fur)₃(H₂O)₂]_{*n*} · MeCN (I). Использование в качестве исходного реагента пивалата гадолиния [Gd(Piv)₃(HPiv)₆] · 3H₂O (Piv⁻ = (CH₃)₃COO⁻) и проведение реакции при комнатной температуре также приводит к образованию I. Использование в качестве стартового вещества Sm₂(CO₃)₃ сопровождается формированием [Sm(Fur)₃(H₂O)₃]_{*n*} (II).

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования I (рис. 1), кристаллизующийся в триклинной пространственной группе *P* $\bar{1}$, представляет собой 1D-координационный полимер

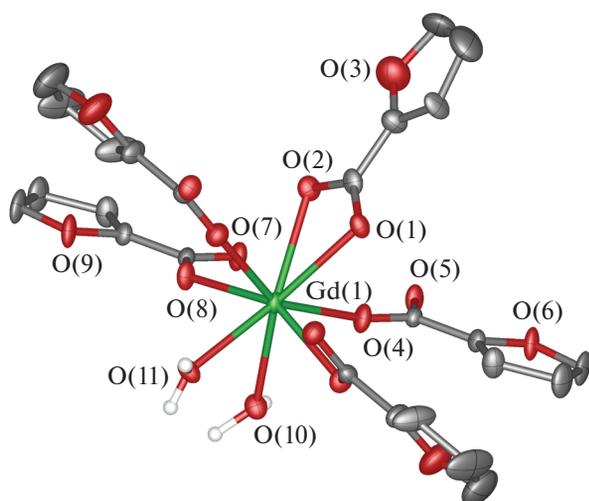


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки I. Показаны только атомы водорода молекул воды; неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$); нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки. Здесь и далее пунктирными линиями изображены водородные связи.

(рис. 2). Его независимая часть содержит один атом Gd, две координированные к нему молекулы воды и три карбоксилатные группы (табл. 2), один из которых выполняет роль хелатирующего лиганда, а два оставшихся – мостиковую. В результате комплексообразования оказывается связан с пятью карбоксилатными группами, достраивающими его координационное окружение до искаженной квадратной антипризмы (GdO_8) (рис. 1). Полученные таким образом координационно-связанные цепи вдоль кристаллографической оси a дополнительно стабилизированы водородными связями ($O \dots O$ 2.714(6) и 2.768(6) Å, ONO 172.1(1)° и 172.5(2)°) между двумя симметрически независимыми молекулами воды и Fur-анионом, координированному к иону металла по хелатному типу (рис. 2). Обе молекулы воды также участвуют в образовании водородных связей ($O \dots N$ 2.989(6) и 3.088(8) Å, ONN 149.5(3)° и 153.3(3)°) с сольватной молекулой ацетонитрила.

Соединение II (рис. 3), кристаллизующееся в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$,

Таблица 2. Основные длины связей (Å) соединений I и II

Длина связей, Å	I (Gd)	II (Sm)
Ln–O(Fur)	2.293(4)–2.512(4)	2.309(4)–2.444(5)
Ln–O(H ₂ O)	2.426(4)–2.480(3)	2.413(4)–2.538(5)
Ln...Ln	4.751(6), 4.943(6)	4.998(7), 5.211(8)

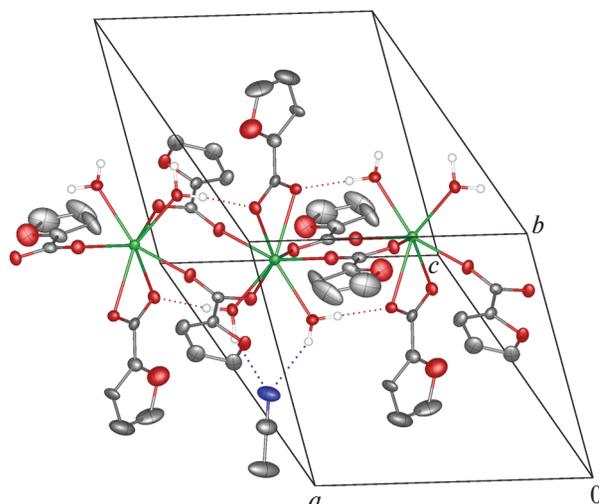


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I.

так же, как и I, является 1D-координационным полимером (рис. 4). В отличие от I независимая часть в II содержит координированные к атому Sm три молекулы воды; одна из трех связанных с ним карбоксилатных групп выполняет роль терминального лиганда, остальные являются мостиковыми (табл. 2). В результате координационное окружение самария (SmO_8), образованное тремя молекулами воды и пятью Fur-анионами, имеет вид искаженного треугольного додекаэдра (рис. 3). Как и в случае соединения I, полученные за счет координации с четырьмя мостиковыми лигандами бесконечные цепи вдоль кристаллографической оси c (рис. 4) дополнительно стабилизированы водородными связями между двумя симметрически-независимыми молекулами воды ($O \dots O$ 2.812(6) Å, ONO 172.9(3)°) и между обсуждаемыми молекулами воды и анионом фурановой кислоты ($O \dots O$ 2.642(6) и 3.182(8) Å, ONO 162.4(3)° и 172.4(3)°) в роли терминального лиганда. Последний также участвует в образовании водородных связей ($O \dots O$ 2.775(7) и 2.855(7) Å, ONO 155.1(3)° и 163.3(3)°) с двумя молекулами воды соседних цепей 1D-координационного полимера, что приводит к формированию в кристалле II водородно-связанных слоев, перпендикулярных кристаллографической оси a .

Термическое поведение I было исследовано методом СТА в инертной атмосфере. Первые признаки потери массы начинаются при 69°C и соответствуют элиминированию двух координированных молекул воды ($m_{\text{эксп/теор}} = 6.4/6.3\%$) (рис. 5, кривая 1). На кривой ДСК этому эффекту соответствует интенсивный эндотермический пик с экстремумом 96°C (рис. 5, кривая 2). В целом термолит органической части комплекса, включающий процесс декарбоксилирования и

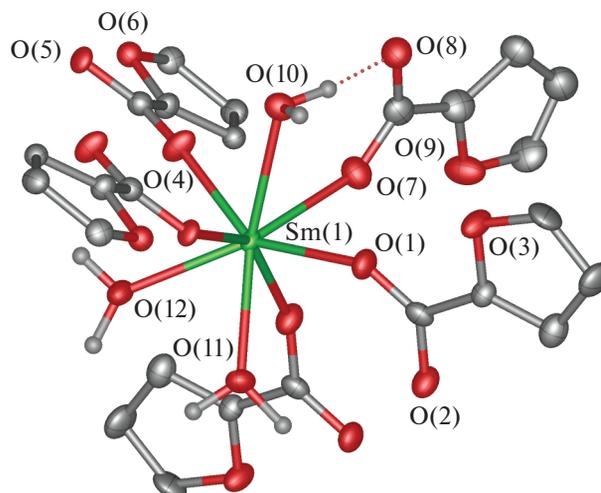


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепочки II. Показаны только атомы водорода молекул воды; неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$), а нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки.

деструкцию фуранового фрагмента, протекает постепенно без ярко выраженных тепловых эффектов и достигает максимальной скорости в интервале 404–461 °С. На кривой ДСК присутствует экзотермический эффект с экстремумом 443 °С (рис. 5, кривая 2). Финальная масса соответствует образованию Gd_2O_3 ($m_{\text{эксп/теор}} = 61/63\%$). Качественное определение химического состава и микроморфологию остаточного вещества анализировали с помощью растрового электронного микроскопа и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 6). Энергодисперсионный спектр включает пики от атомов кислорода и гадолиния (рис. 6б).

Таким образом, синтезированы два 1D-координационных полимера, в которых катион лантаноида координирует по три аниона Fur^- , выполняющих как хелатную, так и мостиковую функции, молекулы воды, формируя координационное число атома лантанида, равное 8. Формирование надмолекулярного уровня комплексов происходит за счет многочисленных внутри- и межмолекулярных водородных связей, объединяющих координационные цепи в единый полимерный мотив. Исследование термических свойств I показало относительно невысокую стабильность соединения, поскольку дегидратация координированных молекул воды начинается уже при 69 °С. Финаль-

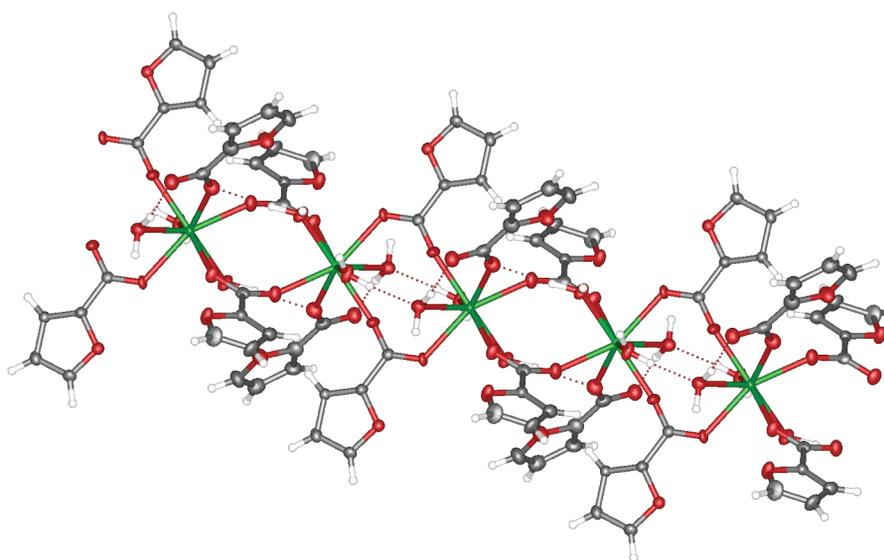


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки II.

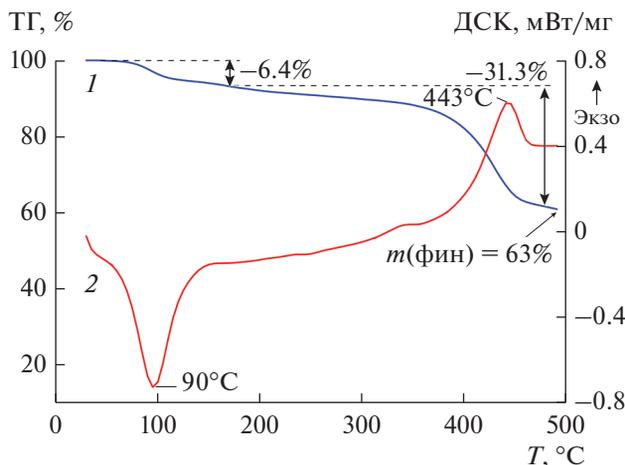


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) для соединения I.

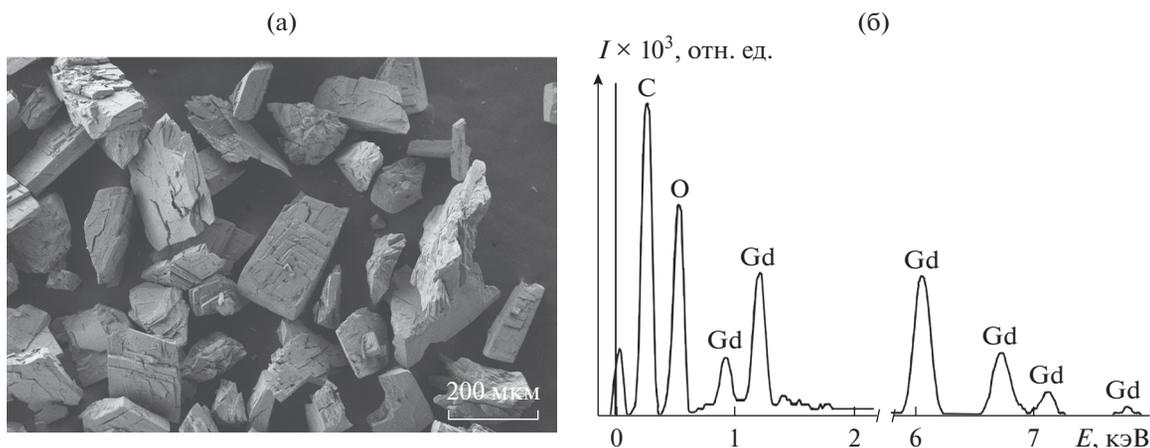


Рис. 6. Фотография микроморфологии ($\times 250$) (а) и энергодисперсионный спектр (б) финального продукта термолиты I (высокоинтенсивный пик от углерода на спектре соответствует материалу подложки).

ным продуктом по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии является оксид гадолиния(III).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Элементный анализ, ИК-спектроскопия, СТА, фотографии микроморфологии и энергодисперсионные спектры выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской

Федерации в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peters J.A., Nieuwenhuizen M.S., Raber D.J. // J. Magn. Reson. 1985. V. 65. P. 417.
2. Piguet C., Geraldès C.F. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.
3. Чеботарь И.В., Новиков И.А., Суббот А.М., Маянский Н.А. // Современные технологии в медицине. 2017. Т. 9. С. 23.
4. Wang Y., Li X., Wang T. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 969.
5. Babailov S. // Sensors Actuators. B. 2017. V. 251. P. 108.
6. Koehler J., Meiler J. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2011. V. 59. P. 360.

7. *Peters J.A., Sinnema A., Kieboom P.G., Bekkum H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 12.
8. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2005. 1200 с.
9. *Макога Н., Гоми Т.* // *Radiol. Contrast Ag. Radiopharm.* 2015. V. 37. P. 583.
10. *Крылов В.В., Дроздовский Б.Я., Цыб А.Ф.* // *Успехи современного естествознания.* 2003. № 10. С. 73.
11. *Bartolomé E., Bartolomé J., Arauzo A. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 5286.
12. *Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I. et al.* // *J. Luminesc.* 2021. V. 238. P. 118305.
13. *Li X., Jin L., Lu S. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2002. V. 604. P. 65.
14. *Yin M., Sun J.* // *J. Alloy. Comp.* 2004. V. 381. P. 50.
15. *Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2021. Т. 46. № 6. С. 366 (*Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 411). <https://doi.org/10.31857/S0132344X20060055>
16. *Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2021. Т. 46. № 12. С. 715 (*Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 787). <https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>
17. *Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // *Chem. Select.* 2020. V. 5. P. 11837.
18. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 463.
19. *Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al.* // *Polyhedron.* 2021. V. 203. P. 115241.
20. *Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al.* // *RSC Advances.* 2022. V. 12. P. 5173.
21. *Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенкова К.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2022. Т. 48. № 2. С. 83 (*Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenskova K.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. P. 879). <https://doi.org/10.31857/S0132344X22020049>
22. *Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2004. Т. 49. С. 1463.
23. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
24. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
25. *Jordi C., Eliseo R., Santiago A.* // *Organometal.* 2005. V. 24. P. 1556.

УДК 546.289+547.79

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

РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ГЕРМИЛЕН НА ОСНОВЕ 2,4,6,8-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-ФЕНОКСАЗИН-1-ОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. К. В. Арсеньева¹, А. В. Климашевская¹, М. А. Жеребцов¹, М. Г. Чегерев², А. В. Черкасов¹, И. А. Якушев³, А. В. Пискунов¹, *

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

²Институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 24.12.2021 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован новый комплекс низковалентного германия $^{\text{Phenox}}\text{APGe}$ (I) на основе редокс-активного лиганда 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она. На примере кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений продемонстрирована его разно-сторонняя реакционная способность. Установлено, что взаимодействие гермилена I с $\text{Ni}(\text{COD})_2$ приводит к замещению обеих молекул циклооктадиена, координации четырех гермиленовых фрагментов на нульвалентный никель и формированию соединения $(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_4\text{Ni}$ (II). Реакция I с $[\text{CrNi}(\text{CO})_2]$ в растворе толуола протекает с образованием комплекса $(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_2(\text{NiCr})_2$ (III), представляющего собой продукт замещения двух карбонильных групп на два изоглобальных гермиленовых фрагмента. Реакция с одноэлектронным окислителем – 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифеноксильным радикалом – приводит к генерации лабильного парамагнитного гермилена IV, охарактеризованного методом спектроскопии ЭПР. Дигермиленоксид V, полученный гидролизом исходного гермилена I, *in situ* вступает в реакцию с N-гетероциклическим карбеном и KC_8 с образованием ионных производных VI и VII, содержащих фрагмент $\text{Ge}(\text{II})\text{—O—Ge}(\text{II})$. Гермилен I апробирован в качестве катализатора процесса гидроборирования бензальдегида. Молекулярные структуры соединений установлены методом РСА (CCDC № 2117783 (I), 2124277 (II), 2125357 (III), 2118393 (VII)).

Ключевые слова: германий, аналоги карбенов, одноэлектронное окисление, РСА, ЭПР, гидроборирование

DOI: 10.31857/S0132344X22070015

В последнее десятилетие в координационной и элементоорганической химии наблюдается интенсивное развитие направления, связанного с низковалентными производными непереходных металлов [1–3]. Несмотря на то, что эти исследования носят прежде всего фундаментальный характер, соединения подобного рода демонстрируют многообещающую реакционную способность в отношении активации малых молекул [4–6]. Данное обстоятельство открывает перспективу использования соединений непереходных элементов в низких степенях окисления в каталитических процессах. В рамках идеи экологически чистого катализа продолжается поиск безметаллических катализаторов. Возрастающее внимание к процессам с меньшим воздействием на окружающую среду

стимулирует поиск улучшенных синтетических превращений с минимальным образованием отходов, меньшим потреблением энергии и исключая образование токсичных веществ. Одним из подходов к достижению этой цели является использование в качестве катализаторов более безопасных соединений главной группы [7].

Для стабилизации низковалентных состояний элементов 12, 13 и 14 групп активно применяются системы на основе α -дииминов [8–10]. Среди большого разнообразия лигандов различной природы также можно обнаружить примеры успешного применения ближайших аналогов дииминов – *o*-иминохинонов (**imQ**) в качестве систем, способных стабилизировать непереходные металлы в низких степенях окисления [11–16].

o-Иминохиноны являются яркими представителями редокс-активных органических лигандов. Соединения, содержащие такой тип лигандов, интенсивно изучаются [17–20] и обладают уникальными магнитными и электронными свойствами [21–25], находят применение в качестве спиновых меток [26], а их спектры ЭПР обладают высокой информативностью и могут дать различные сведения о структурах и механизмах превращений [26–30].

Интересным примером редокс-активного лиганда является 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-он [31]. Несмотря на то, что получен он достаточно давно, количество соединений на основе данного трициклического иминохинона ограничивается лишь небольшим числом соединений, в которых лиганд находится в дианионном [32] или анион-радикальном состояниях [33–39]. Первые работы по координационной химии 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она проводились в рамках исследования парамагнитных производных различных металлов в растворах методом спектроскопии ЭПР [31]. И лишь гораздо позже круг металлов был расширен. Появились примеры полностью охарактеризованных соединений металлов 8 [39–41], 9 [34, 42], 10 [39], 11 [43], 12 [36] и 14 [32, 35] групп.

Научные интересы нашей группы лежат в области исследования тяжелых O,N-гетероциклических аналогов карбенов, построенных на основе стерически загруженных *o*-амидофенолятных лигандов. Ранее нами успешно проводилось изучение разнообразных химических свойств соединений элементов 14 группы в низких степенях окисления — окислительное присоединение, протекающее по металлу или лиганду, восстановление металлоцентра, кислотно-основные взаимодействия, каталитическая активность [11–16, 44, 45]. В настоящем исследовании мы использовали 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-он для стабилизации низковалентного состояния германия, а также изучили химическое поведение полученного комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

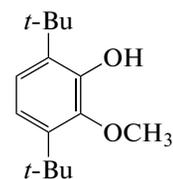
Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов германия проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [46]. Применяли коммерческие реактивы $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$, $\text{Ni}(\text{COD})_2$. 2,4,6,8-Тetra-*трет*-бутил-феноксазин-1-он [32] и 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден [47] получали согласно известным методам.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker Avance Neo 300 МГц, Bruker 200 МГц. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре

Bruker EMX. В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил ($g = 2.0037$). Для определения точных параметров спектр ЭПР симулировали с помощью программы WinEPR SimFonia (Bruker). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube.

Синтез 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенокси)-2-метоксициклогекса-2,5-диен-1-она, обратимо диссоциирующего с образованием двух 2-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов, проводили в рамках опубликованного ранее подхода [48].

3,6-Ди-*трет*-бутил-2-метоксифенол.

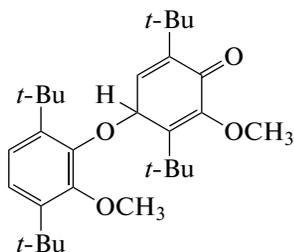


3,6-Ди-*трет*-бутилпирокатехин (9.75 г, 0.044 моль) растворяли в N,N-диметилформамиде (100 мл) и добавляли иодметан (6.25 г, 0.044 моль), затем карбонат калия (6.07 г, 0.044 моль). Реакционную смесь выдерживали при 60°C в течение 24 ч. После охлаждения смеси добавляли 50 мл воды и 10 мл раствора 30%-ной серной кислоты. Продукт экстрагировали гексаном (150 мл) и экстракт промывали водой (3 × 200 мл). Экстракт сушили над Na_2SO_4 , растворитель удаляли на роторном испарителе и остаток перекристаллизовывали из гексана. Выделен 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенол в виде белого мелкокристаллического порошка. Выход 9.58 г (72%).

Найдено, %:	C 76.48;	H 10.52.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$		
вычислено, %:	C 76.23;	H 10.24.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 200 МГц; δ , м.д.): 1.42 (с., 9H, *t*-Bu), 1.43 (с., 9H, *t*-Bu), 3.83 (с., 3H, OCH_3), 5.77 (с., 1H, OH), 6.82 (д., 1H, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$, $J = 8.5$ Гц), 6.99 (д., 1H, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$, $J = 8.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 50 МГц; δ , м.д.): 29.53, 31.15, 34.49, 34.73 ($\text{CH}_3^{t\text{-Bu}}$); 61.33 (OCH_3), 117.39, 121.57 ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$); 135.06, 140.18, 147.06, 148.56 ($\text{C}_{\text{ар}}$).

3,6-Ди-*трет*-бутил-4-(3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенокси)-2-метоксициклогекса-2,5-диен-1-он.



К раствору 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенола (5.54 г, 0.024 моль) в диэтиловом эфире при интенсивном перемешивании добавляли водный раствор, содержащий КОН (1.34 г, 0.024 моль) и $K_3Fe(CN)_6$ (11.84 г, 0.036 моль). Реакционную массу перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем продукт экстрагировали эфиром и промывали водой (3×100 мл), сушили над сульфатом натрия, растворитель упарили на ротационном испарителе. Полученный продукт перекристаллизовали из гексана. Выход желто-зеленых кристаллов 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифенокси)-2-метоксициклогекса-2,5-диен-1-она 1.55 г (28%).

Найдено, %: C 76.53; H 9.81.
Для $C_{30}H_{46}O_4$
вычислено, %: C 76.55; H 9.85.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; 200 МГц; δ , м.д.): 0.92, 1.24, 1.40, 1.50 (с., 9H, *t*-Bu); 3.75 (с., 3H, OCH_3), 3.88 (с., 3H, OCH_3), 5.94 (д., 1H, C–H, $J = 4.6$ Гц), 6.45 (д., 1H, C_{ar} –H, $J = 4.6$ Гц), 6.93 (с., 2H, C_{ar} –H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 50 МГц; δ , м.д.): 28.87, 29.85, 30.42, 30.88 (CH_3^{t-Bu}); 34.42, 34.63, 34.76, 35.64 (C^{t-Bu}); 59.39, 61.52 (OCH_3); 69.47 (C–H); 120.69, 121.22, 137.30, 141.13, 141.72, 144.02 (C_{ar}); 147.16, 149.65, 152.53, 152.97 (C_q); 182.68 (C=O).

Синтез комплекса $^{Phenox}APGe$ (I). Навеску иминоквинона $^{Phenox}imQ$ (0.4 г, 0.95 ммоль) растворенную в ТГФ (5 мл), добавляли к избытку мелконарезанного металлического лития. Реакцию вели при небольшом нагревании и перемешивании до смены окраски с ярко синей на желтую. Полученный раствор дилитиевой соли $^{Phenox}APLi_2$ добавляли к дихлориду диоксана германия (0.219 г, 0.95 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение часа на водяной бане, при этом процесс сопровождался выпадением осадка хлорида лития и сменой окраски на интенсивно-оранжевую. ТГФ удалили при пониженном давлении, остаток растворяли в толуоле и отфильтровывали от осадка LiCl при помощи шприцевого фильтра в перчаточном боксе в инертной атмосфере. После концентрирования раствора

в три раза, был выделен оранжевый кристаллический продукт I. Выход 0.379 г (0.75 ммоль, 81%).

Найдено, %: C 68.33; H 8.14; N 2.70.
Для $C_{28}H_{41}NO_2Ge$
вычислено, %: C 68.04; H 7.95; N 2.83.

Спектр ЯМР 1H (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.): 7.1, 7.09, 6.99 (д., 1H, N_{AP} , $J_{H,H} = 2.27$); 1.7 (с., 9H, N(*t*-Bu)); 1.66, 1.62, 1.28 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.): 152.3, 144.7 (C_{AP}); 139.3, 138.5, 137.5 (C–O); 131.4, 129.9 (C–N); 126.5, 126.0, 119.5, 116.1, 112.7 (C_{AP}); 35.1, 34.4, 34.2, 34.0 ($C_{четв}$); 31.06, 30.9, 30.5, 29.4 (C_{t-Bu}).

Синтез комплекса ($^{Phenox}APGe$) $_4Ni$ (II). Навеску комплекса I (0.35 г, 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к замороженному в жидком азоте раствору бис-циклоктадиенила никеля (0.048 г, 0.17 ммоль) в том же растворителе (3 мл). Затем реакционную смесь постепенно нагревали до комнатной температуры. Полученный раствор выдержали в течение 2 сут в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал красно-коричневый цвет. После концентрирования из раствора выделяли коричневый мелкокристаллический комплекс II и высушивали при нагревании в условиях пониженного давления. Выход 0.86 г (0.43 ммоль, 61%).

Найдено, %: C 66.45; H 7.96; N 2.51.
Для $C_{112}H_{164}N_4O_8NiGe_4$
вычислено, %: C 66.08; H 7.72; N 2.75.

Спектр ЯМР 1H (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.): 7.03, 6.94, 6.81 (д., 1H, N_{AP}); 1.58 (д., 18H, *t*-Bu); 1.31, 1.27 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 20°C; δ , м.д.): 145.1 (C_{AP}); 140.3, 138.6, 136.3 (C–O); 130.8, 130.3 (C–N); 129.1, 128.9, 122.7, 116.3, 115.1, 110.8 (C_{AP}); 34.8, 34.4, 33.9, 33.7 ($C_{четв}$); 31.13, 30.8, 30.6, 29.9 (C_{t-Bu}).

Синтез комплекса ($^{Phenox}APGe$) $_2(NiCr)_2$ (III). Навеску комплекса I (0.35 г; 0.711 ммоль), растворенную в толуоле добавляли к раствору димера циклопентадиенилкарбонила никеля (0.215 г, 0.711 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Затем реакционную смесь выдержали в течение 2 сут в темноте для завершения реакции, за это время раствор приобретал коричневую окраску. Из концентрированного раствора в гексане выделяли красно-коричневый мелкокристаллический комплекс III. Выход 0.48 г (0.38 ммоль, 54%).

Найдено, %: C 66.51; H 7.48; N 2.1.
Для $C_{66}H_{92}N_2O_4Ni_2Ge_2$
вычислено, %: C 66.22; H 7.36; N 2.09.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 ; 20°C ; δ , м.д.): 7.5, 7.2, 7.0 (д., 1H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.02$); 5.15 (с., 5H, Cp); 1.74, 1.69, 1.67, 1.36. Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 20°C ; δ , м.д.): 151.6, 144.5 (C_{AP}); 139.4, 138.1, 137.7 (C–O); 132.3, 130.06 (C–N); 128.9, 126.7, 118.5, 114.9, 111.3 (C_{AP}); 88.29 (Cp); 37.1, 35.27, 34.71, 34.36 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.19, 31.02, 30.59, 29.6 ($\text{C}_{i\text{-Bu}}$).

Синтез комплекса $[(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_2\text{O}][\text{Im}]$ (VI). К смеси толуол (7 мл) и H_2O (0.2 ммоль, 3.64 мкл) (отбирали при помощи микропипетки) при интенсивном перемешивании добавляли раствор гермилена I (0.2 г, 0.4 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционная смесь приобретала желтый оттенок, ее выдерживали в течение часа при интенсивном перемешивании и далее использовали без выделения. К реакционной смеси приливали раствор 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илидена (0.4 ммоль, 0.072 г) в толуоле. После окончания реакции из раствора выпал бледно-желтый мелкокристаллический комплекс VI. Выход 0.27 г (50%). Вычислено: C 68.48; H 8.91; N 6.14. Найдено: C 68.59; H 9.03; N 6.25.

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 ; 20°C ; δ , м.д.): 7.11 (д., 1H, H_{AP}); 6.69 (с., 2H, H_{AP}); 3.8 ($\text{CH}_{i\text{-Pr}}$); 1.75, 1.72, 1.69, 1.37 (с., 9H, $i\text{-Bu}$), 1.35 (с., 6H, C–Me); 1.22 (д., $i\text{-Pr}$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 ; 20°C ; δ , м.д.): 145.1 (C_{AP}); 140.3, 138.6, 136.3 (C–O); 130.8, 130.3 (C–N); 129.1, 128.9, 122.7, 116.3, 115.1, 110.8 (C_{AP}); 34.03, 34.0, 34.4, 34.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 31.63, 31.45, 30.9, 30.0 ($\text{C}_{i\text{-Bu}}$); 22.06 ($\text{C}_{i\text{-Pr}}$); 7.55 ($\text{C}_{\text{Me Carb}}$).

Синтез комплекса $[(^{\text{Phenox}}\text{APGe})_2\text{O}][\text{K}(\text{THF})_3]$ (VII). Гидролиз гермилена I проводили аналогично описанному выше. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в ТГФ (10 мл). Полученный раствор приливали к K_2S_8 (0.054 г, 0.4 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 2 сут. После фильтрации от выделившегося графита и концентрирования из раствора выделяли бесцветные кристаллы комплекса VII. Соединение оказалось крайне неустойчиво и быстро разлагалось после выделения из растворителя, что не позволило получить удовлетворительные аналитические данные. Молекулярная структура установлена методом монокристаллографии РСА.

РСА соединений I, VII проведен на дифрактометрах Bruker APEX II и Bruker D8 Venture соответственно в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН. Первичное индентифицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений производили с использованием пакета программ Bruker APEX3 [49]. Поправка на поглощение интенсивности отражений произведена по программе SADABS [49]. Сбор дифракционных данных кристаллов соединения

II проведен на дифрактометре Rigaku OD Xcalibur E. Экспериментальные наборы интенсивностей для II интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [50]. Учет поглощения проведен с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [50]. Данные рентгеновской дифракции для III получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация) с использованием CCD детектора Rayonix SX165 CCD [51]. Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование отражений и учет поглощения интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [52].

Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [53, 54]. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экв}}$ ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экв}}$ для метильных групп).

В случае сильного разупорядочения в уточнении структуры III применены инструкции SIMU, RIGU, DELU, ISOR, EADP, SADI. Остаточная электронная плотность, относящаяся к разупорядоченному нейтральному растворителю в структуре III удалена при помощи процедуры SQUEEZE в программе PLATON [55].

Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [54] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [54].

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2117783 (I), 2124277 (II), 2125357 (III), 2118393 (VII); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

o-Амидофенолятный комплекс германия(II) $^{\text{Phenox}}\text{APGe}$ (I) синтезировали по двустадийному методу. На первом этапе проводили реакцию восстановления иминоксидина избытком щелочного металла, дилитиевое производное использовали далее без выделения. Следующим этапом была реакция обмена дилитиевой соли $^{\text{Phenox}}\text{APLi}_2$ с $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (схема 1).

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	VII
Брутто-формула	$C_{28}H_{39}NO_2Ge$	$C_{112}H_{156}N_4O_8NiGe_4, 4C_7H_8$	$C_{73}H_{96}N_2O_4Ni_2Ge_2$	$C_{68}H_{100}N_2O_8K_2Ge_2$
<i>M</i>	494.19	2404.00	1328.11	1296.87
Кристаллическая система	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа	<i>Pnma</i>	$P\bar{1}$	<i>P21/m</i>	<i>Pbca</i>
<i>T</i> , К	150	110	100	100
λ , Å	0.71073 (Mo)	0.71073 (Mo)	0.74500 (синхротрон)	1.54178 (Cu)
<i>a</i> , Å	9.2209(7)	18.1898(3)	19.690(4)	18.4255(5)
<i>b</i> , Å	27.822(2)	18.3046(3)	9.7250(19)	26.6762(7)
<i>c</i> , Å	10.0187(9)	20.5844(4)	19.904(4)	27.8650(8)
α , град	90	76.862(2)	90	90
β , град	90	82.252(2)	111.46(3)	90
γ , град	90	84.212(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	2570.2(4)	6595.9(2)	3547.2(14)	13696.3(6)
<i>Z</i>	4	2	2	8
ρ (выч.), г/см ³	1.277	1.210	1.243	1.258
μ , мм ⁻¹	1.216	1.096	1.579	2.578
Размеры кристалла, мм	0.30 × 0.30 × 0.28	0.42 × 0.24 × 0.11	0.240 × 0.080 × 0.040	0.11 × 0.05 × 0.02
Область сканирования θ , град	2.93–30.55	2.91–26.02	1.165–26.357	3.31–66.98
Количество измеренных/ независимых отражений	29278/3976	91144/25958	30756/6622	110103/12032
<i>R</i> _{int}	0.0350	0.0775	0.1275	0.0980
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	3337	17217	6622	8776
Число уточняемых параметров/ограничений	184/0	1640/441	377/575	862/101
$R (F^2 > 2\sigma(F^2))$	$R_1 = 0.0367,$ $wR_2 = 0.0956$	$R_1 = 0.0596,$ $wR_2 = 0.1389$	$R_1 = 0.0898,$ $wR_2 = 0.2328$	$R_1 = 0.0663,$ $wR_2 = 0.1551$
<i>R</i> (по всем данным)	$R_1 = 0.0453,$ $wR_2 = 0.1004$	$R_1 = 0.1049,$ $wR_2 = 0.1605$	$R_1 = 0.1478,$ $wR_2 = 0.2777$	$R_1 = 0.0938,$ $wR_2 = 0.1667$
<i>S</i> (F^2)	1.031	1.036	1.027	1.076
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.45/–0.25	1.48/–0.69	1.436/–1.288	0.54/–0.45

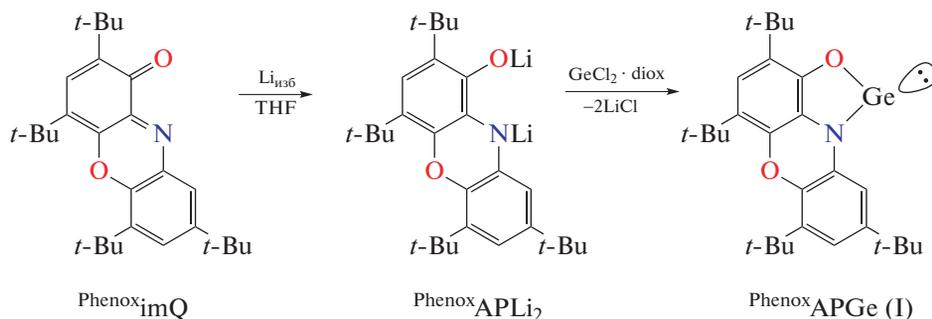


Схема 1.

Комплекс I представляет собой ярко-оранжевое кристаллическое вещество, чувствительное к влаге и кислороду воздуха и хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. Монокристаллические образцы, пригодные для РСА, были получены из концентрированного раствора в толуоле. Согласно полученным данным, соединение I представляет собой мономерный комплекс, в котором один дианионный органический лиганд бидентатно хелатирует низковалентный атом Ge (рис. 1). Длины связей C–O (1.350(2) Å) и C–N 1.401(2) Å в хелатном фрагменте лежат в области значений, характерных для дианионной формы данного лиганда [32]. Длины связей C–C в шестичленных циклах лежат в области 1.391(2)–1.407(2) Å и типичны для ароматических систем. Расстояния Ge–N (1.879(2) Å) и Ge–O

(1.830(2) Å) немногим больше подобных в известных N-гетероциклических [56–60] и алкоксигермиленах [61, 62]. Значение угла NGeO (86.00(5)°) характерно для соединений такого класса. Между соседними мономерными гермиленовыми фрагментами в кристалле реализуется взаимодействие Ge...π_{арил} (3.25 Å), за счет которого в кристаллической упаковке I формируются координационные цепочки. Важным отличием гермилена I от подобных *o*-амидофенолятных комплексов Sn [12, 13, 63] и Pb [11] является отсутствие межмолекулярных контактов Ge...O и Ge...N между соседними фрагментами.

Полученный *o*-амидофенолятный комплекс I, равно как и другие дииминные, катехолатные [44, 64, 65] и амидофенолятные [11–16, 44, 45] комплексы низковалентных металлов 14 группы,

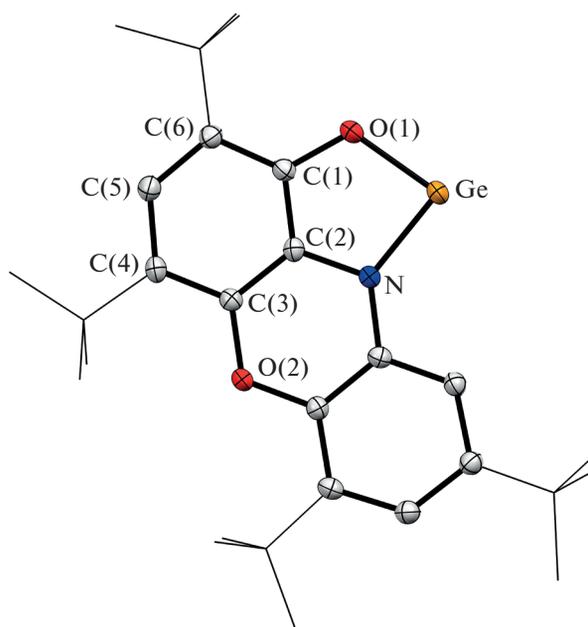


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса PhenoxAPGe (I) . Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

способен демонстрировать разностороннюю реакционную способность. Низковалентный атом металла может вступать в реакции окислительного присоединения с образованием четырехвалентных производных. В то же время в окислительно-восстановительное взаимодействие может быть вовлечен редокс-активный лиганд с сохранением степени окисления металла. Благодаря наличию неподеленной электронной пары и вакантной *p*-орбитали, металлены проявляют амфотерность Льюиса – они способны выступать в роли как мягких кислот, так и мягких оснований.

В литературе имеются обширные данные о комплексообразовании низковалентных производных 14 группы с переходными металлами путем вовлечения во взаимодействие неподеленной электронной пары металлена [66]. Необходимо отметить, что в данном случае металлены выступают в качестве оснований Льюиса. Реакция I с $\text{Ni}(\text{COD})_2$ в растворе толуола завершается при комнатной температуре в течение 2 сут и дает аддукт II в виде мелкокристаллического порошка коричневого цвета (схема 2).

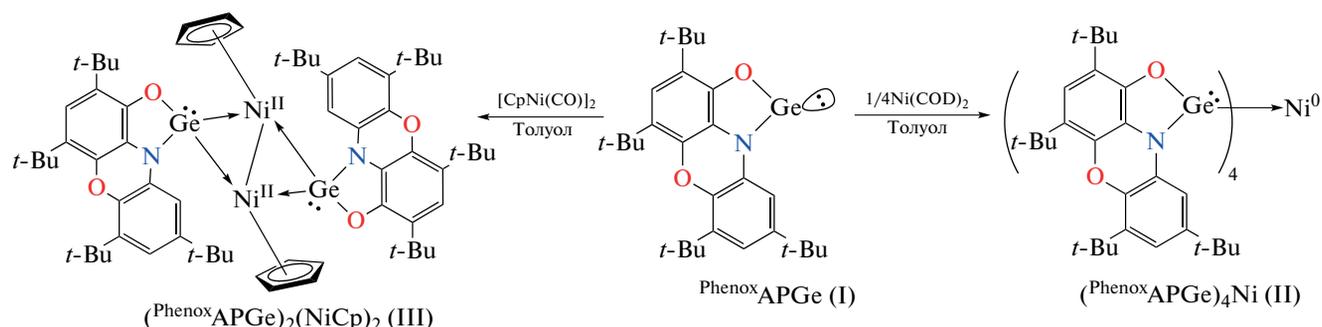


Схема 2.

Согласно PCA (рис. 2), комплекс II представляет собой соединение нульвалентного никеля, связанного координационными взаимодействиями с четырьмя нейтральными гермиленами. Сохранение германием его двухвалентного состояния в ходе данной реакции подтверждается распределением длин связей вокруг металлоцентра. Длины связей C–O (1.366(5)–1.380(5) Å) и C–N

(1.395(5)–1.406(5) Å) в хелатных фрагментах сопоставимы с аналогичными характеристиками исходного комплекса I (C–O 1.350(2) Å; C–N 1.401(2) Å). Расстояния Ge–O и Ge–N (1.830(2) Å, 1.879(2) Å в I и средние значения в II – 1.807 и 1.842 Å соответственно) несколько сокращаются в ходе координации гермилена I на никель. Тетраэдрическое окружение характерно для Ni^0 , ко-

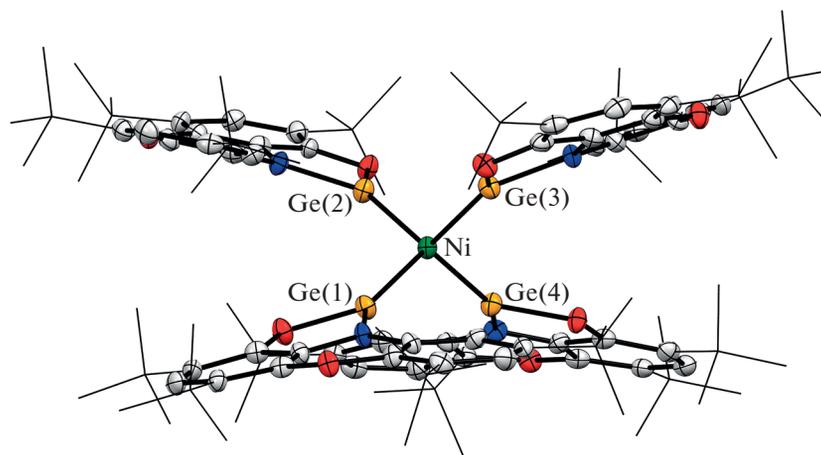


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $(\text{PhenoxAPGe})_4\text{Ni}$ (II). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

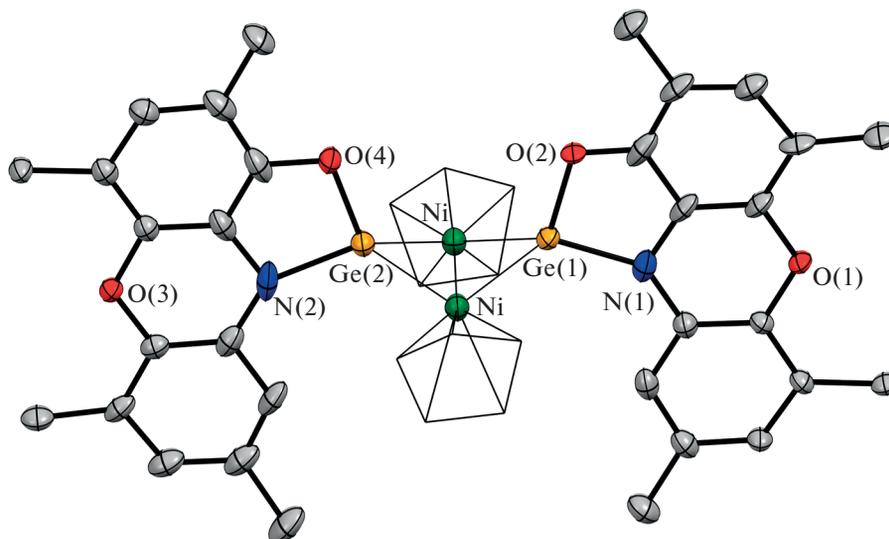


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $(\text{PhenoxAPGe})_2(\text{NiCp})_2$ (III). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не показаны для ясности.

ординированного четырьмя аналогами карбена [67–69], и обеспечивается донорно-акцепторным взаимодействием неподеленных электронных пар германия и вакантных орбиталей никеля. Расстояния Ge–Ni (2.1911(7)–2.2050(7) Å) в гетерометаллическом комплексе II значительно короче аналогичных взаимодействий в ранее опубликованных комплексах тетразамещенных производных никеля [67–69]. Это объясняется снятием стерической нагрузки с атома Ge(II) при переходе от N,N-гетероциклических гермиленов к O,N-хелатному циклу в производном I.

Реакция I с димерным соединением никеля $[\text{CrNi}(\text{CO})_2]_2$ в растворе толуола заканчивается в течение 2 сут при комнатной температуре, сопровождаясь выделением CO и изменением цвета с красного на коричневый (схема 2). После смены растворителя на гексан и концентрирования примерно в три раза был выделен красно-коричневый комплекс III.

Согласно данным РСА (рис. 3), III представляет собой продукт замещения двух карбонильных групп на два изообальных гермиленовых фрагмента. В элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула сольватированного толуола на одну молекулу комплекса. Оба гермиленовых фрагмента лежат в одной плоскости. Молекула III содержит ядро Ge_2Ni_2 в конфигурации “бабочка” со связью Ni–Ni 2.581 Å, что несколько больше подобного взаимодействия в исходном димере (2.363 Å) [70]. Расстояние $\text{Ge}\cdots\text{Ge}$ составляет 3.379 Å и указывает на отсутствие аттрактивного взаимодействия между атомами. Двугранный

угол между плоскостями Ni–Ge(1)–Ni и Ni–Ge(2)–Ni, формирующими “крылья бабочки”, составляет 135.8°, что меньше аналогичного угла в $[\text{CrNi}(\text{CO})_2]_2$. Оба атома Ni расположены на одинаковых расстояниях 1.730 Å от центров своих Cr-лигандов. Оба циклопентадиенильные лиганда координированы к своим атомам никеля несимметрично псевдо- π -аллильным образом. Такие искажения обычно вызываются неэквивалентностью монодентатных *транс*-лигандов в полусэндвичевых комплексах [71]. Величины донорно-акцепторных взаимодействий Ge–Ni в комплексе III лежат в интервале 2.223–2.244 Å, что хорошо соотносится с таковыми в комплексе II. Расстояния Ge–O и Ge–N (средние значения в III составляют 1.792 и 1.874 Å соответственно) укорачиваются в ходе координации по сравнению с гермиленом I и сходны с таковыми в II. Длины связей C–O (1.256(15)–1.304(15) Å) и C–N (1.378(14)–1.408(15) Å) в хелатных фрагментах немного короче по сравнению с аналогичными характеристиками соединений I и II, но лежат в области значений характерных для дианионной структуры амидофенолятных лигандов [32]. Раствор комплекса III диамагнитный, обладает хорошо разрешенным спектром ЯМР и не имеет каких-либо сигналов в спектре ЭПР. Это подтверждает, что никель и германий сохраняют свои степени окисления в ходе реакции (схема 2).

Гетерометаллический комплекс III – это второй пример стабилизации фрагмента CrNi–NiCr в координационном соединении с гермиленами. Единственным известным до настоящего момента

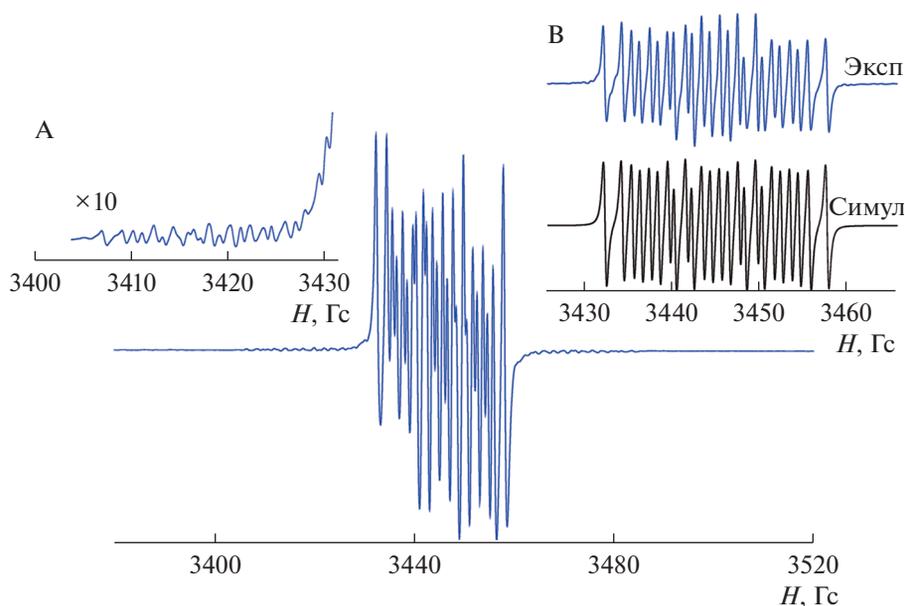


Рис. 4. Спектр ЭПР парамагнитного соединения IV в толуоле при $T = 300$ К. Вкладка А (увеличенная в 10 раз) – область, демонстрирующая СТВ с изотопом ^{73}Ge ; вкладка В (экспериментальная и симулированная) – центральная часть спектра.

соединением с аналогичным по строению кластером является комплекс $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeNiCp}]_2$, полученный в ходе окислительно-восстановительной реакции между *тетракис*(пентафторфенил)дигидродигерманом и никелоценом [72]. Авторы [72] предполагали промежуточное образование гермилена $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}$, который при генерации в реакционной смеси координируется на атом никеля. Строение центрального фрагмента опубликованного ранее комплекса $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeNiCp}]_2$ практически идентично III за исключением значительно меньшего значения двугранного угла между “крыльями бабочки” (117.6 Å).

Металлены, подобные гермилену I, обладают двумя возможными восстановительными центрами: а) низковалентный атом германия, который может участвовать в реакциях окислительного присоединения с последующим образованием производных германия(IV); б) редокс-активная *о*-амидофенолятная основа, способная претерпевать редокс-процессы без изменения состояния окисления тетрилена. Оба центра реакционноспособны и могут быть индивидуально активированы в зависимости от природы окислителя [11–15, 44, 45, 73]. Известно, что производные тетрилена с различными дианионными редокс-активными лигандами (диамида, амидофенолят, катехолат) реагируют со стабильными радикалами или галогенидами Hg(II) и Ag(I), образуя соответствующие радикальные соединения от детектируемых только

спектроскопией ЭПР [64, 65, 74–76] до стабильных [77, 78]. Как правило, такие парамагнитные производные тяжелых аналогов карбена удается наблюдать для соединений олова(II) и свинца(II). Однако в случае германия(II) преимущественно происходит окисление низковалентного центра, поэтому ранее не удавалось наблюдать участие *о*-амидофенолятного лиганда в реакциях окисления O,N-гетероциклических гермиленов [14, 15]. Однако недавно сообщалось о первом примере парамагнитного гермилена на основе стерически загруженного N-адамантил-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенола [16], который удалось детектировать в реакционной смеси методом спектроскопии ЭПР, но низкая устойчивость генерируемого соединения не позволила накопить концентрацию, достаточную для наблюдения сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с магнитным изотопом ^{73}Ge .

Мы провели химическое окисление гермилена I стабильным 3,6-ди-*трет*-бутил-2-метоксифеноксильным радикалом [48] (схема 3). При этом успешно зарегистрировано образование парамагнитного тяжелого аналога карбена IV методом спектроскопии ЭПР (рис. 4). Генерируемое соединение удается наблюдать в растворе при комнатной температуре в течение 15–20 мин, по прошествии которых спектр дополняется целым набором дополнительных сигналов, указывающих на дальнейшую трансформацию IV в растворе.

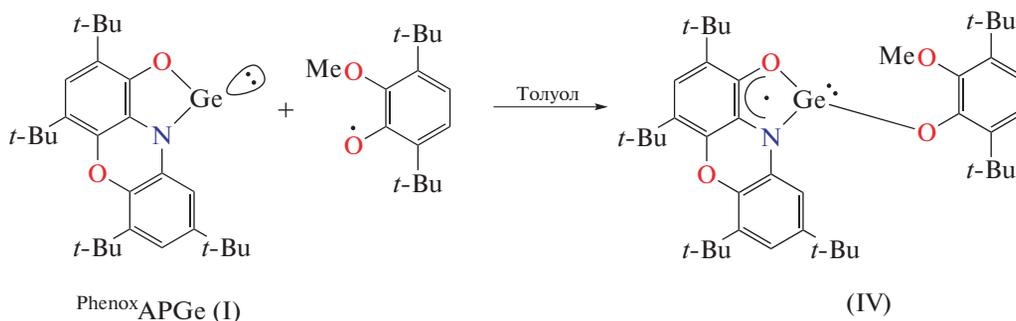


Схема 3.

Спектр ЭПР соединения IV при $T = 300$ К отличается высоким разрешением, обусловленное малой шириной (0.3 Гс) индивидуальных компонент спектра. Их сверхтонкая структура вызвана СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами трех протонов ^1H (99.98%, $I = 1/2$, $m_N = 2.7928$) и одного атома азота ^{14}N (99.63%, $I = 1$, $m_N = 0.4037$). По краям основного спектра удается наблюдать спутное расщепление на магнитном изотопе ^{73}Ge (7.8%, $I = 9/2$, $m_N = 0.8795$). Параметры спектра: $g_i = 2.0030$, $a_i(^{14}\text{N}) = 8.04$ Гс, $a_i(^1\text{H}) = 4.16, 3.18, 2.02$ Гс, $a_i(^{73}\text{Ge}) = 5.65$ Гс. Необходимо отметить, что константа СТВ с магнитным изотопом ^{73}Ge в соединении IV почти в два раза ниже по сравнению с родственными парамагнитными N,N-гетероциклическими гермиленами [75–77]. В то же время ее величина более чем в 5 раз превышает значения, характерные для производных германия(IV) с анион-радикальными лигандами [78]. Данное обстоятельство однозначно указывает на сохранение двухвалентного состояния атома германия в наблюдаемом парамагнитном соединении IV. Причины столь значимого изменения

констант СТВ в парамагнитных соединениях элементов 14 группы в степенях окисления 2 и 4 подробно обсуждаются в [79].

В ходе недавних исследований [80, 81] было показано, что гидролиз *o*-аминофенолятов Ge(II) приводит к образованию соответствующих оксидных производных, атомы германия(II) в которых способны проявлять более сильные нуклеофильные свойства, чем в исходных двухкоординированных гермиленах. Мы получили дигермилен оксид V по реакции I со стехиометрическим количеством воды (схема 4). Реакция протекает без дополнительного нагревания и при интенсивном перемешивании в течение часа. Длительная кристаллизация реакционной смеси ведет к разложению комплекса V – медленное упаривание растворителя после окончания реакции приводит к маслянистому остатку, который наряду с целевым дигермилен-оксидом V содержит продукты его разложения, в частности соответствующий *o*-аминофенол. Поэтому мы предприняли попытки стабилизации полученного *in situ* производного путем депротонирования *o*-аминофенолятных фрагментов.

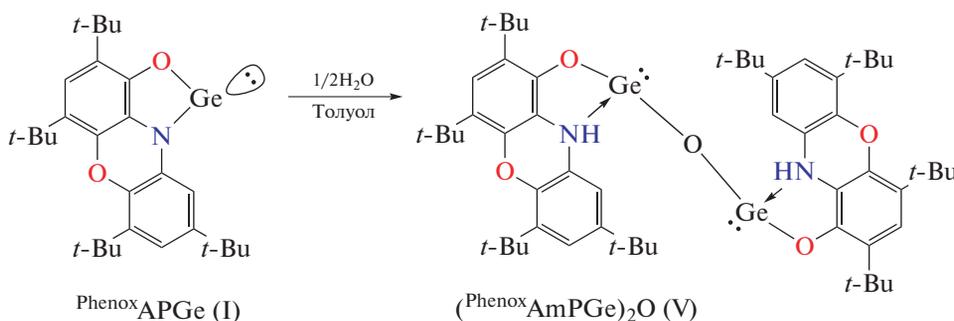


Схема 4.

Обработка реакционной смеси после гидролиза гермилена I *N,N*-гетероциклическим карбеном приводит к образованию стабильного ионного комплекса VI (схема 5). Реакция протекает со скоростью смешения реагентов и заканчивается самопроизвольным выпадением бледно-желтого мелкокристаллического порошка с высоким выходом. Строение комплекса VI было подтвержде-

но методом спектроскопии ЯМР. Нам не удалось получить кристаллы, пригодные для РСА, однако по аналогии с результатами работы [81] можно говорить о том, что VI содержит дианион, в котором два трехкоординированных атома Ge(II) соединены мостиковым кислородом. В качестве противоионов выступают два имидазолиниевых катиона.

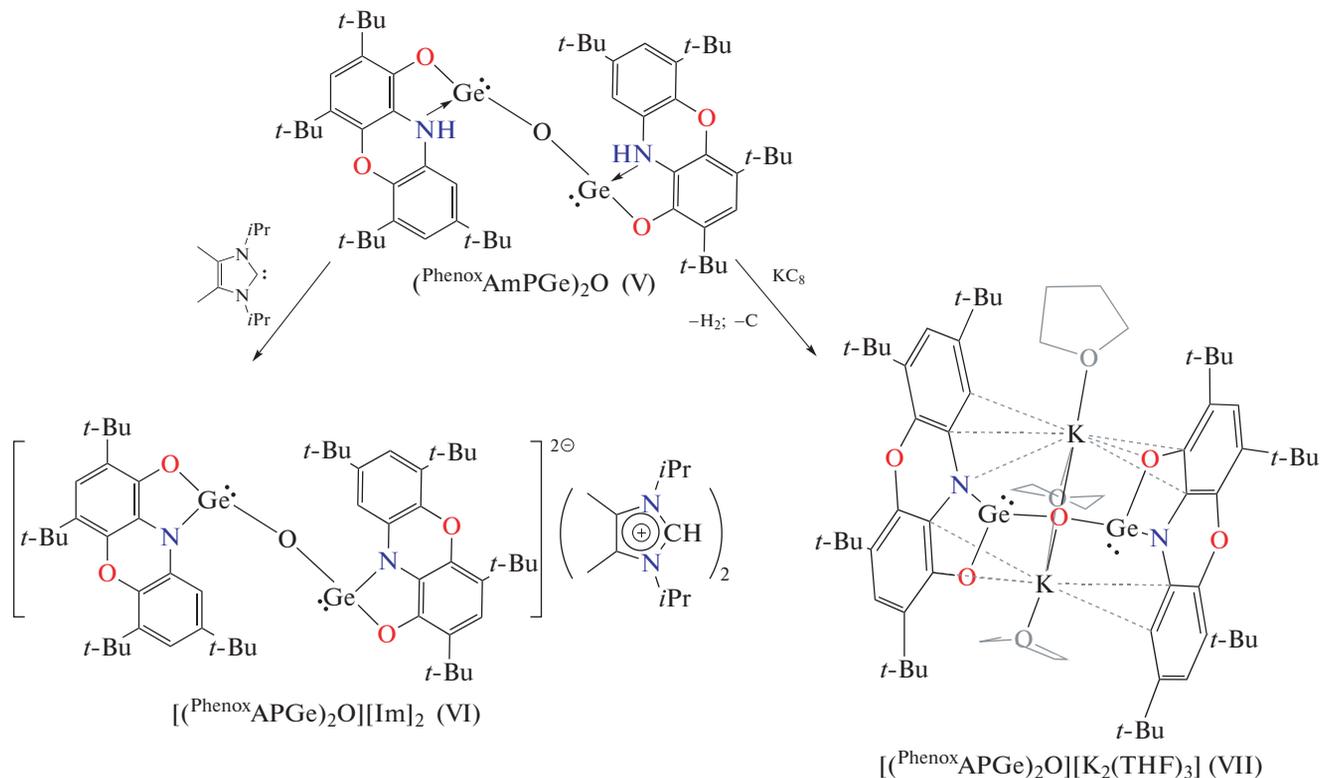


Схема 5.

При взаимодействии соединения V с калием, интеркалированным в графите, происходит выделение газообразного водорода и образование соединения VII, выделенного с невысоким выходом из реакционной смеси в виде бесцветных кристаллов (схема 5). В отличие от соединения VI, комплекс VII весьма чувствителен к следовым количествам влаги и кислорода воздуха и разлагается при удалении маточного растворителя. Все попытки зарегистрировать его спектры ЯМР оказались безуспешными. Перерастворение кристаллического порошка комплекса VII в дейтерированных растворителях вызывает его разложение.

Однако нам удалось определить молекулярную структуру VII методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5). Согласно полученным данным, дианион [(^{Phenox}APGe)₂O]²⁻ в VII координирован двумя катионами калия, которые, в свою очередь, сольватированы тремя молекулами тетрагидро-

фурана. Германий при этом сохраняет свое двухвалентное состояние. Дианионный фрагмент в VII содержит два трикоординированных гермиленовых центра, связанных между собой μ^2 -кислородным мостиком. Угол GeO(1)Ge равен 126.3(2)° и значительно меньше, чем в многочисленных известных родственных трикоординированных гермиленовых производных [82, 83]. Расстояния Ge—O(1) составляют 1.863(2), 1.867(2) Å и также превышают значения для подобных производных [83–86]. Суммы углов вокруг атомов Ge(1) (270.8°) и Ge(2) (268.9°) близки к 270° и свидетельствуют о низкой степени вовлечения в гибридизацию неподеленной электронной пары, расположенной на *s*-орбитали. Распределение длин связей в *o*-амидофенолятном фрагменте типично для подобных типов лигандов. При этом расстояния Ge—O (1.913(5), 1.920(5) Å) и Ge—N (1.994(4), 1.996(6) Å) в VII заметно длиннее, чем в I (Ge—O 1.830(2) Å, Ge—N 1.879(2) Å).

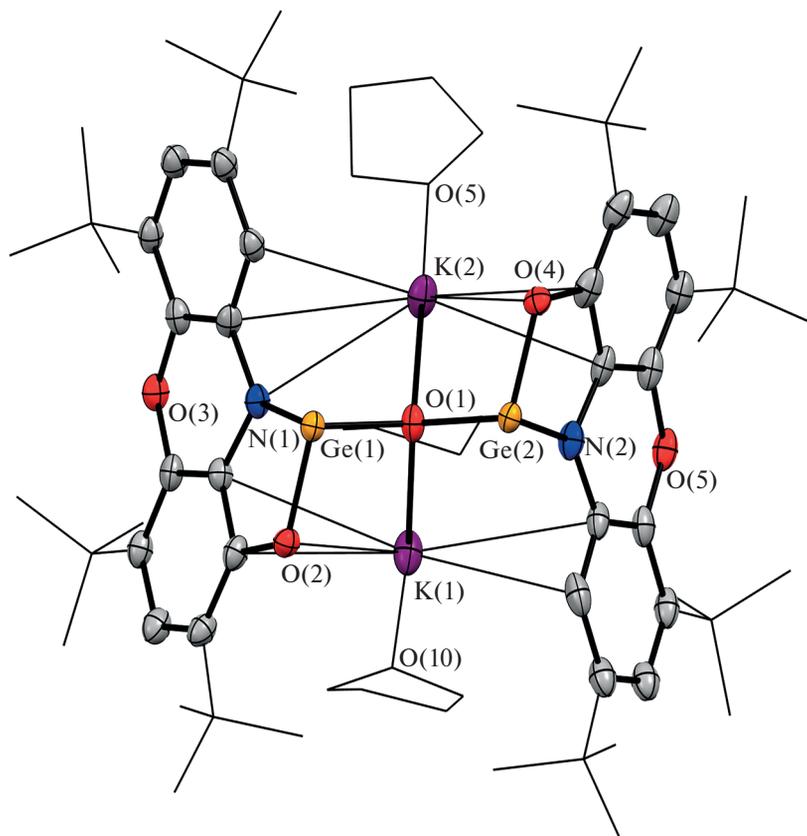


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[(^{\text{Phenox}}\text{APGe}_2\text{O})][\text{K}_2(\text{THF})_3]$ (VII). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

Избранные длины связей для соединений I–III и VII приведены в табл. 2.

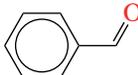
Существует множество примеров использования гетероциклических соединений низковалентных элементов 14 группы как катализаторов для полимеризации лактидов, цианосилилирования или гидроборирования карбонильных соединений [85–89]. Гидроборирование – важная реакция образования связи элемент–бор в органической химии, используемая в том числе для

синтеза боронатных эфиров, представляющих собой класс важнейших органических реагентов в синтетической химии. Борорганические соединения считаются стабильными, простыми в обращении и универсальными реагентами для процессов кросс-сочетания. Гидроборирование ненасыщенных связей предлагает прямой и эффективный путь к борорганическим соединениям [90–93]. Катализируемое Sn и Ge гидроборирование оказалось селективным путем к ценным алкилборонатным

Таблица 2. Избранные длины связей для комплексов I, II, III и VII

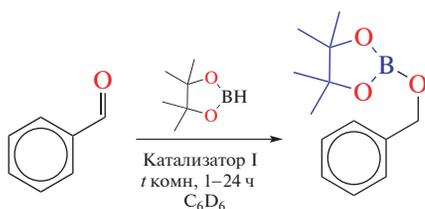
Связь (Å)	Комплекс			
	I	II	III	VII
Ge–N	1.8297(16)	⟨1.842⟩	1.854(8), 1.894(9)	1.994(4), 1.996(6)
Ge–O	1.8785(13)	⟨1.807⟩	1.782(10), 1.802(11)	1.913(5), 1.920(5)
C(1)–O	1.3501(19)	1.366(5)–1.380(5)	1.304(15), 1.256(15)	1.368(5), 1.396(6)
C(2)–N	1.4011(12)	1.395(5)–1.406(5)	1.378(14), 1.408(15)	1.391(6), 1.384(6)
Ge–Ni		2.1911(7)–2.2050(7)	2.2233(17)–2.2440(17)	
Ge–O(1)				1.863(2), 1.867(2)
Ni–Ni			2.581	

Таблица 3. Конверсия (%) альдегида в реакции гидроборирования, катализируемая гермиленом I

Загрузка катализатора I		1 мол. %
субстрат	время, ч	конверсия, %
	1	61
	2	73
	3	85
	24	91

эфирам и привлекает внимание исследователей [16, 94–96].

В рамках настоящей работы гермилен I был протестирован как катализатор реакции гидроборирования бензальдегида пинаколбораном (НВрin) (схема 6). Были проведены холостые эксперименты, в которых бензальдегид реагировал с одним эквивалентом НВрin в отсутствие катализатора при комнатной температуре, и конверсия наблюдалась лишь на следовом уровне. Соединение I успешно катализирует реакцию гидроборирования бензальдегида с НВрin при комнатной температуре, образуя соответствующий боронатный эфир (схема 6) с хорошей конверсией, за контрольный промежуток времени. Условия реакции были оптимизированы и контролировались с помощью спектроскопии ЯМР. Значения конверсии были рассчитаны на основе площади интегрирования продукта и исходного материала в спектрах ЯМР ^1H с использованием мезитилена в качестве внутреннего стандарта. Результаты обобщены в табл. 3. По результатам каталитических тестов установлено, что активность гермилена I как катализатора реакции (схема 6) несколько ниже его ближайшего O,N-гетероциклического аналога на основе N-адамантил-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенола [16].

**Схема 6.**

Таким образом, был синтезирован и структурно охарактеризован новый O,N-гетероциклический гермилен на основе редокс-активного 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-феноксазин-1-она. Установлено, что синтезированное соединение способно выступать в качестве нейтрального донорного лиганда за счет неподеленной электронной пары низовалентного атома германия и образовывать комплексы как с нульвалентным, так и с двухвалентным никелем. Окисление *о*-амидофе-

нолята германия(II) стабильными радикалами приводит к формированию парамагнитного тяжелого аналога карбена, успешно зарегистрированного и охарактеризованного методом спектроскопии ЭПР. Гидролиз гермилена сопровождается формированием дигермиленоксидного производного, который может быть депротонирован действием N-гетероциклического карбена или калия интеркалированного в графите. Исходный гермилен продемонстрировал каталитическую активность в реакции гидроборирования альдегидов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01428п).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roesky P.W. // Dalton Trans. 2009. V. 11. P. 1887.
2. Ochiai T., Franz D., Inoue S. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6327.
3. Jambor R., Dostál L. // Organometallic Pincer Chemistry. Topics in Organometallic Chemistry / Eds van Koten G., Milstein D. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. V. 40. P. 175.
4. Yadav S., Saha S., Sen S.S. // ChemCatChem. 2015. V. 8. P. 486.
5. Gendy C., Rautiainen M.J., Mailman A., Tuononen H.M. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 14405.
6. Inoue S., Weetman C. // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 4213.
7. Sen N., Khan S. // Chem. Asian. J. 2021. V. 16. P. 705.
8. Zhang R., Wang Y., Zhao Y. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13634.
9. Majoumo-Mbe F., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 5287.
10. Ma M., Shen L., Wang H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 1440.
11. Tsys K.V., Chegerev M.G., Piskunov A.V., Fukin G.K. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 527.
12. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 875.
13. Пискунов А.В., Цыс К.В., Чегерев М.Г., Черкасов А.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 527 (Piskunov A.V., Tsys K.V.,

- Cherkasov A.V., Chegerev M.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. P. 626.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419090069>
14. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 205.
15. *Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. 121524.
16. *Arsenyeva K.V., Pashanova K.I., Trofimova O.Yu. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 11758.
17. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
18. *Kaim W.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9752.
19. *Старикова А.А., Минкин В.И.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1049.
20. *Фоменко И.С., Гуцин А.Л.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 966.
21. *Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L.* // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37. P. 827.
22. *Markevtshev I.N., Monakhov M.P., Platonov V.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e407.
23. *Sato O.* // J. Photochem. Photobiol. 2004. V. 5. P. 203.
24. *Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2434.
25. *Pierpont C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216/217. P. 99.
26. *Meshcheryakova I.N., Arsenyeva K.V., Fukin G.K. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 592.
27. *Bubnov M.P., Kozhanov K.A., Skorodumova N.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 87.
28. *Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Teplova I.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1147. P. 541.
29. *Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Abakumov G.A., Cherkasov V.K.* // J. Magn. Reson. 2012. V. 225. P. 62.
30. *Bubnov M.P., Teplova I.A., Kozhanov K.A. et al.* // J. Magn. Reson. 2011. V. 209. P. 149.
31. *Ивахненко Е.П., Карсанов И.В., Хандкарова В.С. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2755.
32. *Чегерев М.Г., Арсеньева К.В., Черкасов А.В., Пискунов А.В.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 672. (*Chegerev M.G., Arsenyeva K.V., Cherkasov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 746).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420110019>
33. *Ивахненко Е.П., Кошценко Ю.В., Чернышев А.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. С. 1188
34. *Ивахненко Е.П., Кошценко Ю.В., Князев П.А. и др.* // Коорд. химия. 2016. Т. 42. С. 221. (*Ivakhnenko E.P., Koshchlenko Yu.V., Knyazev P.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 509).
<https://doi.org/10.1134/S1070328416040011>
35. *Romanenko G.V., Ivakhnenko E.P., Minkin V.I. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 417. P. 66.
36. *Ivakhnenko E.P., Starikov A.G., Lyssenko K.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 410. P. 144.
37. *Антипин М.Ю., Ивахненко Е.П., Кошценко Ю.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. С. 1744
38. *Speier G., Whalen A.M., Csihony J., Pierpont C.G.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1355.
39. *Bhattacharya S., Pierpont C.G.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 6038.
40. *Bhattacharya S., Pierpont C.G.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 2020.
41. *Bhattacharya S., Boone S.R., Pierpont C.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4561.
42. *Ивахненко Е.П., Кошценко Ю.В., Князев П.А. и др.* // Докл. РАН. 2011. Т. 438. С. 485.
43. *DeLearie L.A., Haltiwanger R.C., Pierpont C.G.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 644.
44. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Pashanova K.I. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 220.
45. *Aysin R.R., Bukalov S.S., Leites L.A. et al.* // Organometallics. 2019. V. 38. P. 3174.
46. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. P. 543.
47. *Ryan S.J., Schimler S.D., Bland D.C., Sanford M.S.* // Org. Lett. 2015. V. 17. P. 1866.
48. *Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al.* // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 4095.
49. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
50. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
51. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Tech. 2020. V. 55. 1900184.
52. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
53. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
54. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
55. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
56. *Matson E.M., Opperwall S.R., Fanwick P.E., Bart S.C.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 7295.
57. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087.
58. *Hill M.S.* // Science. 2006. V. 311. P. 1904.
59. *Aysin R.R., Leites L.A., Bukalov S.S. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 4698.
60. *Zabula A.V., Hahn F.E., Pape T., Hepp A.* // Organometallics. 2007. V. 26. P. 1972.
61. *Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Khrustalev V.N. et al.* // Organometallics. 2003. V. 22. P. 5441.
62. *Kitschke P., Mertens L., Ruffer T. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 4996.
63. *Aivaz'yan I.A., Piskunov A.V., Fukin G.K. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. P. 612.
64. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3813.
65. *Piskunov A.V., Aivaz'yan I.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 1531.
66. *Baumgartner J., Marschner C.* // Rev. Inorg. Chem. 2014. V. 34. P. 119.
67. *Gendy C., Mansikkamäki A., Valjus J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 154.
68. *Ullah F., Kühl O., Bajor G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 2. P. 221.
69. *Bazin P., Yap G.P.A., Richeson D.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 11162.
70. *Byers L.R., Dahl L.F.* // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 680.

71. *Hermann W.A., Herdtcheck E., Floel M. et al.* // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 1165.
72. *Pankratov L.V., Nevodchikov V.I., Zakharov L.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 1992. V. 429. P. 13.
73. *Piskunov A.V., Aivaz'ya, I.A., Poddel'sky A.I. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 1435.
74. *Tumanskii B., Pine P., Apeloig Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7786.
75. *Tumanskii B., Pine P., Apeloig Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8248.
76. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В. и др.* // Докл. РАН. 2005. Т. 404. С. 496.
77. *Fedushkin I.L., Khvoynova N.M., Vaurin A.Y.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 7807.
78. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Ермолаев Н.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1995. С. 1568.
79. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Пискунов А.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 1103.
80. *Janes T., Zatsepin P., Song D.T.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 3090.
81. *Arsenyeva K.V., Chegerev M.G., Cherkasov A.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 330.
82. *Пискунов А.В., Арсеньева К.В., Климашевская А.В., Черкасов А.В.* // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 5. С. 277 (*Piskunov A.V., Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Cherkasov A. V.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 278).
83. *Siwath R.K., Yadav D., Mukherjee G. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13384.
84. *Hadlington T.J., Kefalidis C.E., Maron L., Jones C.* // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 1853.
85. *Kelly J.A., Juckel M., Hadlington T.J. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 2773.
86. *Pal S., Dasgupta R., Khan S.* // Organometallics. 2016. V. 35. P. 3635.
87. *Rittinghaus R.D., Tremmel J., Růžička A. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 212.
88. *Praban S., Yimthachote S., Kiriratnikom J. et al.* // J. Polym. Sci. A. 2019. V. 57. P. 2104.
89. *Karmakar A., Hazra S., Rúbio, G.M.D.M. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 17513.
90. *Goswami B., Feuerstein T.J., Yadav R. et al.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 4401.
91. *Yadav S., Dixit R., Bisai M.K. et al.* // Organometallics. 2018. V. 37. P. 4576.
92. *Eedugurala N., Wang Z., Chaudhary U. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 7399.
93. *Garhwal S., Kroeger A.A., Thenarukandiyil R. et al.* // Inorg Chem. 2021. V. 60. P. 494.
94. *Dasgupta R., Das S., Hiwase S. et al.* // Organometallics. 2019. V. 38. P. 1429.
95. *Dasgupta R., Khan S.* // Adv. Organomet. Chem. 2020. V. 74. P. 105.
96. *Schneider J., Sindlinger C.P., Freitag S.M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 333.

УДК 547.564.4:678.653:546.814:539.26

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

ПЯТИКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФЕНИЛОЛОВА(IV) С БИДЕНТАТНЫМИ N-ФЕНИЛ-*o*-ИМИНОФЕНОЛАМИ

© 2022 г. Н. А. Протасенко¹, С. В. Барышникова¹, А. В. Черкасов¹, А. И. Поддельский¹, *¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 30.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Взаимодействие функционализированных *o*-иминофенолов L¹H–L⁵H (L¹H = 2-бензилиденаминофенол, L²H = 2-бензилиденамино-5-метилфенол, L³H = 2-бензилиденамино-5-хлорфенол, L⁴H = 2-бензилиденамино-3-нитрофенол, L⁵H = 2-бензилиденамино-4-нитрофенол) с бромидом трифенилолова(IV) в присутствии основания позволяет получить соответствующие комплексы трифенилолова I–V с *o*-иминофенолятными лигандами общего вида (Lⁿ)SnPh₃. Молекулярное строение комплексов II и III в кристаллическом виде установлено с помощью PCA (CIF files CCDC № 2131549 (I), 2131548 (II)).

Ключевые слова: основание Шиффа, *o*-иминофенолят, олово(IV), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22070076

Комплексы металлов с основаниями Шиффа играют важную роль в современной координационной химии [1–6]. В настоящее время координационные соединения переходных металлов с лигандами данного класса являются хорошо изученными, с одной стороны, благодаря простоте их получения и, с другой – благодаря широким возможностям функционализации, которые предоставляют лиганды – основания Шиффа. Такие комплексы находят свое применение в различных областях химии и технологии, а также являются перспективными объектами в биохимических и медицинских исследованиях [7–14].

Среди комплексов металлов главных подгрупп с основаниями Шиффа особое внимание уделяется комплексам олова [15–19]. Помимо того, что эти соединения являются эффективными фунгицидами, пестицидами, аэрозолями и противоопухолевыми агентами, они также способны проявлять себя в качестве активных катализаторов. Комплексы олова с основаниями Шиффа являются объектами комплексных исследований светоизлучающих и оптических свойств, что обусловлено высокой эмиссионной способностью комплексов и их хорошей термической стабильностью [20–23]. Также комплексы привлекательны и с

точки зрения разнообразия структурных мотивов. Комплексы олова(IV) с Шиффовыми основаниями проявляют антибактериальное, противогрибковое, противоопухолевое действие в фармакологии и являются модельными объектами для изучения широкого спектра биохимической активности [24–28].

Среди комплексов олова(IV) с *o*-иминофенолятными основаниями Шиффа наиболее широко представлены соединения на основе тридентатных O,N,O-, O,N,S- и O,N,N-лигандов (схема 1) [23, 29–36].

Однако данные о комплексах олова с бидентатными иминофенолятными лигандами представлены значительно меньшим числом публикаций, например комплекс олова(IV) с *N*-бензилиден-*o*-анизидином [37] и *бис*-иминофеноляты олова(II) и олова(IV) на основе ферроценсодержащих оснований Шиффа [38–40]. В настоящей работе были синтезированы *o*-иминофеноляты трифенилолова(IV) на основе замещенных 2-бензилиден-аминофенолов, кристаллическое строение (2-бензилиденамино-5-метилфенолято)трифенилолова(IV) и (2-бензилиденамино-5-хлорфенолято)трифенилолова(IV) установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

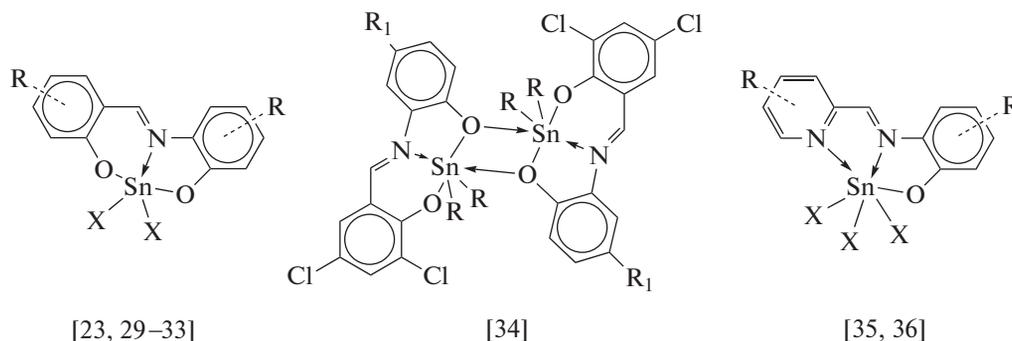


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу комплексов олова с *o*-иминофенолятными лигандами проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в синтезах растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [41, 42]. Коммерчески доступные реактивы (*o*-аминофенолы, бензальдегид, 2-пиридинальдегид, трифенилолова бромид, триэтиламин) использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DPX-200 (200 МГц). Для регистрации спектров ЯМР использовали CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$. ИК-спектры в области 400–4000 cm^{-1} регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем ФСМ-1201 в вазелиновом масле. Молекулярное строение комплексов в кристаллическом состоянии установили с помощью монокристаллических дифрактометров Bruker D8 Quest (100 К) и Agilent Xcalibur.

Общая методика синтеза лигандов L^1H – L^5H на основе замещенных и незамещенного *o*-аминофенолов и бензальдегида. Замещенный *o*-аминофенол (1 экв) растворяли в 100 мл метанола. При комнатной температуре к полученному раствору добавляли по каплям соответствующий ароматический альдегид (1 экв). В течение нескольких часов кипятили реакционную смесь с обратным холодильником при постоянном перемешивании и затем оставляли на всю ночь при -18°C . Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали холодным метанолом и сушили на воздухе.

2-Бензилиденаминофенол (L^1H): мелкокристаллический порошок желтого цвета получали из 1.85 мл (18 ммоль) бензальдегида и 2 г (18 ммоль) 2-аминофенола. Выход 2.48 г (69%).

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3328 с, 3059 сл, 3041 сл, 3019 сл, 2953 сл, 2923 с, 2854 с, 2729 сл, 1940 сл, 1906 сл, 1625 с, 1584 с, 1574 с, 1482 с, 1450 с, 1359 сл,

1314 сл, 1290 с, 1251 с, 1197 с, 1168 с, 1148 с, 1102 сл, 1072 сл, 1026 с, 999 сл, 968 с, 936 сл, 918 сл, 895 сл, 875 сл, 846 с, 790 с, 766 с, 735 с, 689 с, 646 с, 566 сл, 502 с, 486 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 6.92 (м., 1H, C_6H_4), 7.00–7.13 (м., 1H, C_6H_4), 7.20 (д.д., 1H, C_6H_4), 7.30 (м., 1H, C_6H_4), 7.50 (м., 3H, Ph), 7.93 (м., 2H, Ph), 8.69 (с., 1H, $-\text{HC}=\text{N}-$).

2-Бензилиденамино-5-метилфенол (L^2H): мелкокристаллический образец лиганда желтого цвета получали из 0.82 мл (8 ммоль) бензальдегида и 1 г (8 ммоль) 2-амино-5-метилфенола. Выход 0.96 г (58%).

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3397 с, 3059 сл, 3034 сл, 2953 сл, 2924 с, 2855 с, 2729 сл, 1892 сл, 1874 сл, 1628 с, 1579 с, 1531 сл, 1499 с, 1332 с, 1295 с, 1260 с, 1243 сл, 1221 с, 1184 с, 1170 сл, 1156 с, 1123 сл, 1100 сл, 1072 с, 1025 сл, 1007 с, 967 с, 944 с, 870 с, 801 с, 763 с, 692 с, 628 сл, 619 сл, 584 с, 512 с, 480 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 2.35 (с., 3H, CH_3), 6.72 (д., 1H, C_6H_3), 6.86 (с., 1H, C_6H_3), 7.24 (д., 1H, C_6H_3), 7.49 (м., 3H, Ph), 7.91 (м., 2H, Ph), 8.68 (с., 1H, $-\text{HC}=\text{N}-$).

2-Бензилиденамино-5-хлорфенол (L^3H): мелкокристаллический порошок серо-коричневого цвета получали из 0.7 мл (6.96 ммоль) бензальдегида и 1 г (6.96 ммоль) 2-амино-5-хлорфенола. Выход 0.56 г (35%).

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3329 с, 3082 сл, 3061 сл, 2953 сл, 2922 с, 2847 с, 1878 сл, 1711 сл, 1628 с, 1600 сл, 1582 с, 1533 сл, 1518 сл, 1480 с, 1451 с, 1333 с, 1313 сл, 1280 с, 1256 с, 1236 сл, 1222 с, 1182 с, 1114 сл, 1071 с, 1022 сл, 999 сл, 970 с, 940 сл, 906 с, 872 с, 857 с, 843 сл, 812 с, 758 с, 689 с, 609 сл, 585 с, 511 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.03 (д., 1H, C_6H_3), 7.26 (д., 1H, C_6H_3), 7.32 (с., 1H, C_6H_3), 7.51 (м., 3H, Ph), 7.91 (м., 2H, Ph), 8.68 (с., 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$).

2-Бензилиденамино-3-нитрофенол (L^4H): мелкокристаллический порошок красного цвета получали из 0.26 мл (2.60 ммоль) бензальдегида и 0.4 г (2.60 ммоль) 2-амино-3-нитрофенола. Выход 0.44 г (69%).

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3508 с, 3397 ср, 3099 сл, 2953 сл, 2923 с, 2855 с, 2725 сл, 1902 сл, 1844 сл, 1787 сл, 1687 ср, 1636 с, 1588 с, 1529 с, 1438 ср, 1410 сл, 1375 сл, 1351 с, 1250 с, 1201 сл, 1168 с, 1081 сл, 1072 сл, 1028 сл, 944 сл, 901 сл, 846 с, 792 с, 735 с, 710 сл, 685 сл, 668 сл, 654 сл, 635 сл, 595 сл, 560 сл, 500 ср.

ЯМР 1H ($DMSO-d_6$; δ , м.д.): 6.47 (д.д., 1H, C_6H_3), 6.76–6.97 (м., 3H, C_6H_3 , Ph), 7.39–7.55 (м., 2H, Ph), 7.88–7.99 (м., 1H, Ph), 8.26 (с., 1H, $-N=CH-$), 10.43 (с., 1H, OH).

2-Бензилиденамино-4-нитрофенол (L^5H): мелкокристаллический порошок серого цвета получали из 0.26 мл (2.60 ммоль) бензальдегида и 0.4 г (2.60 ммоль) 2-амино-4-нитрофенола. Выход 0.35 г (55%).

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3317 ср, 3110 сл, 3078 сл, 2953 сл, 2921 с, 1968 сл, 1899 сл, 1787 сл, 1691 сл, 1629 с, 1578 с, 1510 с, 1484 сл, 1444 сл, 1353 с, 1298 ср, 1271 с, 1242 сл, 1202 ср, 1176 сл, 1154 с, 1119 сл, 1087 сл, 1025 сл, 999 сл, 981 ср, 946 сл, 894 с, 873 ср, 828 с, 803 сл, 764 с, 746 с, 685 с, 665 сл, 636 с, 590 ср, 544 сл, 494 с, 471 ср.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 7.11 (д., 1H, C_6H_3), 7.56 (д.д., 3H, Ph), 7.77 (с., 1H, C_6H_3), 7.97 (д., 2H, Ph), 8.15 (д., 1H, C_6H_3), 8.26 (с., 1H, $-N=CH-$), 8.82 (с., 1H, OH).

Синтез (2-бензилиденаминофенолято)трифенилолово(IV) (L^1) $Sn^{IV}Ph_3$ (I). Раствор лиганда L^1H (4.1 ммоль, 0.8 г) в толуоле (25 мл) приливали к раствору Ph_3SnBr (4.1 ммоль, 1.75 г) в том же растворителе (10 мл). К полученному раствору добавляли триэтиламин (4.1 ммоль, 0.56 мл) и реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Раствор фильтровали от осадка $[Et_3NH]Br$ и оставляли на ночь при $-18^\circ C$. Желтый мелкокристаллический осадок комплекса I отфильтровывали и высушивали в вакууме. Комплекс чувствителен к влаге воздуха в растворе и стабилен в кристаллическом состоянии. Выход 1.31 г (59%).

Найдено, %: C 67.99; H 4.50; Sn 21.97.
Для $C_{31}H_{25}NOSn$
вычислено, %: C 68.16; H 4.61; Sn 21.73.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3062 сл, 3019 сл, 2952 сл, 2924 с, 2854 с, 1907 сл, 1828 сл, 1605 сл, 1587 ср, 1574 ср, 1561 сл, 1492 сл, 1477 с, 1464 сл, 1453 сл,

1428 с, 1279 сл, 1257 ср, 1248 ср, 1191 сл, 1170 сл, 1158 сл, 1113 сл, 1074 ср, 1060 сл, 1043 сл, 1022 сл, 996 сл, 968 сл, 939 сл, 915 сл, 873 ср, 797 ср, 762 с, 734 с, 700 с, 689 с, 658 сл, 625 сл, 574 сл, 536 сл, 514 сл, 478 сл, 454 сл.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 6.93 (д., 1H, C_6H_4), 7.02 (д., 1H, C_6H_4), 7.16 (д., 1H, C_6H_4), 7.30 (д.д., 1H, C_6H_4), 7.30–7.97 (м, 20H, аром., $SnPh_3$, C_6H_5), 8.71 (с., 1H, $-CH=N-$). ЯМР ^{119}Sn (148 МГц; $CDCl_3$; $25^\circ C$; δ , м.д.): -127.41 .

Синтез (2-бензилиденамино-5-метилфенолято)трифенилолово(IV) (L^2) $Sn^{IV}Ph_3$ (II). Раствор лиганда L^2H (0.95 ммоль, 0.2 г) в 15 мл толуола приливали к раствору Ph_3SnBr (0.95 ммоль, 0.408 г) и Et_3N (0.95 ммоль, 0.13 мл) в том же растворителе (25 мл). Реакционную смесь перемешивали при $35^\circ C$ в течение 2 ч. Полученный раствор фильтровали от осадка $[Et_3NH]Br$, толуол заменяли на гексан (15 мл), затем смесь фильтровали повторно. Полученный таким образом темно-желтый осадок сушили в вакууме. Выход комплекса II 0.316 г (60%). Перекристаллизация из гексана позволила получить монокристаллы комплекса желтого цвета, подходящие для РСА.

Найдено, %: C 68.69; H 4.94; Sn 20.99.
Для $C_{32}H_{27}NOSn$
вычислено, %: C 68.60; H 4.86; Sn 21.19.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3064 с, 3036 сл, 3019 сл, 2953 сл, 2923 с, 2855 с, 2720 сл, 2599 сл, 1953 сл, 1881 сл, 1822 сл, 1754 сл, 1609 с, 1593 ср, 1574 с, 1564 сл, 1481 с, 1430 с, 1414 ср, 1365 сл, 1331 сл, 1303 с, 1270 сл, 1261 с, 1228 сл, 1189 с, 1173 ср, 1158 с, 1123 с, 1076 с, 1062 сл, 1022 сл, 1010 сл, 997 ср, 955 с, 926 сл, 912 сл, 885 ср, 859 с, 811 сл, 790 с, 754 с, 698 с, 659 ср, 624 с, 586 с, 504 с, 479 сл.

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 2.35 (с., 3H, CH_3), 6.73 (д.д., 1H, C_6H_3), 6.86 (д., 1H, C_6H_3), 7.24 (д., 1H, C_6H_3), 7.11–8.01 (м., 20H, аром., $SnPh_3$, Ph), 8.69 (с., 1H, $-CH=N-$). ЯМР ^{119}Sn (148 МГц; $CDCl_3$; $25^\circ C$; δ , м.д.): -132.45 .

Синтез (2-бензилиденамино-5-хлорфенолято)трифенилолово(IV) (L^3) $Sn^{IV}Ph_3$ (III). Раствор лиганда L^3H (0.6 ммоль, 0.14 г) в ТГФ (15 мл) приливали к раствору Ph_3SnBr (0.6 ммоль, 0.26 г) в том же растворителе (20 мл). К реакционной смеси добавляли триэтиламин (0.6 ммоль, 0.08 мл) и перемешивали при $40^\circ C$ в течение 2 ч. Образовавшийся осадок $[Et_3NH]Br$ удаляли фильтрованием. Растворитель заменили на толуол (15 мл) и после выдерживания раствора при $-18^\circ C$ в течение 12 ч, выделили

желтые кристаллы комплекса III, пригодные для ПСА. Данный комплекс чувствителен к влаге воздуха в растворе и стабилен в кристаллическом состоянии. Выход 0.105 г (30%).

Найдено, %: C 64.23; H 4.25; Sn 20.27.
Для $C_{31}H_{24}NOClSn$
вычислено, %: C 64.12; H 4.17; Sn 20.44.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3330 ср, 3136 сл, 3065 ср, 3052 сл, 3005 сл, 2952 сл, 2924 с, 2853 с, 2725 сл, 2646 сл, 2595 сл, 2350 сл, 2144 сл, 2094 сл, 1981 сл, 1959 сл, 1883 сл, 1823 сл, 1766 сл, 1713 сл, 1628 с, 1601 сл, 1576 с, 1534 сл, 1479 с, 1451 сл, 1429 с, 1410 сл, 1332 с, 1313 сл, 1303 сл, 1280 ср, 1258 ср, 1236 сл, 1224 с, 1182 ср, 1158 сл, 1116 сл, 1021 с, 996 с, 971 с, 940 сл, 921 сл, 906 с, 872 сл, 857 с, 812 с, 790 сл, 758 ср, 695 с, 678 сл, 662 сл, 610 сл, 586 с, 511 с.

Синтез (2-бензилиденамино-3-нитрофенолято)трифенилолово(IV) (L^4)Sn^{IV}Ph₃ (IV). Раствор лиганда L^4H (1.24 ммоль, 0.30 г) в ТГФ (15 мл) приливали к раствору Ph_3SnBr (1.24 ммоль, 0.53 г) в том же растворителе (20 мл). К реакционной смеси добавляли триэтиламин (1.24 ммоль, 0.17 мл) и перемешивали при 40°C в течение 2 ч. Образовавшийся осадок $[Et_3NH]Br$ удаляли фильтрованием. ТГФ заменили на смесь гексан–эфир (20 мл) и после выдерживания раствора при –18°C в течение 12 ч появился смолянистый осадок бордового цвета, его снова растворяли в ТГФ. Нерастворившийся мелкокристаллический порошок IV оранжевого цвета отфильтровывали, сушили в вакууме. Выход 0.053 г (7%).

Найдено, %: C 63.09; H 4.16; Sn 19.89.
Для $C_{31}H_{24}N_2O_3Sn$
вычислено, %: C 62.97; H 4.09; Sn 20.08.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3067 сл, 3044 сл, 2953 сл, 2924 с, 2854 ср, 2726 сл, 1954 сл, 1920 сл, 1890 сл, 1819 сл, 1608 ср, 1575 ср, 1497 ср, 1479 ср, 1429 ср, 1353 сл, 1334 сл, 1298 с, 1191 сл, 1169 ср, 1125 сл, 1089 сл, 1076 ср, 1022 сл, 996 ср, 948 сл, 922 сл, 902 ср, 878 ср, 857 ср, 838 ср, 759 сл, 750 сл, 696 с, 674 ср, 659 сл, 646 сл, 617 сл, 569 сл, 539 сл, 499 ср.

ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м.д.): 7.38 (д.д., 2H, C₆H₃), 7.67 (д., 1H, C₆H₃), 7.30–8.01 (м., 20H, аром., SnPh₃, Ph), 8.83 (с., 1H, –HC=N–).

Синтез (2-бензилиденамино-4-нитрофенолято)трифенилолово(IV) (L^5)Sn^{IV}Ph₃ (V). Раствор лиганда L^5H (0.21 ммоль, 0.050 г) в ТГФ (15 мл) приливали к раствору Ph_3SnBr (0.21 ммоль, 0.90 г) в том же растворителе (20 мл). К реакционной сме-

си добавляли триэтиламин (0.21 ммоль, 0.03 мл) и перемешивали при 40°C в течение 2 ч. Образовавшийся осадок $[Et_3NH]Br$ удаляли фильтрованием. После упаривания растворителя, наблюдали образование смолянистого осадка. При растворении в пентане (20 мл) из смеси выпадал мелкокристаллический осадок V, который отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.053 г (4%).

Найдено, %: C 63.15; H 4.22; Sn 19.80.
Для $C_{31}H_{24}N_2O_3Sn$
вычислено, %: C 62.97; H 4.09; Sn 20.08.

ИК (ваз. масло; ν , cm^{-1}): 3346 сл, 3104 сл, 3065 сл, 3046 сл, 2952 сл, 2923 с, 2854 с, 1629 ср, 1579 с, 1512 с, 1479 сл, 1465 ср, 1430 сл, 1377 сл, 1349 с, 1273 с, 1154 сл, 1075 сл, 1023 сл, 997 сл, 981 сл, 948 сл, 893 сл, 873 сл, 828 сл, 802 сл, 791 сл, 761 сл, 746 ср, 730 ср, 697 ср, 685 сл, 650 сл, 631 сл, 590 сл, 545 сл, 493 сл, 472 сл.

ПСА соединений II и III проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (II) и Rigaku OD Xcalibur E (III). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [43], CrysAlis^{Pro} [44], SADABS [45] и SHELX [46]. Структуры решены с помощью алгоритма dual-space [47] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в II и III были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\text{изо}} = 1.2U(C)_{\text{экв}}$ ($U(H)_{\text{изо}} = 1.5U(C)_{\text{экв}}$ для метильных групп). Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

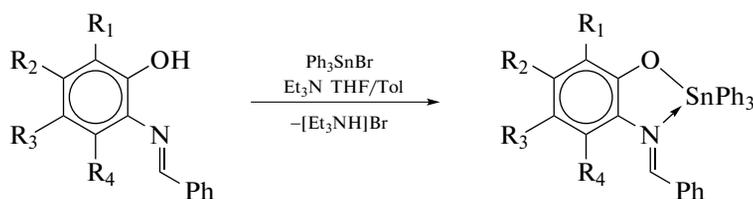
Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2131549 (I), 2131548 (II); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы олова(IV) I–V с фенолсодержащими основаниями Шиффа общей формулы (L^n)SnPh₃, где $n = 1–5$ (соответствует номеру лиганда), были получены по обменной реакции соответствующего *o*-иминофенола $L^1H–L^5H$ с бромидом трифенилолово в эквимолярном соотношении в растворе толуола или ТГФ в присутствии эквивалента триэтиламина (схема 2).

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

Параметр	Значение	
	II	III
Состав	C ₃₂ H ₂₇ NOSn	C ₃₁ H ₂₄ ClNOSn
<i>M</i>	560.23	580.65
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> , К	298	100
λ , Å	0.71073 (Mo)	0.71073 (Mo)
<i>a</i> , Å	9.0356(2)	8.9326(8)
<i>b</i> , Å	9.6545(3)	9.5885(8)
<i>c</i> , Å	16.3057(5)	15.8917(13)
α , град	72.928(3)	73.198(2)
β , град	84.124(2)	82.224(2)
γ , град	85.335(2)	85.600(2)
<i>V</i> , Å ³	1350.63(7)	1290.02(19)
<i>Z</i>	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1.378	1.495
μ , мм ⁻¹	0.969	1.118
<i>F</i> (000)	568	584
Размеры кристалла, мм	0.28 × 0.21 × 0.18	0.33 × 0.17 × 0.12
Область сканирования θ , град	3.08–28.70	2.53–30.11
Количество измеренных/ независимых отражений	31 183/6959	18 289/7568
<i>R</i> _{int}	0.0322	0.0335
Количество независимых отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5979	6611
Число уточняемых параметров/ограничений	317/0	316/0
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²))	<i>R</i> ₁ = 0.0309, <i>wR</i> ₂ = 0.0715	<i>R</i> ₁ = 0.0368, <i>wR</i> ₂ = 0.0777
<i>R</i> (по всем данным)	<i>R</i> ₁ = 0.0401, <i>wR</i> ₂ = 0.0752	<i>R</i> ₁ = 0.0466, <i>wR</i> ₂ = 0.0808
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.040	1.057
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.65/–0.33	2.10/–1.34



L¹H: R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H

L²H: R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = CH₃

L³H: R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = Cl

L⁴H: R₁ = R₂ = R₃ = H, R₄ = NO₂

L⁵H: R₁ = R₂ = R₄ = H, R₃ = NO₂

(L¹)SnPh₃ (I)

(L²)SnPh₃ (II)

(L³)SnPh₃ (III)

(L⁴)SnPh₃ (IV)

(L⁵)SnPh₃ (V)

Схема 2.

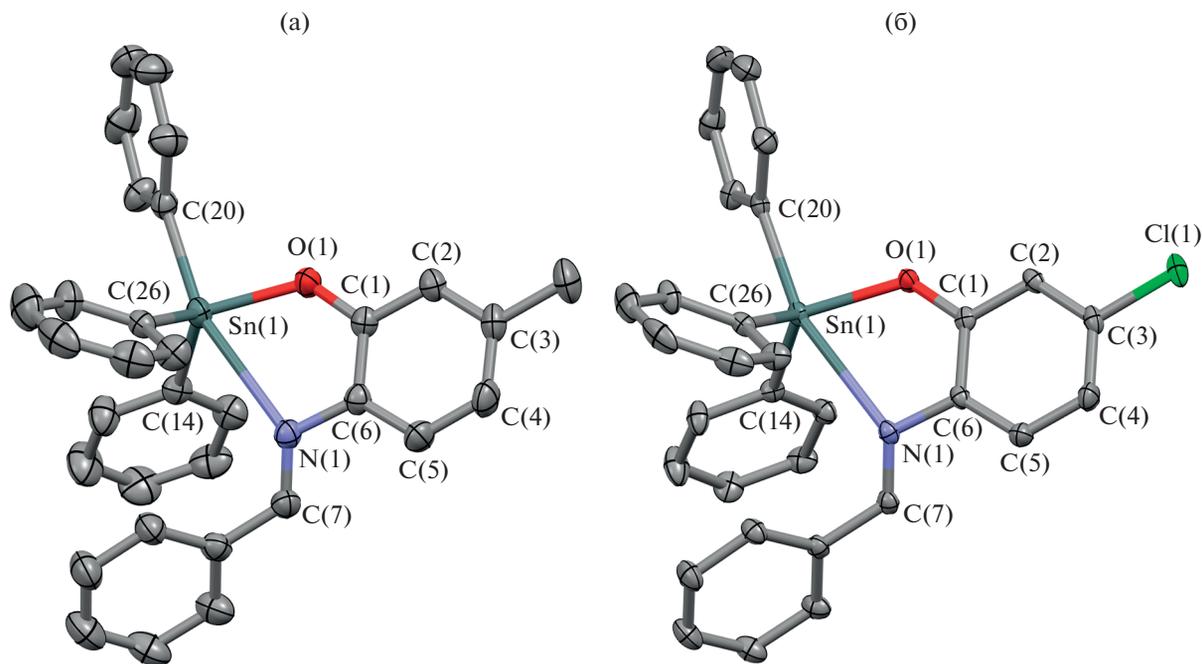


Рис. 1. Молекулярное строение II (а) и III (б). Атомы водорода не показаны.

Комплексы I–V в твердом виде представляют собой мелкокристаллические порошки желтого или оранжевого цвета. Их растворы имеют темно-желтую (I–III) или оранжево-красную (IV, V) окраску. Соединения IV и V, в отличие от I–III, нерастворимы в толуоле, диэтиловом эфире, ацетонитриле, гексане. Полученные комплексы достаточно устойчивы в твердом виде к действию кислорода и влаги воздуха.

Соединения I–V исследовали методами ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии, молекулярное строение II и III в кристаллическом виде установлено с помощью метода РСА.

ИК-спектры фенолятных комплексов олова(IV) содержат набор характерных полос, отвечающих валентным колебаниям одинарных C–O связей фенольного фрагмента в области $1280\text{--}1220\text{ см}^{-1}$. Подобно исходным *o*-иминофенолятным лигандам валентные колебания связи $\text{C}=\text{N}$ проявляются в виде полос средней и сильной интенсивности при $1640\text{--}1570\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР ^1H комплексов содержат сигналы от протонов групп (ароматические, фенильные, иминная группа), входящих в состав комплексов. Протоны иминной группы в комплексах проявляются в спектрах ЯМР ^1H в виде интенсивных синглетов при химических сдвигах, находящихся в диапазоне $8.4\text{--}8.8$ м.д. В спектрах ЯМР ^{119}Sn комплексов I, II наблюдаются сигналы при -127.4 и -132.45 м.д. соответственно. Из литературных данных известно, что для четырехкоординационных комплексов олова(IV) характерен хи-

мический сдвиг в интервале от -40 до -120 м.д., а для пятикоординационных от -180 до -260 м.д. Исходя из данных спектроскопии ЯМР, полученные соединения в растворе хлороформа можно отнести скорее к четырехкоординационным комплексам, что означает лишь слабую координацию иминогруппы на центральный атом олова. Эти наблюдения подтверждаются данными РСА.

Молекулярное строение комплексов $(5\text{-Me(L)O)SnPh}_3$ (II) и $(5\text{-Cl(L)O)SnPh}_3$ (III) в кристаллическом состоянии установлено с помощью РСА. Избранные длины связей и углы приведены в табл. 2. Молекулярное и кристаллическое строение комплексов близко (рис. 1, 2).

Центральный атом олова Sn(1) в II и III находится в искаженном тригонально-бипирамидальном лигандном окружении. Основание пирамиды образовано атомами углерода C(26), C(14) двух фенильных групп и атомом кислорода O(1) *o*-иминофенолятного лиганда, в то время как атом углерода C(20) третьей фенильной группы и атом азота N(1) хелатирующего лиганда располагаются в апикальных положениях. Расстояния C–C ароматического кольца C(1–6) в *o*-иминофенолятном лиганде ($1.375(4)\text{--}1.401(3)$ Å, средн. 1.389 Å в II; $1.378(3)\text{--}1.405(3)$ Å, средн. 1.393 Å в III) близки к таковым в *o*-иминофенолятных комплексах олова [38–40]. Длины связей C(1)–O(1), C(6)–N(1) ($1.347(2)$ и $1.403(3)$ Å в II; $1.338(3)$ и $1.415(3)$ Å в III соответственно) находятся в интервале для длин связей, характерном для одинарных C–O ($1.32\text{--}1.36$ Å) и C–N ($1.38\text{--}1.43$ Å) связей [48–57].

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в (L²)SnPh₃ (II) и (L³)SnPh₃ (III) согласно данным PCA

Связь	II	III
	d, Å	
Sn(1)–O(1)	2.0112(15)	2.0298(16)
Sn(1)–N(1)	2.781(2)	2.727(2)
Sn(1)–C(14)	2.122(2)	2.126(2)
Sn(1)–C(26)	2.127(2)	2.129(2)
Sn(1)–C(20)	2.155(2)	2.147(2)
O(1)–C(1)	1.347(2)	1.338(3)
N(1)–C(7)	1.277(3)	1.283(3)
N(1)–C(6)	1.403(3)	1.415(3)
C(1)–C(2)	1.396(3)	1.402(3)
C(1)–C(6)	1.398(3)	1.405(3)
C(2)–C(3)	1.385(3)	1.378(3)
C(3)–C(4)	1.378(4)	1.388(4)
C(4)–C(5)	1.375(4)	1.388(3)
C(5)–C(6)	1.401(3)	1.396(3)
C(7)–C(8)	1.466(3)	1.469(3)
Угол	ω, град	
O(1)Sn(1)C(14)	114.65(8)	115.49(8)
O(1)Sn(1)C(26)	113.53(7)	114.09(8)
C(14)Sn(1)C(26)	120.42(8)	120.55(9)
O(1)Sn(1)C(20)	94.32(7)	93.65(8)
C(14)Sn(1)C(20)	104.36(8)	104.11(9)
C(26)Sn(1)C(20)	104.80(8)	103.37(9)
C(20)Sn(1)N(1)	162.17(8)	162.36(9)
O(1)Sn(1)N(1)	68.31(8)	69.00(9)

Связь Sn(1)–O(1) (2.0301(16) Å) несколько меньше, чем сумма ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Sn}) = 1.47 \text{ Å}$, $r_{\text{ков}}(\text{O}) = 0.73 \text{ Å}$ [58]), но соответствует таким связям в подобных *o*-иминофенолятных комплексах олова [38–40]. С другой стороны, расстояния Sn(1)–N(1) (2.781(2) Å в II и 2.727(2) Å в III) превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Sn}) = 1.47 \text{ Å}$, $r_{\text{ков}}(\text{N}) = 0.74 \text{ Å}$ [58]), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($r_{\text{в}}(\text{Sn}) = 2.25 \text{ Å}$, $r_{\text{в}}(\text{N}) = 1.6 \text{ Å}$ [59]). При этом расстояния Sn(1)–N(1) в II и III значительно больше соответствующих расстояний в ряде других *бис*-*o*-иминофенолятных производных олова (2.1–2.3 Å

[38–40]), что свидетельствует о более слабом характере донорно-акцепторной связи Sn(1)–N(1) в II и III по сравнению с ранее описанными *o*-иминофенолятными комплексами олова(II,IV). Эти данные подтверждают наблюдения, сделанные на основании спектров ЯМР ¹¹⁹Sn для растворов комплексов I и II.

В кристаллах молекулы комплексов упакованы изолированно таким образом, что образуют пары (рис. 2), в которых фрагменты SnPh₃ направлены друг к другу. При этом наименьшие расстояния между атомами углеродов фенильных колец соседних фрагментов SnPh₃ в данных парах составляют 4.06(1) Å для II и 3.84(1) Å для III, что

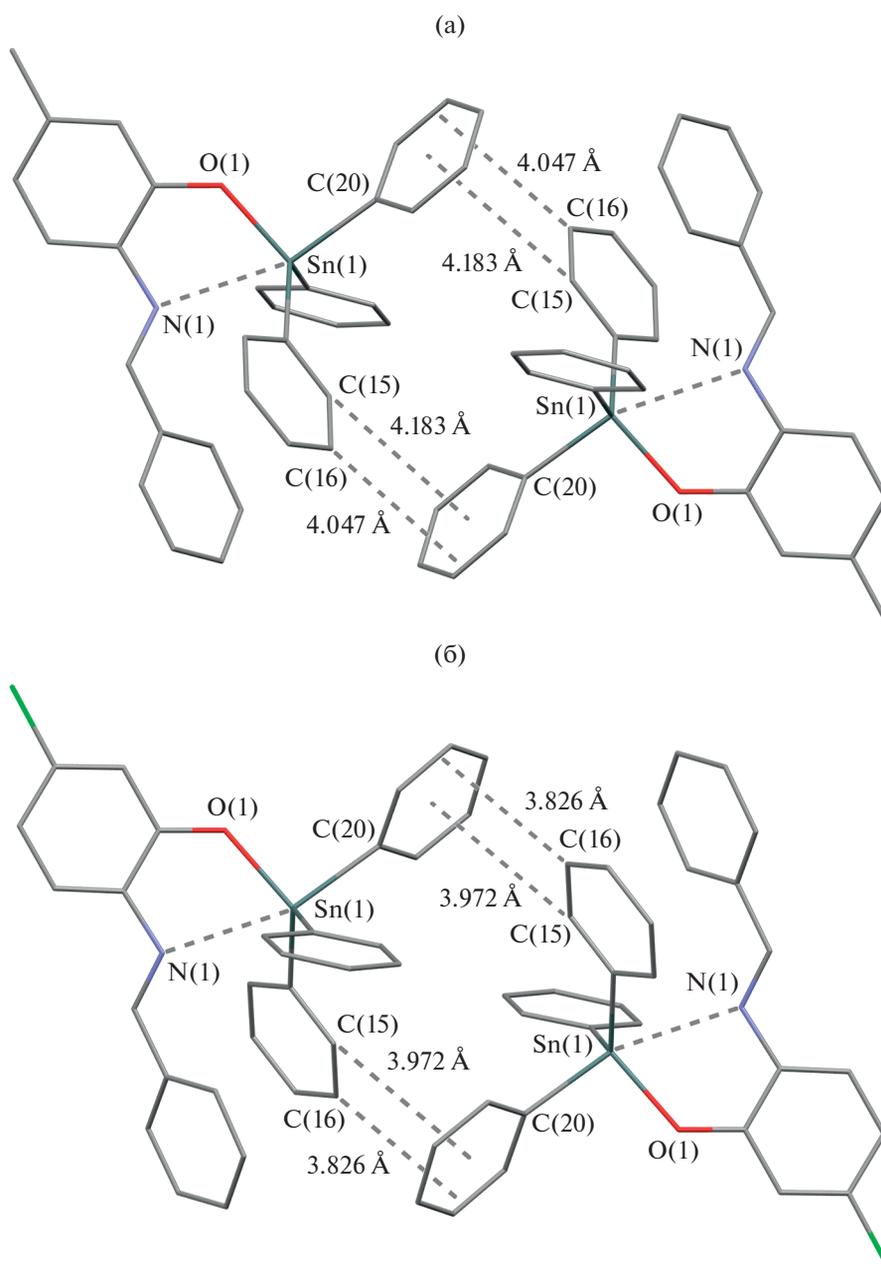


Рис. 2. Образование пар молекул в кристаллах II (а) и III (б). Атомы водорода не показаны.

больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода ($r_{\text{в}}(\text{C}) = 1.7 \text{ \AA}$ [59]).

Таким образом, получен ряд комплексов трифенилолова(IV) с бидентатными *o*-иминофенолятными лигандами, молекулярное строение двух комплексов (2-бензилиденамино-5-метилфенолята трифенилолова(IV) и 2-бензилиденамино-5-хлорфенолята трифенилолова(IV)) в кристаллическом виде установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным

оборудованием” (Уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00208 а) и в рамках государственного задания ИМХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pervaiz M., Sadiq S., Sadiq A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 447. 214128.
2. *Catalano A., Sinicropi M.S., Iacopetta D. et al.* // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 6027.
3. *Hazra S., Mohanta S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 395. P. 1.
4. *Al Zoubi W., Ko Y.G.* // *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 822. P. 173.
5. *Hanif M., Chohan Z.H.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2013. V. 104. P. 468.
6. *Singh B.K., Rajour H.K., Prakash A.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2012. V. 94. P. 143.
7. *More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K.* // *Mater. Today Chem.* 2019. V. 14. 100195.
8. *Tadele K.T., Tsega T.W.* // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2019. V. 19. P. 1786.
9. *Liu X., Manzur C., Novoa N. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 357. P. 144.
10. *Malik M.A., Dar O.A., Gull P. et al.* // *Med. Chem. Commun.* 2018. V. 9. P. 409.
11. *Hameed A., al-Rashida M., Uroos M. et al.* // *Expert. Opin. Ther. Pat.* 2017. V. 27. P. 63.
12. *Al Zoubi W., Al-Hamdani A.A.S., Kaseem M.* // *Appl. Organometal. Chem.* 2016. V. 30. P. 810.
13. *Abu-Dief A.M., Mohamed I.M.A.* // *Beni-Suef Univ. J. Appl. Sci.* 2015. V. 4. № 2. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.05.004>
14. *Sobha S., Mahalakshmi R., Raman N.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2012. V. 92. P. 175.
15. *Butler P.W.V., Ward J.S.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2019. V. 645. P. 694.
16. *Basu Baul T.S., Kehie P., Duthie A., Höpfl H.* // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 838. P. 24.
17. *Hamid M.H.S.A., Said A.N.A.H., Mirza A.H et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 453. P. 742.
18. *Manju M.N., Kumar D.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. P. 343.
<https://doi.org/10.1134/S1070328414050091>
19. *Dubey R.K., Singh A.P., Dwivedi N.* // *Main Group Metal Chem.* 2011. V. 34. P. 77.
20. *Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 14586.
21. *Enríquez-Cabrera A., Vega-Peñaloza A., Álvarez-Venicio V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 855. P. 51.
22. *Muñoz-Flores B.M., Santillán R., Farfán N. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 769. P. 64.
23. *García-López M.C., Muñoz-Flores B.M., Jiménez-Pérez V.M. et al.* // *Dyes Pigm.* 2014. V. 106. P. 188.
24. *Yusof E.N. Md, Latif M.A.M., Tahir M.I.M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1205. 127635.
25. *Devi J., Yadav J., Singh N.* // *Res. Chem. Intermed.* 2019. V. 45. P. 3943.
26. *Lee S.M., Sim K.S., Lo K.M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 429. P. 195.
27. *Prasad K.S., Kumar L.S., Chandan S. et al.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2011. V. 81. P. 276.
28. *Nath M., Saini P.K.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 7077.
29. *Celebier M., Sahin E., Ancin N. et al.* // *Appl. Organometal. Chem.* 2007. V. 21. P. 913.
30. *Beltrán H.I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 1070.
31. *Galván-Hidalgo J.M., Chans G.M., Ramírez-Apan T. et al.* // *Appl. Organometal. Chem.* 2017. V. 31. P. 1.
32. *Galván-Hidalgo J.M., Ramírez-Apan T., Nieto-Camacho A. et al.* // *J. Organomet. chem.* 2017. V. 848. P. 332.
33. *Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. V. 325. P. 103.
34. *Tan Y.-X., Zhang Zh.-J., Liu Y. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1149. P. 874.
35. *Teo S.-B., Teo H.-Sh., Chang S.-T. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2000. V. 49. P. 269.
36. *Ramírez-Jiménez A., Gómez E., Hernández S.* // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. P. 2965.
37. *Rasmussen K.G., Hazell R.G., Jørgensen K.A.* // *Chem. Commun.* 1997. P. 1103.
38. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddelsky A.I. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 16. P. 94.
39. *Барышникова С.В., Беллан Е.В., Поддельский А.И. и др.* // *Докл. РАН.* 2017. Т. 474. № 1. С. 46 (*Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddelskii A.I.* // *Dokl. Chem.* 2017. V. 474. № 1. P. 101).
40. *Baryshnikova S.V., Poddelsky A.I., Bellan E.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6774.
41. *Гордон А., Форт П.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. С. 437.
42. *Райхардт К.* *Растворители и эффекты среды в органической химии.* М.: Мир, 1991. 763 с.
43. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
44. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis^{Pro} software system. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
45. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G., Stalke D.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 3.
46. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
47. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
48. *Baryshnikova S.V., Poddelsky A.I., Cherkasov A.V., Smolyaninov I.V.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 495. 118963.
49. *Протасенко Н.А., Барышникова С.В., Астафьева Т.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47. № 6. С. 381. (*Protasenko N.A., Baryshnikova S.V., Astafeva T.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 6. P. 417).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421060038>

50. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 33. P. 5230.
51. *Novoa N., Roisnel T., Hamon P. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18019.
52. *Perez S., Lopez C., Caubet A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2402.
53. *Wölfle H., Kopacka H., Wurst K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 1197.
54. *Poddel'sky A.I., Baranov E.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2013. V. 733. P. 44.
55. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 789–790. P. 8.
56. *Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 824. P. 1.
57. *Briel O., Fehn A., Polborn K., Beck W.* // Polyhedron. 1998. V. 18. P. 225.
58. *Бацанов С.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (*Batsanov S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).
59. *Бацанов С.С.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031 (*Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 871).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МАЛОНАТОВ ЖЕЛЕЗА(III) С КАТИОНАМИ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2022 г. Д. О. Блинов¹, Е. Н. Зорина-Тихонова¹, *, Ю. К. Воронина¹,
М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко^{1, 2}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Получены новые координационные соединения железа(III) с дианионами малоновой кислоты (H₂Mal) и катионами рубидия [Rb₃Fe(Mal)₃(H₂O)]_n (I) и цезия [Cs₃Fe(Mal)₃(H₂O)]_n (II). По данным РСА (CCDC № 2125054 (I); 2125055 (II)) соединения в кристалле представляют собой изоструктурные 3D-координационные полимеры, в которых повторяющейся структурной единицей является тетраэдерный блок [M₃¹Fe(Mal)₃(H₂O)] (M¹ = Rb (I) или Cs (II)), состоящий из центрального трисхелатного фрагмента {Fe(Mal)₃}³⁻, связанного малонатными мостиками с ионами Rb или Cs.

Ключевые слова: координационные полимеры, железо(III), дикарбоновые кислоты, малоновая кислота, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22080011

Карбоксилатные координационные соединения железа(III) представляют большой интерес для исследователей благодаря разнообразным и подчас нетривиальным свойствам этих объектов. Так, широко исследуются их магнитные характеристики, каталитическая активность и биологические свойства [1–5]. Многие из известных соединений этого типа, например, с ионами Li–Fe, Fe–Mn, Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Zn и др., перспективны для направленного получения сложных оксидов и зачастую могут выступать в качестве прекурсоров для их получения, в том числе в виде наночастиц, пригодных для создания магнитных или катодных материалов [6–9].

Однако важным шагом в развитии этой области химии соединений железа(III) по-прежнему остается понимание возможностей известных способов сборки полиядерных гетерометаллических комплексов с разными по своей электронной природе ионами металлов и установление их строения. Ведь именно в этом случае полученная информация позволяет определять пути направленного трансформирования таких сложных архитектур в сложные оксиды с определенным расположением ионов в твердой фазе (кристаллах, пленках, покрытиях и т.п.), что, как правило, и

определяет свойства конечного материала [10, 11]. В такой ситуации можно воспользоваться известными в химии методологиями, позволяющими достаточно направленно управлять сборкой полиядерных и полимерных соединений. Использование полидентатных лигандов, таких как дикарбоновые кислоты, при синтезе гетерометаллических 3d–s-соединений позволяет получать полимерные системы различной размерности, в том числе пористые координационные полимеры, интересные с точки зрения сорбции и разделения газов, гетерогенных катализаторов или сенсоров [12–14]. Известно, что соединения переходных металлов с анионами малоновой кислоты и атомами s-металлов имеют полимерное строение [15, 16]. Малонат-дианионы в соединениях с двухвалентными металлами формируют бисхелатный фрагмент [7, 17], а в соединениях с железом(III) – трисхелатные [18, 19]. В некоторых случаях эта тенденция сохраняется при переходе к замещенным аналогам малоновой кислоты [20–29]. Для хрома(III) также описано образование трисхелатных фрагментов с анионами замещенных малоновых кислот [30]. Малонаты и их замещенные аналоги могут координироваться к атомам металла как с образованием шестичлен-

ных хелатных циклов, так и проявлять исключительно мостиковую функцию не только в случае гетерометаллических, но и гомометаллических соединений [31–33], что во многом связано с природой металлоцентра. Образование бисхелатных фрагментов может наблюдаться не только в случае дикарбоновых кислот, но также и ароматических монокарбоновых, имеющих донорный заместитель в *орто*-положении относительно карбоксильной группы. Например, анионы дииодосалициловой кислоты с атомами меди(II) образуют бисхелатный фрагмент [34], а с атомами цинка(II) наблюдается монодентатный тип координации аниона [35, 36].

Однако среди большого числа координационных соединений *3d*-металлов с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов известно лишь несколько соединений железа(III) [7, 18, 19, 37]. Гетерометаллические комплексы *d*-металлов с ионами рубидия и цезия описаны единичными примерами, включающими малонаты меди(II) с ионами рубидия или цезия [38], а также два диметилмалоната кобальта(II) с ионами цезия [20].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и катионами рубидия и цезия – $[M_3Fe(Mal)_3(H_2O)]_n$ ($M = Rb$ (I) или Cs (II)), исследованию их строения, а также выполнен анализ влияния ионов щелочного металла на молекулярное и кристаллическое строение новых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все процедуры, связанные с синтезом соединений, проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды и следующих коммерчески доступных реактивов: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч., Реахим), малоновая кислота (H_2Mal , 99%, Fluka), Rb_2CO_3 (99.9%, Ланхит), Cs_2CO_3 (99.9%, Ланхит).

Инфракрасные спектры полученных соединений регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Спесас) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} .

Синтез $[Rb_3Fe(Mal)_3(H_2O)]_n$ (I). Малоновую кислоту (1.5 ммоль, 0.1561 г) растворяли в 10 мл H_2O , добавляли Rb_2CO_3 (1.5 ммоль, 0.3464 г), затем раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.5 ммоль, 0.1351 г) в 10 мл H_2O . Полученный раствор светло-зеленого цвета перемешивали 30 мин, фильтровали и оставляли медленно испаряться на воздухе. Через 10 дней образовывались зеленые кристаллы, пригодные для РСА.

ИК-спектр (НПВО, ν , cm^{-1}): 3395 сл, 1602 ср, 1518 сл, 1506 сл, 1478 сл, 1360 ср, 1303 ср, 1202 сл, 959 сл, 926 ср, 800 сл, 717 ср, 636 сл, 540 сл, 444 сл.

Синтез $[Cs_3Fe(Mal)_3(H_2O)]_n$ (II) проводили по методике, аналогичной для I за исключением использования Cs_2CO_3 (1.5 ммоль, 0.4887 г) вместо Rb_2CO_3 .

ИК-спектр (НПВО, ν , cm^{-1}): 3398 сл, 1595 с, 1356 с, 1303 ср, 1200 ср, 958 ср, 924 ср, 797 сл, 713 с, 636 сл, 604 сл, 536 ср, 458 ср, 438 ср.

РСА монокристаллов I и II проведен при использовании дифрактометра Bruker D8 Venture (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ - и ω -сканирование). Для I и II введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [39]. Структуры решены прямым методом и уточнены МНК сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически. Все расчеты проведены с помощью программы OLEX2 [40]. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Координаты атомов и полные кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2125054 (I); 2125055 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, малоновой кислоты и карбоната рубидия или цезия образуются изоструктурные координационные соединения $[M_3^I Fe(Mal)_3(H_2O)]_n$ ($M^I = Rb$ (I) или Cs (II)), которые кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа *Pbcm*. Для полученных образцов проведен рентгенофазовый анализ (РФА), показавший присутствие кристаллической примеси и аморфной фазы, которые не удалось идентифицировать.

В кристаллах соединения I и II представляют собой трехмерные координационные полимеры, в которых на один атом железа(III) приходится три атома щелочного металла, три дианиона малоновой кислоты и одна молекула воды. Атом железа(III) находится в октаэдрическом окружении, сформированном атомами кислорода трех малонат-анионов с образованием трисхелатного фрагмента (рис. 1а). Расстояния $Fe-O$ при этом составляют 1.981(5)–2.022(5) и 1.980(2)–2.031(2) Å в I и II соответственно. Два атома щелочных металлов координируют по 8 и один – 11 атомов кислорода, в том числе от молекулы воды. Диапазоны расстояний $Rb-O(O_2CR)$ и $Rb-O(H_2O)$ составляют 2.930(5)–3.287(5) и 3.188(8)–3.239(8) Å, диапазоны расстояний $Cs-O(O_2CR)$ и $Cs-O(H_2O)$ –

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_9H_8O_{13}FeRb_3$	$C_9H_8O_{13}FeCs_3$
<i>M</i>	636.41	778.73
Сингония	Орторомбическая	
Пр. группа	<i>Pbcm</i>	
<i>T</i> , К	100	293
<i>a</i> , Å	14.2362(12)	14.4218(8)
<i>b</i> , Å	7.9061(6)	8.1305(5)
<i>c</i> , Å	14.2841(11)	15.0429(8)
<i>V</i> , Å ³	1607.7(2)	1763.88(17)
<i>Z</i>	4	4
μ , мм ⁻¹	10.03	7.02
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.12 × 0.1	0.13 × 0.12 × 0.09
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.097, 0.381	0.208, 0.381
Число измеренных рефлексов	11 527	17 151
Число независимых рефлексов	1651	2432
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1538	2240
<i>R</i> _{int}	0.086	0.032
(sin θ/λ) _{max} , Å ⁻¹	0.617	0.682
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))	0.052	0.022
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.135	0.053
<i>S</i>	1.14	1.14
Число уточняемых параметров	125	130
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	2.45/−1.10	0.82/−0.75

3.089(3)–3.439(2) и 3.294(4)–3.319(4) Å соответственно. Атомы кислорода молекул воды координированы тремя атомами щелочных металлов и дополнительно связаны водородными связями с атомами кислорода дианионов кислоты (расстояние O...O составляет 2.828(6) Å в I и 2.911(3) Å в II). В соединении присутствует два типа малонат-анионов, которые проявляют k²⁻, μ₇-тип координации (дианион O(1)/C(1)/C(2)/C(3)/O(3)) и k²⁻, μ₉-тип (дианион O(5)/C(4)/C(5)/C(4)/O(5)) (рис. 16).

Атомы каждого типа металлов формируют параллельные слои (рис. 2). Расстояния между ионами металлов в слоях: Rb...Rb 3.8432, Cs...Cs 3.989, Fe...Fe 7.070 (I) и 7.132 Å (II). Расстояние между плоскостями составляет 3.571 Å в I и 3.761 Å в II. Плотность кристаллов велика – коэффициент

упаковки составляет 88.6 в комплексе с рубидием и 87.8 в комплексе с цезием.

Как показал анализ КБСД, на сегодняшний день описано три трисмалонатных комплекса железа(III), из них один имеет молекулярное строение (в составе соли [Co(NH₃)₆][Fe(Mal)₃] [18]), а два – структуру координационных гетерометаллических полимеров с натрием {Na₆[Fe(Mal)₃]₂ · 8H₂O}_n и натрием и барием {NaBa[Fe(Mal)₃] · 3H₂O}_n [19]. Интересно отметить, что фрагменты {Fe(Mal)₃}³⁻ во всех случаях имеют одинаковое строение, при котором полиэдр железа представляет собой практически идеальный октаэдр, а расстояния Fe–O составляют 1.957–2.030 Å. Строение гетерометаллических комплексов, описанных в [19], различно. Так, в полимерном комплексе железа(III) с натрием и барием на один атом железа(III) при-

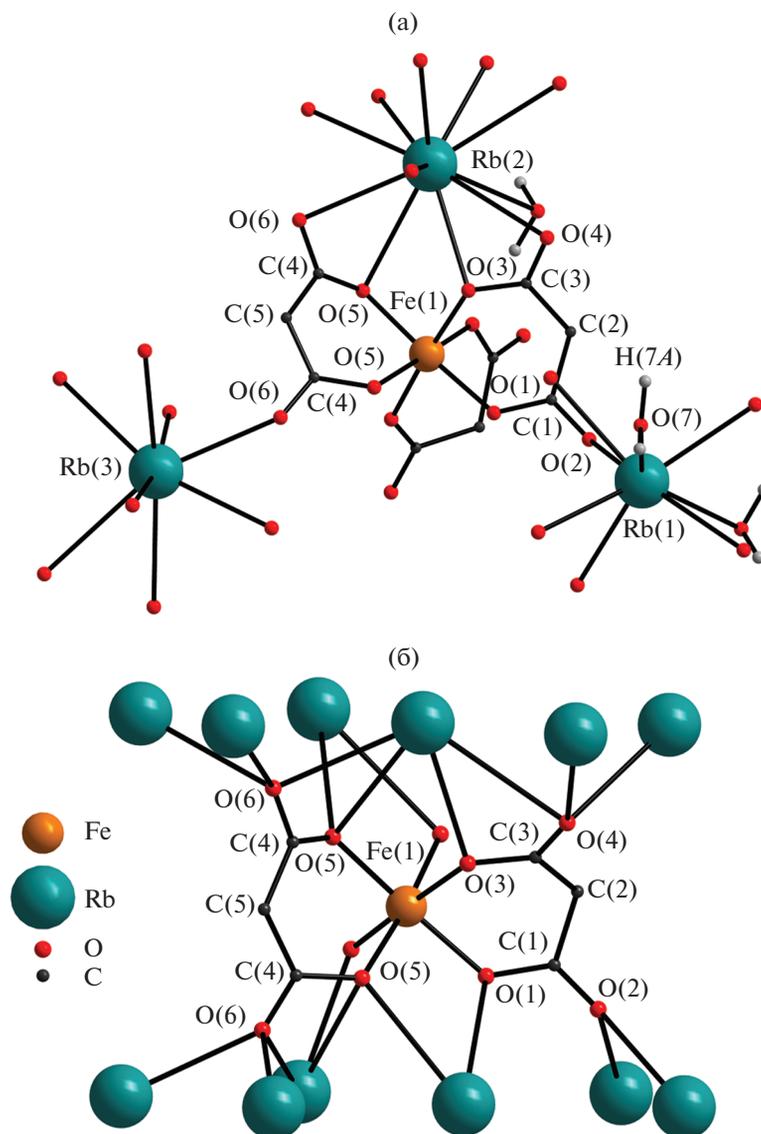


Рис. 1. Фрагмент соединения Ia, два структурно-независимых аниона Ib (атомы водорода показаны только для молекул воды).

ходится по одному атому натрия и бария, три малонатных лиганда и три молекулы воды. В гетерометаллическом полимере железа(III)-натрия соотношение железа и натрия ($\text{Fe} : \text{Na} = 1 : 3$), как и в полученных соединениях I и II, однако комплекс с ионами натрия содержит в своем составе восемь молекул воды, в то время как в I и II содержится одна молекула воды, координированная к одному из атомов щелочного металла, что несколько изменяет геометрию полимера и усложняет систему водородных связей, однако не оказывает значимого влияния на трехмерное строение полимера – аналогично изученным нами гетерометаллическим комплексам. Однако, в отличие от I и II, слои атомов металлов в комплексе железа(III)-натрия не плоские, а слегка гофрированные, что

затрудняет оценку расстояния между ними. Анализ трехмерного строения координационного полимера железа(III)-натрия-бария показал, что в кристалле этого соединения также можно выделить слои металлов, однако один из них гетерометаллический – образован ионами железа и натрия, а другой – гомометаллический, образован ионами бария.

В результате проведенной работы были получены координационные соединения железа(III) с анионами малоновой кислоты и катионами рубидия и цезия. Показано, что радиус катиона (1.66 \AA для Rb^+ , 1.88 \AA для Cs^+) не влияет на строение продуктов. В обоих соединениях наблюдаются слои из трисхелатных фрагментов железа(III),

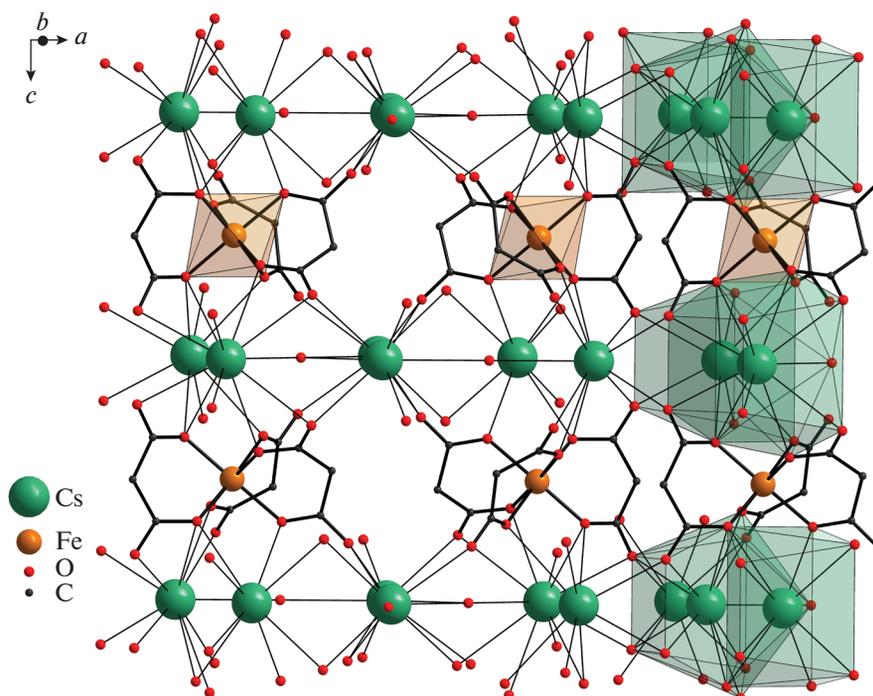


Рис. 2. Фрагмент соединения II (атомы водорода не показаны).

связанные атомами щелочных металлов в 3D-полимерную структуру.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raptopoulou C.P., Sanakis Y., Boudalis A.K. et al. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 5. P. 711.
2. Raptopoulou C.P., Boudalis A.K., Sanakis Y. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 5. P. 2317.
3. Trettenhahn G., Nagl M., Neuwirth N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 2794.
4. Chen G., Leng X., Luo J. et al. // Molecules. 2019. V. 24. № 7. P. 1211.
5. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 38. P. 11837.
6. Луценко И.А., Кускин М.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. № 3. С. 449 (Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 3. P. 449).
7. De Muro I.G., Insausti M., Lezama L. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. V. 1999. № 6. P. 935.
8. Yu W.W., Falkner J.C., Yavuz C.T., Colvin V.L. // Chem. Commun. 2004. P. 2306.
9. Dippong Th., Levei E.A., Borodi Gh. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 119. P. 1001.
10. Patra A.K., Dutta A., Bhaumik A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 9. P. 5022.
11. Pahalagedara M.N., Pahalagedara L.R., Kuo Ch.-H. et al. // Langmuir. 2014. V. 30. № 27. P. 8228.
12. Dybisev D.N., Sapianik A.A., Fedin V.P. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 321.
13. Sapianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
14. Sapianik A.A., Barsukova M.O., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 2807.
15. Sy A., Barry A.H., Gaye M. et al. // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m601.
16. Ruiz-Pérez C., Hernández-Molina M., Sanchiz J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 298. № 2. P. 245.
17. Rodríguez-Martín Y., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al. // CrystEngComm. 2002. V. 4. № 107. P. 631.
18. Clegg W. // Acta Crystallogr. C. 1985. V. 41. P. 1164.
19. Calogero S., Stievano L., Diamandescu L. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 23. P. 3953.
20. Зорина-Тихонова Е.Н., Матюхина А.К., Александров Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 178 (Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K.,

- Aleksandrov G.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 179).
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020212>
21. *Pasán J, Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al.* // New J. Chem. 2003. V. 27. № 11. P. 1557.
 22. *Pérez-Yáñez S., Castillo O., Cepeda J. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 2009. № 26. P. 3889.
 23. *Zauzolkova N., Dobrokhotova Zh., Lermontov A. et al.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 379.
 24. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 47.
 25. *Dobrokhotova Zh.V., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 19. P. 3116.
 26. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 47. P. 5075.
 27. *Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al.* // ChemistrySelect. 2018. V. 3 № 48. P. 13765.
 28. *Kurganskii I.V., Bazhina E.S., Korlyukov A.A. et al.* // Molecules. 2019. V. 24. P. 4582.
 29. *Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Александров Е.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 3. С. 759 (*Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 3. P. 759).
 30. *Бажина Е.С., Шмелев М.А., Кискин М.А. и др.* // Ко-орд. химия. 2021. Т. 47. № 3. С. 159. (*Bazhina E.S., Shmelev M.A., Kiskin M.A., et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 3. P. 186).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421030015>
 31. *Déniz M., Hernández-Rodríguez I., Pasán J. et al.* // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 2766.
 32. *Stone B.S., Staples R.J., LaDuca R.L.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 446. P. 176.
 33. *Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 6. P. 643.
 34. *Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. P. 130942.
 35. *Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114895.
 36. *Бондаренко М.А., Новиков А.С., Адонин С.А.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 715 (*Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 814).
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060061>
 37. *Déniz M., Pasán J., Fabelo O. et al.* // New J. Chem. 2010. V. 34. № 11. P. 2515.
 38. *Delgado F.S., Ruiz-Pérez C., Sanchiz J., et al.* // CrystEngComm. 2006. V. 8. № 7. P. 507.
 39. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
 40. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

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

СОЛЬВАТОМОРФЫ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(II) С N,N'-ДИЗАМЕЩЕННЫМ 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ, ПРЕТЕРПЕВАЮЩЕГО В РАСТВОРЕ ТЕМПЕРАТУРНО- ИНДУЦИРОВАННЫЙ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД

© 2022 г. Е. К. Мельникова^{1, 2}, И. А. Никовский^{1, 3}, А. В. Полежаев^{1, 3}, Ю. В. Нелюбина^{1, 3, *}¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 19.01.2022 г.

При взаимодействии тридентатного лиганда 4-(2,6-бис(5-*трет*-бутил-1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин-4-ил)бензонитрила (L) с солью двухвалентного железа получен комплекс $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$, выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный при помощи элементного анализа, спектроскопии ЯМР и рентгеновской дифракции в виде двух кристаллических модификаций, различающихся природой сольватного растворителя (сольватоморфов I, II). По результатам рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2104367 (I), 2104368 (II)) ион железа(II) в них находится в разных спиновых состояниях и не претерпевает температурно-индуцированный спиновый переход, ранее наблюдавшийся у данного комплекса в растворе. Особенности супрамолекулярной организации двух сольватоморфов, препятствующие такому переходу, изучены с привлечением анализа поверхностей Хиршфельда.

Ключевые слова: бис(пиразолил)пиридины, комплексы железа, поверхности Хиршфельда, рентгеноструктурный анализ, спиновое состояние, сольватоморфы, температурно-индуцированный спиновый переход

DOI: 10.31857/S0132344X22080047

Разработка функциональных материалов, свойствами которых можно управлять на молекулярном уровне, является важным шагом на пути создания наноразмерных устройств [1]. Один из типов материалов образует комплексные соединения переходных металлов, способные переключать свое спиновое состояние под действием внешних возмущений [2], таких как изменение температуры и давления, приложение магнитного и электрического поля или даже присутствие различных аналитов [3]. Данная способность [4] чаще всего встречается у комплексов железа(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении азотсодержащих лигандов [5, 6], у которых переход происходит между низкоспиновым (НС) диамагнитным и высокоспиновым (ВС) парамагнитным состояниями. Сопутствующее этому изменению магнитных и других свойств [7, 8] позволяет использовать такие соединения в качестве переключаемых компонен-

тов различных устройств и материалов, включая оптические дисплеи [9], устройства памяти [10], молекулярные сенсоры [11–14], термометры [15, 16] и контрастные агенты [17] для медицинской диагностики.

Хотя явление спинового перехода известно давно [2], рациональный дизайн перечисленных выше материалов значительно осложняется не всегда предсказуемым влиянием кристаллической упаковки [18, 19], которое может приводить к появлению в кристаллическом образце резкого спинового перехода с гистерезисом [20, 21] или, наоборот, к его отсутствию [22, 23]. Одним из классов соединений, у которых изменение спинового состояния в растворе [24] и в твердом состоянии [25] наиболее изучено, являются комплексы железа(II) с бис(пиразол-1-ил)пиридинами [26, 27]. Их обширные исследования позволили выработать ряд рекомендаций по химической модифи-

кации лиганда для управления параметрами спинового перехода [24], которые не удалось до сих пор обнаружить для изомерных *бис*(пиразол-3-ил)пиридинов [28, 29]. Ключевое отличие двух типов лигандов – наличие во втором NH-групп, образующих водородные связи с противоионами или молекулами растворителя в растворе [30, 31]. Однако до недавнего времени [32] любой заместитель в первом положении *бис*(пиразол-3-ил)пиридина приводил к комплексам железа(II), стабилизированным исключительно в состоянии ВС [28]. Сочетание двух этих факторов ранее не позволяло управлять спиновым состоянием иона металла в соответствующих комплексах методами “молекулярного дизайна” [28].

Недавно мы синтезировали первые комплексы железа(II) с N,N'-дизамещенными *бис*(пиразол-3-ил)пиридинами, претерпевающими температурно-индуцированный спиновый переход путем подбора размеров *орто*-заместителей в N-фенильных группах лигандов данного типа [32]. Кроме того, введе-

ние *n*-цианофенильного заместителя в четвертое положение пиридинового кольца одного из них (схема 1) [33] позволило впервые сдвинуть температуру такого перехода в область комнатной температуры, необходимой для практических применений [34].

В настоящей работе синтезирован комплекс $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$, содержащий электронодонорные *трет*-бутильные группы в положении 5 пиразол-3-ильного кольца N,N'-дизамещенного лиганда L (схема 1) и по этой причине претерпевающий в растворе температурно-индуцированный спиновый переход в районе 210 К [33]. Комплекс существует в виде двух кристаллических модификаций (I, II), отличающихся как природой сольватного растворителя, т.е. являющихся сольватоморфами, так и спиновым состоянием иона железа(II), что однозначно установлено при помощи рентгеноструктурного анализа.

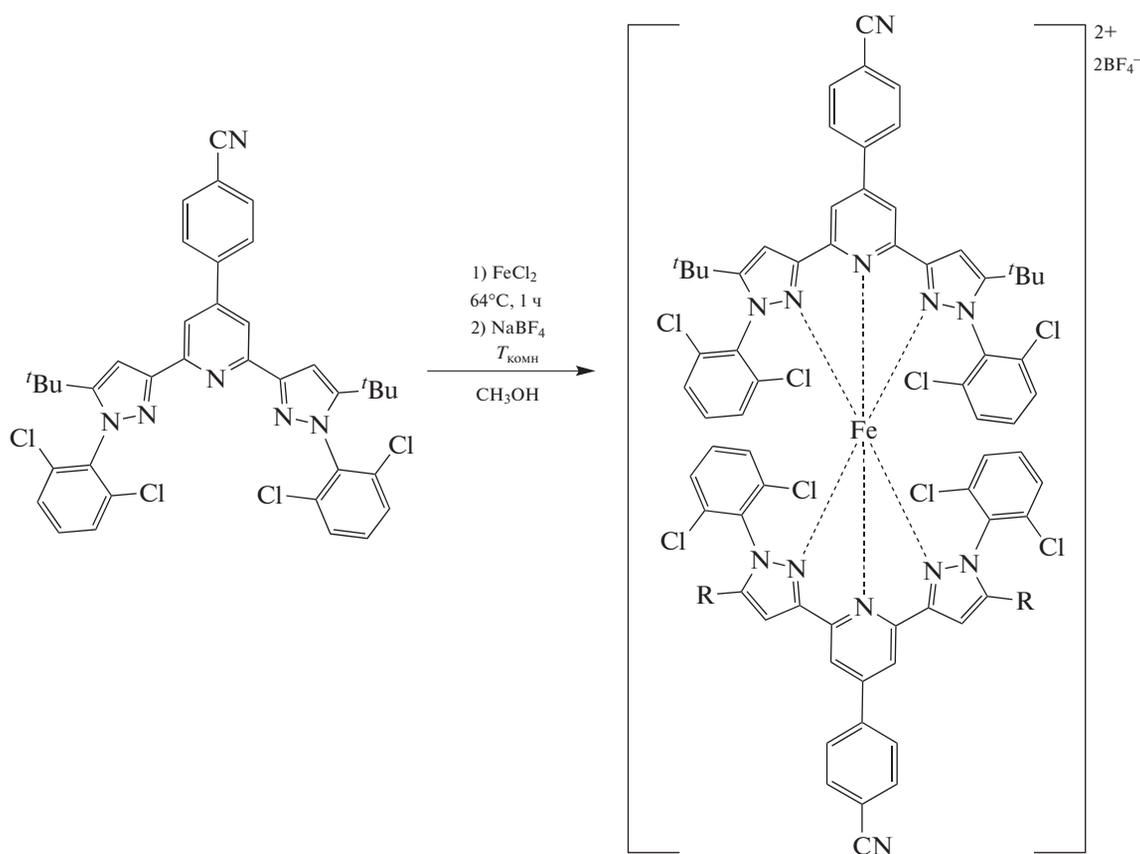


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда L и комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$, выполняли на воздухе

с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Хлорид железа(II) и NaBF_4 (Sigma-

Aldrich) использовали без дополнительной очистки. 2,6-Дихлорфенилгидразин синтезировали из коммерчески доступного 2,6-дихлоранилина с использованием стандартного протокола диазотирования с последующим восстановлением SnCl_2 [32]. Лиганд L и комплекс I получали по ранее описанной методике [33]. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo-Erba, модель 1106. Регистрацию спектров ЯМР ^1H проводили при комнатной температуре на спектрометре Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены в миллионных долях относительно остаточного сигнала растворителя.

Синтез диэтил 4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-дикарбоксилата. К раствору 4-цианобензальдегида (6.55 г, 50 ммоль) и этилпирувата (11.6 мл, 150 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавляли уксусную кислоту (2.86 мл, 50 ммоль) и пирролидин (1.64 мл, 20 ммоль) при комнатной температуре (25°C). При этой температуре смесь перемешивали в течение 30 ч, после чего к ней добавляли NH_4OAc (11.6 г, 150 ммоль) и уксусную кислоту (2.86 мл, 50 ммоль). Полученную смесь перемешивали при той же температуре в течение 24 ч. Затем смесь выливали в насыщенный водный раствор NaHCO_3 (5.0 мл) и экстрагировали этилацетатом. Органические слои объединяли, сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, концентрировали и очищали колоночной флэш-хроматографией (элюент – гексан : этилацетат (5 : 1)). Выход 4.2 г (26%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.): 1.48 (т., $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц, 6H, CH_3), 4.53 (к., $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц, 4H, CH_2), 7.87–7.83 (м., 4H, 2-PhCN + 3-PhCN), 8.49 (с., 2H, 3-Py).

Синтез 4-(2,6-бис(5-трет-бутил-1-(2,6-дихлорофенил)-1H-пирозол-3-ил)пиридин-4-ил)бензонитрила (L). Пинаколон (0.962 мл, 7.71 ммоль) добавляли к раствору трет-бутилата калия (1.04 г, 9.24 ммоль) и диэтил 4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-дикарбоксилата (1 г, 3.08 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Продукт диспергировали в воде (30 мл), а полученный раствор обрабатывали 1 М соляной кислотой до тех пор, пока он не становился кислым (pH 5). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Смесь 4-(2,6-бис(4,4-диметил-3-оксопентаноил)пиридин-4-ил)бензонитрила (0.863 г, 1.995 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0.742 г, 4.19 ммоль) растворяли в 20 мл уксусной кислоты с образованием оранжевой суспензии, которую затем нагревали при 70°C в течение 8 ч до образования светло-желтого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой, небольшим количеством ДМФА, затем водой

и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход 1.15 г (81%).

ЯМР ^1H (DMCO-d_6 ; 400 МГц; δ , м.д.): 1.23 (с., 18H, *t*-Bu), 7.14 (с., 2H, Pz-CH), 7.64 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Гц, 2H, 4-Ph), 7.74 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Гц, 4H, 4-Ph), 7.90 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, 2H, 2-PhCN), 8.04 (д., 2H, 2-PhCN), 8.07 (с., 2H, 3-Py).

Найдено, %: C 63.99; H 4.67; N 11.93.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_4$

вычислено, %: C 63.88; H 4.51; N 11.76.

Синтез $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$. В колбе объемом 50 мл лиганд L (0.112 г, 0.157 ммоль) суспендировали в 15 мл метанола. К полученной суспензии по каплям добавляли раствор безводного FeCl_2 (0.0099 г, 0.0785 ммоль) в метаноле (5 мл) и кипятили в течение 1 ч. К горячему раствору добавляли твердый NaBF_4 (0.0172 г, 0.157 ммоль), перемешивали в течение 15 мин и доводили температуру до комнатной. Непрореагировавший лиганд отфильтровывали, метанольный раствор упаривали. Твердый остаток сушили в вакууме. Выход 120 мг (92%).

ЯМР ^1H (CD_3CN ; 600 МГц; δ , м.д.): 1.45 (уш.с., 36H, *t*-Bu), 9.95 (уш.с., 8H, 3-Ph), 11.12 (уш.с., 4H, 2-PhCN/3-PhCN), 12.91 (уш.с., 4H, 2-PhCN/3-PhCN), 19.17 (уш.с., 4H, 4-Ph), 51.07 (уш.с., 4H, Pz-CH), 66.61 (уш.с., 4H, *m*-Py-H).

Найдено, %: C 55.16; H 3.96; N 9.91.

Для $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{F}_8\text{Cl}_8\text{Fe}$

вычислено, %: C 55.04; H 3.89; N 10.13.

РСА сольватоморфов I и II, полученных медленным испарением на воздухе раствора комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в метаноле [33] и газовой диффузией диэтилового эфира в его раствор в ацетонитриле соответственно, проводили на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [35] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [36] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (воды) в сольватоморфе I описывали в виде диффузного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [36]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Координаты атомов и полные кристаллографические параметры для сольватоморфов I и II

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для сольватоморфов I и II

Параметр	Значения	
	I	II
Брутто-формула	$C_{76}H_{64}B_2N_{12}F_8Cl_8Fe$	$C_{78}H_{67}B_2N_{13}F_8Cl_8Fe$
Молекулярная масса	1658.46	1699.51
T , К	120	120
Кристаллическая система	Ромбическая	Триклинная
Пр. группа	$P2_12_12$	$P\bar{1}$
Z	8	2
Z'	2	1
a , Å	24.465(6)	15.434(3)
b , Å	48.605(11)	16.106(3)
c , Å	13.499(3)	17.372(3)
α , град	90	73.592(5)
β , град	90	69.381(4)
γ , град	90	70.419(5)
V , Å ³	16052(6)	3741.2(12)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.373	1.509
μ , см ⁻¹	5.23	5.63
$F(000)$	6784	1740
$2\theta_{max}$, град	56	54
Число измеренных отражений	183700	38156
Число независимых отражений	38727	15869
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	13633	6440
Количество уточняемых параметров	2019	1072
R_1	0.0954	0.0766
wR_2	0.2580	0.1595
GOOF	0.956	0.917
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1.121/−0.530	0.798/−0.681

депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2104367, 2104368; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс $[Fe(L)_2](BF_4)_2$ получен с практически количественным выходом при взаимодействии безводного хлорида железа(II) с N,N'-диза-

мещенным бис(пиразол-3-ил)пиридином (L) в метаноле и последующей замене противоиона на тетрафторборат-анион, обеспечивающий более высокую растворимость целевого продукта (схема 1). Сам предшественник лиганда L синтезировали из диэтил-4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-дикарбоксилата по предложенной нами ранее методике [33], включающей конденсацию Кляйзена между ним и пинаконом под действием *трет*-бу-

тилата калия в ТГФ и конденсацию образующегося дикетона и 2,6-дихлорфенилгидразина с по-

следующей циклизацией в одну стадию в уксусной кислоте (схема 2).

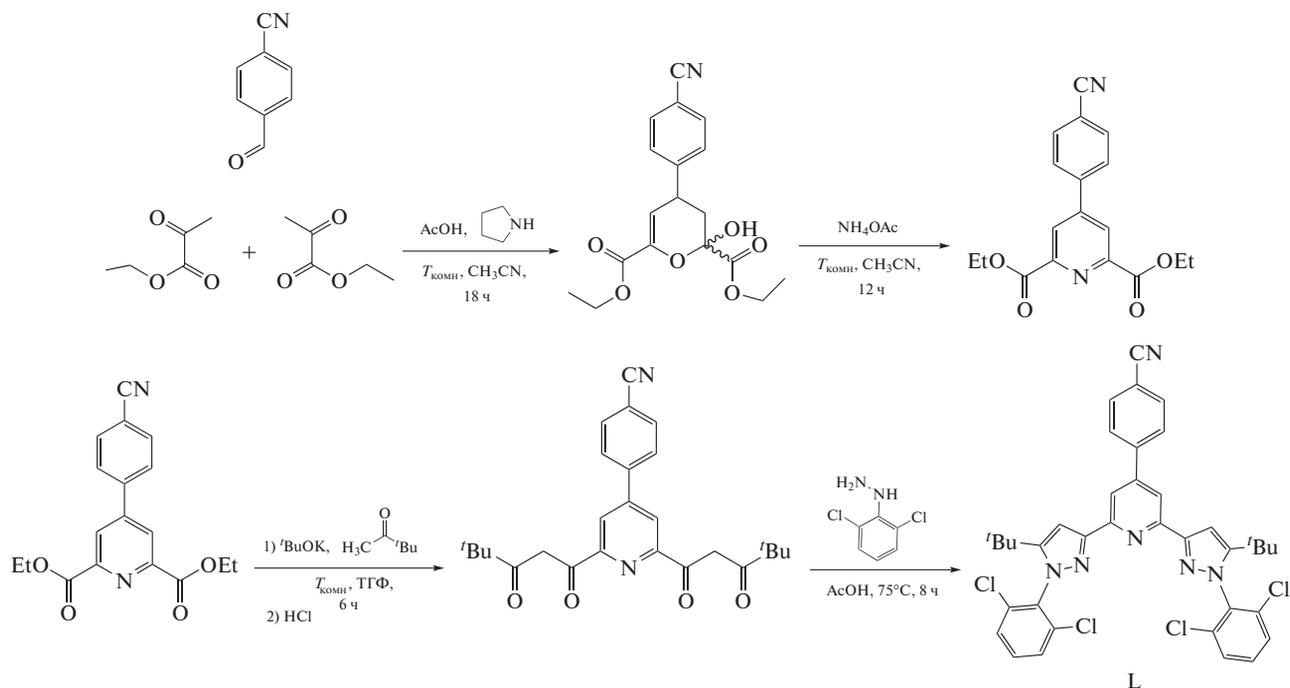


Схема 2.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР, которая ранее [33] показала наличие у него температурно-индуцированного спинового перехода в растворе ДМФА и ацетонитрила с температурой такого перехода около 210 К согласно данным традиционно используемого для этих целей метода Эванса [28, 37].

Однако попытки его получения в виде монокристаллов, пригодных для проведения РСА, привели к образованию двух типов кристаллов при медленном испарении на воздухе раствора комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в метаноле [33] (темнокрасные призмы) и при диффузии диэтилового эфира в его раствор в ацетонитриле (оранжевые иглы). Их последующее рентгеноструктурное исследование показало, что они принадлежат разным сольватоморфам I и II, отличающимся природой сольватного растворителя (вода и ацетонитрил), а их цвет указывал на разное спиновое состояние иона железа(II) [2]. Действительно, согласно данным РСА при 120 К (рис. 1), комплекс $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в сольватоморфах I и II находится в состояниях HS и BS соответственно, что однозначно следует из анализа его геометрических параметров (табл. 2). В сольватоморфе II длины связей иона железа(II) с атомами азота двух N,N'-дизамещенных лигандов L находятся в диапазоне, типичном

для BS-комплексов железа(II) с азотсодержащими гетероциклами (2.0–2.2 Å), тогда как в сольватоморфе I [33] они едва превышают 2 Å, что указывает на состояние HS [2].

Аналогичный вывод можно сделать и при сопоставлении значений угла $\text{N}(\text{Py})\text{FeN}(\text{Py})$ и угла между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов L в комплексе $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$, которые равны 90° и 180° в случае идеального октаэдра, характерного для N(6)-координационного окружения иона железа(II) в состоянии HS. Соответствующие значения в сольватоморфе I составляют $89.65(11)^\circ$ и $179.1(4)^\circ$ ($89.93(10)^\circ$ и $179.6(4)^\circ$) для второго симметрически независимого катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ и $87.36(4)^\circ$ и $177.21(17)^\circ$ в сольватоморфе II. Наблюдаемое в последнем искажение координационного полиэдра в сторону тригональной призмы типично для комплексов железа(II) в состоянии BS [2].

Для количественного описания такого искажения удобно использовать так называемые “меры симметрии” [38]. Чем меньше значение “меры симметрии”, соответствующей выбранному идеальному многограннику (например, октаэдру), тем точнее форма координационного полиэдра может быть описана соответствующей фигурой. Значения октаэдрической “меры симметрии”, оцененной на основе рентгенодифракционных данных для I и II с помощью программы Shape 2.1

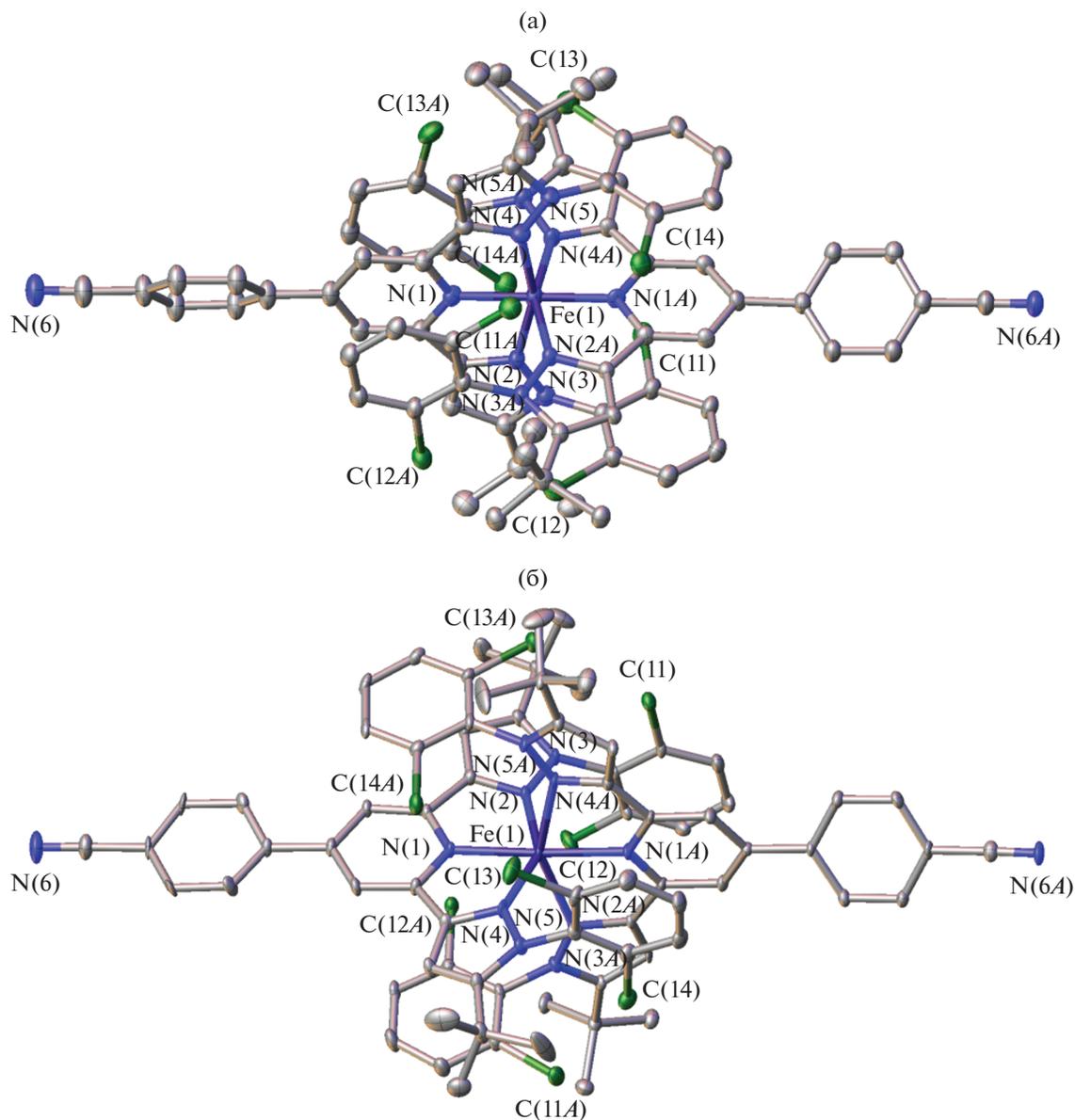


Рис. 1. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в сольватоморфах I (а) и II (б) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 20\%$). Атомы водорода и минорные компоненты разупорядоченных фрагментов не показаны для ясности. Нумерация приведена только для ионов железа(II) и координированных к ним атомов азота.

[38] (табл. 2), позволяют описать форму координационного полиэдра иона железа(II) в обоих сольватоморфах как искаженный октаэдр. Однако это искажение ожидаемо более выражено у ВС-комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в сольватоморфе II, тогда как наблюдаемое у НС-комплекса в сольватоморфе I небольшое отличие октаэдрической “меры симметрии” от нуля вызвано жесткостью тридентатных бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов [39].

Все вышеперечисленные параметры позволяют сделать вывод о различном спиновом состоянии комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в двух сольватоморфах,

которое не меняется с температурой. Об этом, например, свидетельствует сохранение кристаллами своего характерного цвета (темно-красного и оранжевого [2]) при комнатной температуре. К сожалению, недостаточно хорошее качество монокристаллов для сольватоморфа I, который мог бы переходить в ВС состояние при нагревании, не позволило нам получить для него рентгеноструктурные данные при этой температуре.

Отсутствие температурно-индуцированного спинового перехода у комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$, претерпевающего такой переход в растворе [33], является следствием упомянутого выше влияния

Таблица 2. Основные геометрические параметры* комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в сольватоморфах I и II по данным рентгеноструктурного исследования при 120 К

Параметр	I	II
Fe–N(Py), Å	1.891(11)–1.935(10)	2.053(6)–2.062(6)
Fe–N(Pz), Å	2.011(11)–2.049(11)	2.202(4)–2.236(4)
θ , град	89.65(11) [89.93(10)]*	87.36(4)
N(Py)–Fe–N(Py), град	179.1(4) [179.6(4)]	177.21(17)
S(OC-6)	2.351 [2.461]	4.755

* θ – двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-*bis*(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, а атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов. S(OC-6) – отклонение формы координационного полиэдра от идеального октаэдра (OC-6). В квадратных скобках приведены параметры для второго симметрически-независимого катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в сольватоморфе I.

кристаллической упаковки [18, 19], которая приводит к стабилизации его состояний HC и BC в сольватоморфах I и II соответственно. Ключевую роль в этом, очевидно, играет природа сольватного растворителя. В сольватоморфе I, содержащем в независимой части элементарной ячейки два катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$, таким растворителем, предположительно, является вода, которая попадает в процессе кристаллизации на воздухе и которую из-за сильного разупорядочения нам пришлось описать в виде диффузного вклада в общее рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Напротив, сольватоморф II содержит одну молекулу ацетонитрила, приходящуюся на одну симметрически независимую формульную единицу комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$, в результате чего он имеет совершенно другое кристаллическое окружение.

Одной из характерных особенностей супрамолекулярной организации комплексов металлов, оказывающей решающее влияние на параметры спинового перехода в их кристаллических образцах [40], являются так называемые “терпиридиновые объятия” (от англ. “*terpyridine embraces*”), образование которых происходит за счет стекингов-взаимодействий между пиридиновыми или аналогичными гетероциклическими фрагментами соответствующих лигандов [41, 42]. Подобных ассоциатов, однако, нет в обоих сольватоморфах I, II, что согласуется с отсутствием в них температурно-индуцированного спинового перехода. Напротив, их кристаллическую упаковку можно представить в виде бесконечных спиралей из катионов $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$, связанных между собой только слабыми межмолекулярными контактами вдоль кристаллографической оси *a* в сольватоморфе I и оси *b* в сольватоморфе II (рис. 2). Между ними располагаются тетрафторборат-анионы и соответствующие молекулы растворителя (рис. 2) – воды, стабилизирующей состояние HC иона железа(II) в *bis*(пиразол-3-ил)пиридиновых комплексах [31], или ацетонитрила.

Наблюдаемые различия в кристаллическом окружении катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в двух сольватоморфах можно визуализировать при помощи по-

верхностей Хиршфельда [43, 44], которые делят кристалл на “молекулярные” домены с доминирующим вкладом в электронную плотность определенных молекул или ионов, и 2D-разверток этих поверхностей [45], отражающих частоту реализации различных типов межмолекулярных взаимодействий по расстояниям от точки на поверхности Хиршфельда до ближайшего атома внутри (*di*) и снаружи (*de*) указанной поверхности. С поправкой на сумму ван-дер-ваальсовых радиусов таких пар атомов (*dnorm*) эти расстояния позволяют кодировать прочность взаимодействий на поверхности Хиршфельда цветом: синие области отвечают межатомным расстояниям меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, а красные, наоборот, расстояниям больше этой суммы.

На поверхностях Хиршфельда катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в сольватоморфах I и II (рис. 3, 4) ярко-красные области наблюдаются в местах его соприкосновения с тетрафторборат-анионами, образующими с ним C–H...F контакты, парциальный вклад которых в формирование этих поверхностей составляет 18.2 и 14.0% в I и II соответственно (табл. 3). Им отвечают области с невысокой концентрацией точек *di*, *de* по краям 2D-разверток (рис. 3, 4), а наиболее интенсивно заселенные области на этих развертках – N...N и H...H – контактам с парциальными вкладами 10.5 и 49.7% (11.0 и 47.4% для второго симметрически независимого катиона) в сольватоморфе I и, соответственно, 12.8 и 47.2% в сольватоморфе II. По краям 2D-разверток также располагаются области контактов Cl...N, вносящих примерно одинаковый вклад в поверхность Хиршфельда в I и II (~9.5%), и контактов C...N, для которых соответствующие значения составляют 7.6% (9.2% для второго симметрически независимого катиона) и 12.3%. Хотя в N,N'-дизамещенном лиганде L присутствует множество ароматических фрагментов, включая *n*-цианофенильную группу в положении 4 пиридина, они не участвуют в образовании стекинг-взаимодействий ни в одном, ни в другом сольватоморфе. При этом основное

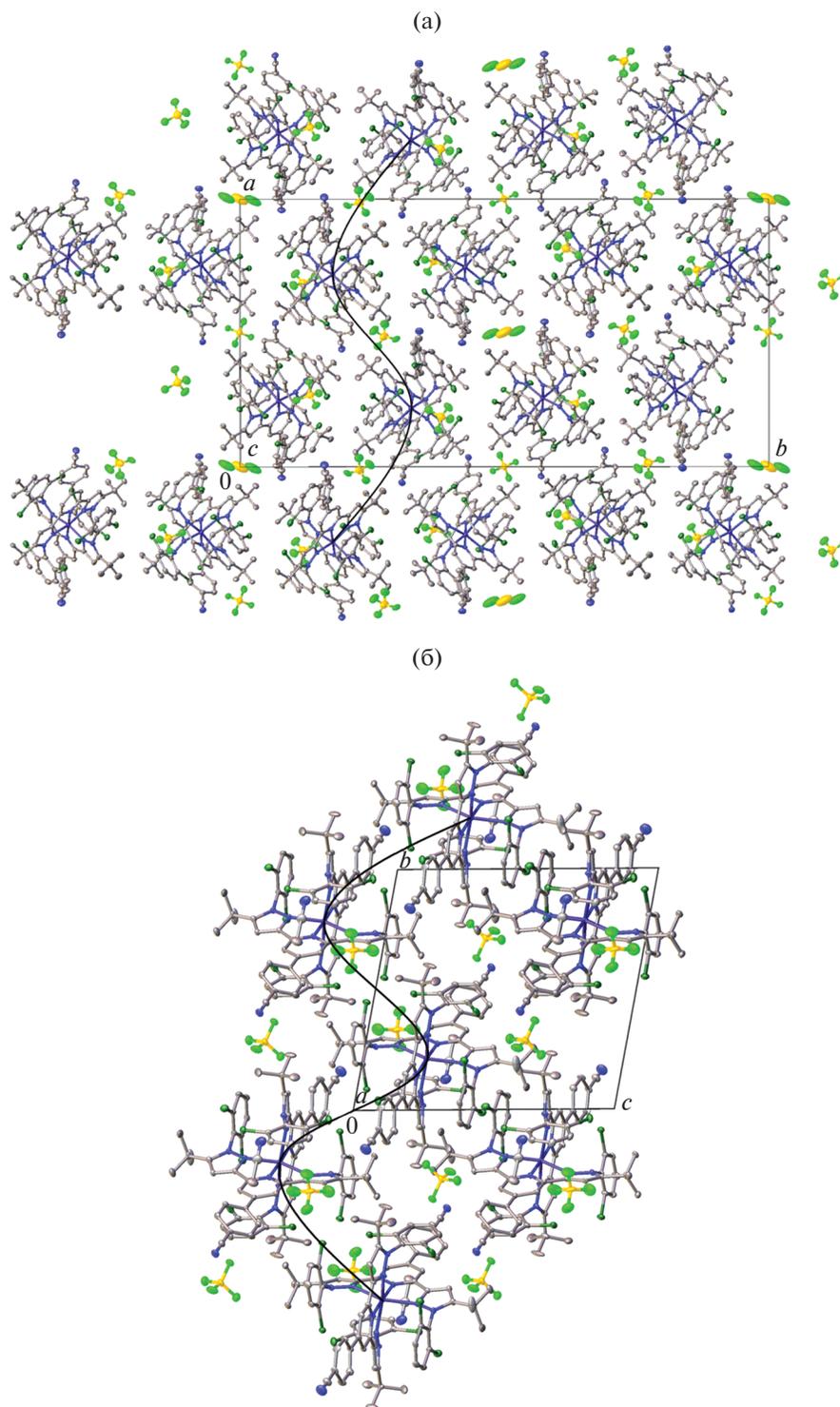


Рис. 2. Фрагменты кристаллической упаковки комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в сольватоморфах I (а) и II (б), иллюстрирующие образование бесконечных спиралей из катионов $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$.

отличие во вкладах межмолекулярных взаимодействий (табл. 3) касается контактов $\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$ с тетрафторборат-анионами, которые отличаются в двух сольватоморфах на 4.1%, и контактов $\text{C}\dots\text{H}$ (в том числе с сольватными молекулами ацето-

нитрила в I), для которых различие в среднем составляет 3.9%.

Таким образом, описанный нами ранее [33] комплекс железа(II) $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ с N,N' -замещен-

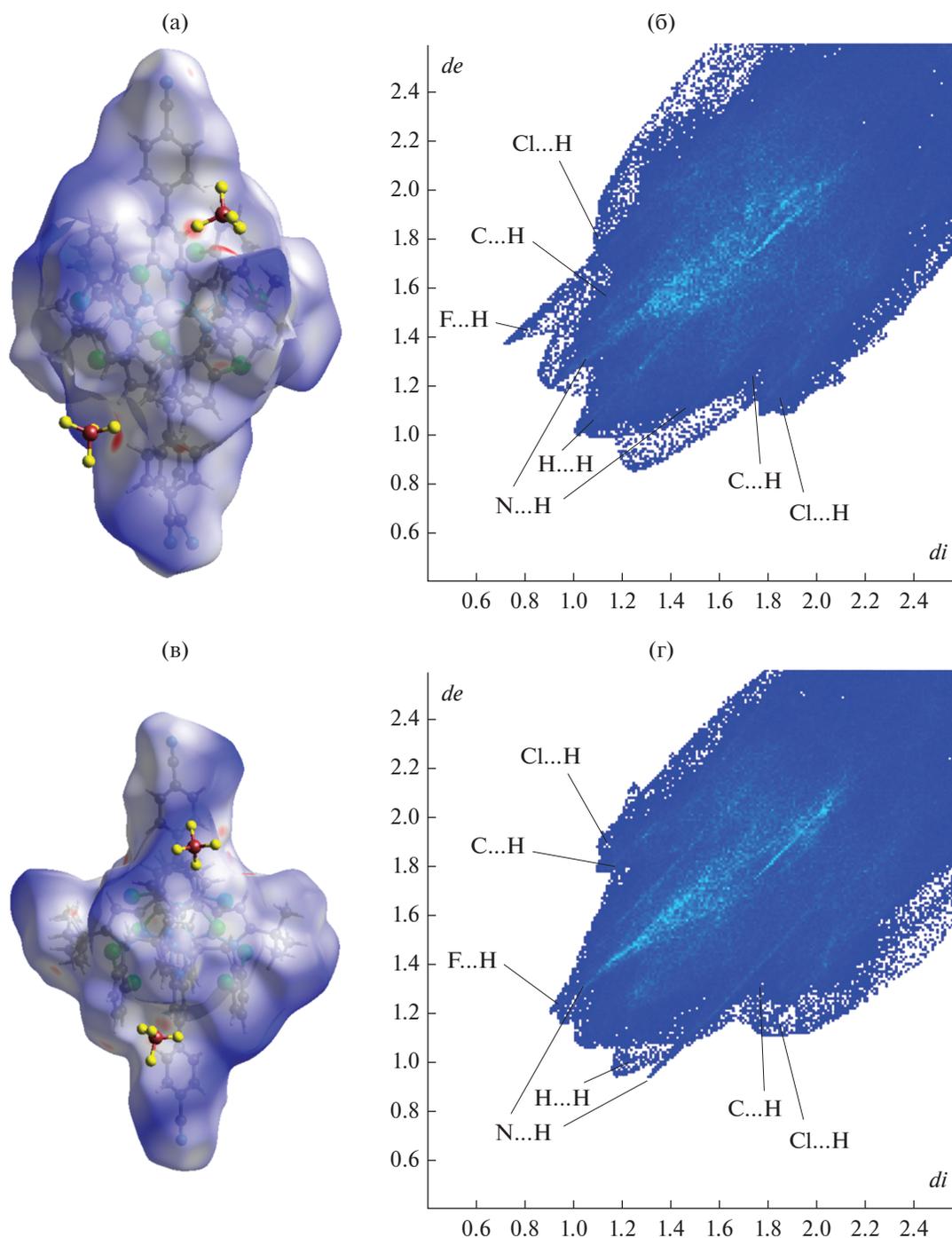


Рис. 3. Поверхности Хиршфельда для двух симметрически независимых катионов $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ (а, в) в сольватоморфе I и 2D-развертки этих поверхностей (б, г), созданные с помощью программы Crystal Explorer [46]. Здесь и далее на поверхностях Хиршфельда межмолекулярные взаимодействия с межатомными расстояниями меньше, равны или больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и показаны красными, белыми и синими областями соответственно. Зеленые и синие области на 2D-развертках этих поверхностей отвечают более высокой и более низкой концентрации точек, соответствующих парам расстояний (d_i , d_e).

ным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином, который претерпевает температурно-индуцированный спиновый переход в различных растворителях, имеет разное спиновое состояние в двух обнаруженных нами кристаллических модификациях (сольвато-

морфах). На это однозначно указывают полученные для них низкотемпературные рентгенодифракционные данные, в первую очередь, длины связей Fe–N и форма координационного полиэдра, характерная для состояний HS или VS иона

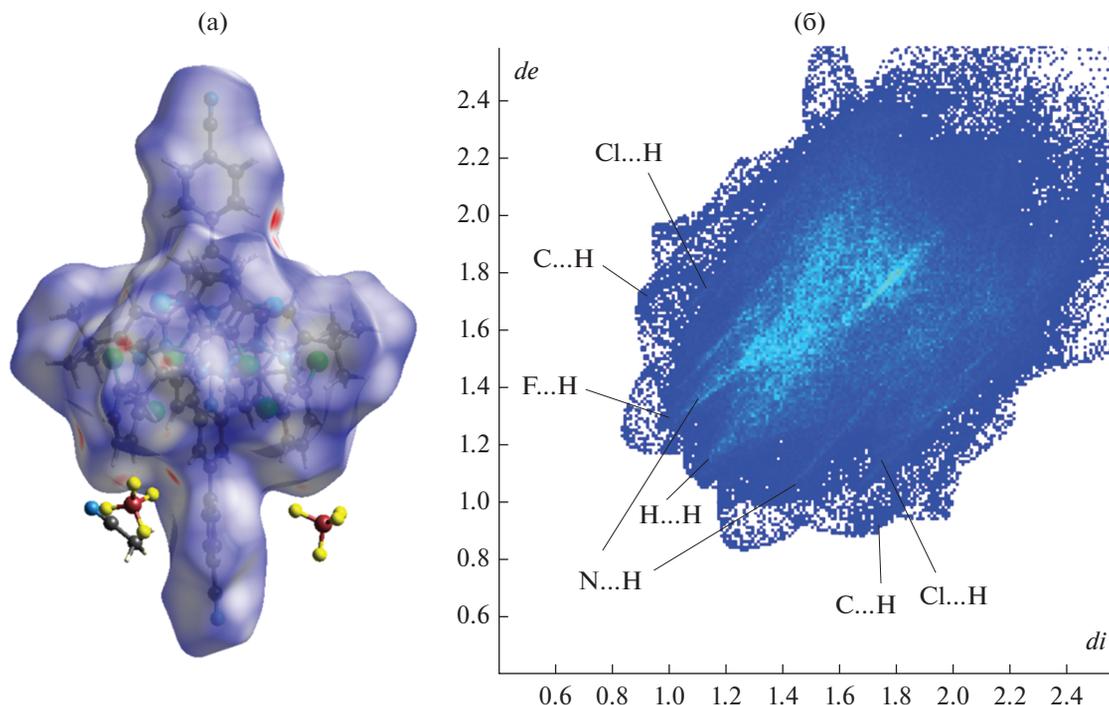


Рис. 4. Поверхность Хиршфельда для катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в сольватоморфе II (а) и 2D-развертка этой поверхности (б), созданные с помощью программы Crystal Explorer [46].

железа(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении тридентатных гетероциклических лигандов [2].

При наличии спинового перехода в растворах комплекса $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ [33] отсутствие его в указанных сольватоморфах, очевидно, связано с эффектами кристаллической упаковки, в том числе с природой сольватного растворителя — ацетонитрила в ВС-сольватоморфе II и воды в его НС-аналоге I. Последняя, например, хорошо известна своей способностью стабилизировать состояние НС комплексов железа(II) с бис(пиразол-3-ил)пиридинами [31]. Согласно анализу поверхностей Хиршфельда и их 2D-разверток, основное отличие во вкладах различных типов межмолекулярных взаимодействий в двух сольватоморфах наблю-

дается для контактов С—Н...F с тетрафторборат-анионами и С...Н, в том числе с сольватными молекулами ацетонитрила в сольватоморфе I. Они, по-видимому, и стабилизируют комплекс $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ в разных спиновых состояниях (НС и ВС), тем самым препятствуя протеканию температурно-индуцированного спинового перехода в соответствующих кристаллических образцах.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song J.-H., Min S.-H., Kim S.-G. et al. // Int. J. Prec. Eng. Manufact. Green Tech. 2021. V. 9. P. 323.

Таблица 3. Парциальные вклады (в %) различных типов взаимодействий в образование поверхности Хиршфельда катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в сольватоморфах I и II

Взаимодействия	I*	II
С...Н	7.6 [9.2]	12.3
Н...Н	49.7 [47.4]	47.2
Н...Н	10.5 [11.0]	12.8
Н...Н	18.2 [18.1]	14.0
Cl...H	9.8 [9.9]	9.4

* В квадратных скобках приведены значения для второго симметрически-независимого катиона $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ в сольватоморфе I.

2. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Chichester (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
3. *Neville S.M., Halder G.J., Chapman K.W. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 34. P. 12106.
4. *Yamasaki M., Ishida T.* // *J. Mat. Chem. C.* 2015. V. 3. № 30. P. 7784.
5. *Guionneau P., Le Gac F., Kaiba A. et al.* // *Chem. Commun.* 2007. P. 3723.
6. *Guionneau P., Costa J.S., Létard J.F.* // *Acta Crystallogr. C.* 2004. V. 60. № 11. P. 587.
7. *Molnár G., Rat S., Salmon L. et al.* // *Adv. Mater.* 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
8. *Senthil Kumar K., Ruben M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
9. *Kahn O., Kröber J., Jay C.* // *Adv. Mater.* 1992. V. 4. № 11. P. 718.
10. *Villalva J., Develioglu A., Montenegro-Pohlhammer N. et al.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 1578.
11. *Linares J., Codjovi E., Garcia Y.* // *Sensors.* 2012. V. 12. № 4. P. 4479.
12. *Thorarinsdottir A.E., Gaudette A.I., Harris T.D.* // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. № 3. P. 2448.
13. *Gaudette A.I., Thorarinsdottir A.E., Harris T.D.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 96. P. 12962.
14. *Wang J., Gondrand C., Touti F., Hasserodt J.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 35. P. 15391.
15. *Thorarinsdottir A.E., Gaudette A.I., Harris T.D.* // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. № 3. P. 2448.
16. *Jeon I.-R., Park J.G., Haney C.R., Harris T.D.* // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 6. P. 2461.
17. *Tsukiashi A., Min K.S., Kitayama H. et al.* // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 14911.
18. *Elhaik J., Kilner C.A., Halcrow M.A.* // *CrystEngComm.* 2005. V. 7. № 23. P. 151.
19. *Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Cespedes O., Halcrow M.A.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 22. № 5. P. 1789.
20. *Brooker S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 10. P. 2880.
21. *Halcrow M.A.* // *Chem. Lett.* 2014. V. 43. № 8. P. 1178.
22. *Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 8. P. 922.
23. *Melnikova E.K., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al.* // *Crystals.* 2020. V. 10. № 9. P. 793.
24. *Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
25. *Halcrow M.A., Capel Berdiell I., Pask C.M., Kulmaczewski R.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 15. P. 9811.
26. *Halcrow M.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
27. *Halcrow M.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
28. *Halcrow M.A.* // *Crystals.* 2016. V. 6. № 5. P. 58.
29. *Kershaw Cook L.J., Mohammed R., Sherborne G. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 289. P. 2.
30. *Barrett S.A., Halcrow M.A.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 22. P. 11240.
31. *Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 45. P. 12021.
32. *Nikovskiy I., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 5629.
33. *Aleshin D.Y., Nikovskiy I., Novikov V.V. et al.* // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 48. P. 33111.
34. *Khusniyarov M.M.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 43. P. 15178.
35. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. P. 112.
36. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
37. *Evans D.F.* // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 2003.
38. *Alvarez S.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 13447.
39. *Craig G.A., Costa J.S., Roubeau O. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. № 37. P. 11703.
40. *Pritchard R., Kilner C.A., Halcrow M.A.* // *Chem. Commun.* 2007. P. 577.
41. *Scudder M.L., Goodwin H.A., Dance I.G.* // *New J. Chem.* 1999. V. 23. № 7. P. 695.
42. *McMurtrie J., Dance I.* // *CrystEngComm.* 2010. V. 12. № 10. P. 2700.
43. *McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A.* // *Chem. Eur. J.* 1998. V. 4. № 11. P. 2136.
44. *Spackman M.A., Jayatilaka D.* // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. № 1. P. 19.
45. *Spackman M.A., McKinnon J.J.* // *CrystEngComm.* 2002. V. 4. № 66. P. 378.
46. *Wolff S.K., Grimwood D.J., McKinnon J.J. et al.* *CrystalExplorer. Version 3.1.* Perth (Australia): Univ. of Western Australia, 2012.

КАДМИЙ(II)-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНД 1,3-бис-(2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЛ)ПРОПАН

© 2022 г. П. В. Бурлак¹, К. А. Коваленко¹, Д. Г. Самсоненко¹, В. П. Федин¹, *

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

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

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 03.02.2022 г.

Принята к публикации 12.03.2022 г.

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура двух новых изоретикулярных металл-органических координационных полимеров $[Cd_3(Bdc-X)_3(Bmip)_2]$ ($X = Br, Bdc-Br^{2-}$ – 2-бромотерефталат) (I); $X = NO_2, Bdc-NO_2^-$ – 2-нитротерефталат) (II); $Bmip$ – 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан). Соединения I и II содержат трехъядерные карбоксилатные строительные блоки $\{Cd_3(COO)_6N_4\}$, в которых атомы кадмия координированы донорными атомами азота лигандов $Bmip$ с образованием непористых трехмерных каркасов (CCDC № 2126695 (I), 2126696 (II) соответственно). Соединение I охарактеризовано методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, элементного СН- и термогравиметрического анализов, а также для него исследованы сорбционные характеристики и получены спектры люминесценции.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, комплексы кадмия, 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан, рентгеноструктурный анализ, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X22080023

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF) построены из неорганических и органических строительных блоков/фрагментов, при этом органические политопные лиганды-линкеры играют роль мостиков между моноядерными катионами металлов или кластерами/полиядерными комплексами. Изучение МОКП является одним из ведущих направлений в современной химии и материаловедении [1–4]. МОКП рассматриваются как перспективные материалы для катализа, хранения газов, сенсорных материалов, для разработки лекарств пролонгированного действия, суперконденсаторов, новых проводящих материалов и т.д. [5–15].

Несмотря на многие интересные функциональные свойства, указанные выше, на наш взгляд, по-прежнему актуальным является развитие методов направленного синтеза МОКП с прогнозируемой структурой и свойствами. Известно, что использование стерически жестких органических лигандов при синтезе МОКП часто приводит к повышению стабильности каркаса и позволяет получать ряды изоретикулярных соединений. Поэтому часто для синтеза металл-органических координационных полимеров используются поликарбоксилатные лиганды, в

частности терефталевая кислота (H_2Bdc). На основе терефталатов построено большое число широко известных каркасов, таких как MIL-101 [16], MIL-53 [17], MOF-5 [18], UiO-66 [19] и пр. С другой стороны, использование органических лигандов, способных легко менять свою конформацию, может приводить к образованию структурно нежестких/гибких металл-органических координационных полимеров [20]. Такие соединения могут найти применение в селективной адсорбции, для создания разнообразных умных материалов, отклик которых вызывается активирующим внешним воздействием [21]. Примером структурно гибкого лиганда для синтеза МОКП является 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан ($Bmip$) [22]. Благодаря алкильной группе, объединяющей имидазольные группы, данный лиганд может изменять свою конформацию, сгибаться и растягиваться; при этом расстояния между донорными атомами азота в МОКП может меняться от 5.6 [23] до 8.8 Å [24]. Необходимо отметить, что химия МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана изучена недостаточно, и на сегодняшний день известно 18 МОКП на основе $Bmip$ (по данным Кембриджской базы структурных данных) [24, 25]. Такое ограниченное число при-

меров может быть связано в том числе с высокой конформационной подвижностью гибкого лиганда, что затрудняет поиск оптимальных условий получения монокристаллов МОКП.

В настоящей работе сообщается об определении кристаллической структуры двух новых изоретикулярных металл-органических координационных полимеров кадмия(II) – $[\text{Cd}_3(\text{Bdc-Br})_3(\text{Bmp})_2]$ (I) и $[\text{Cd}_3(\text{Bdc-NO}_2)_3(\text{Bmp})_2]$ (II), содержащих одновременно два типа лигандов: структурно жесткий 2-бromo- (Bdc-Br) и 2-нитротерефталат (Bdc-NO₂), соответственно, и структурно гибкий лиганд (Bmp).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители были чистоты не ниже “х.ч.” и использовали без дополнительной очистки. Синтез лиганда Bmp проводили по модифицированной методике, описанной в [26–28].

Спектры ЯМР ¹H записывали на ЯМР-спектрометре Bruker Advance 500. ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см⁻¹ регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе VarioMICROcube. Данные РФА получали на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α-излучение, λ = 1.54056 Å). Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris при линейном нагревании образцов в атмосфере He со скоростью 10°/мин. Спектры твердотельной люминесценции записывали на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащенный 450 Вт Хе-лампой и детектором PM-1073 PMT. Для определения квантового выхода люминесценции твердых образцов использовали Spectralon с G8 интеграционной сферой (GMP SA). Сорбционные измерения проводили на автоматическом адсорбционном анализаторе Quantachrome Autosorb iQ с приставкой CryoCooler для измерений при 195 К.

РСА. Дифракционные данные для монокристалла I получены при 100 К на синхротронной станции “Белок” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD (λ = 0.79313 Å, φ-сканирование с шагом 1.0°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ XDS [29]. Дифракционные данные для монокристалла II получены при 150 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0.71073 Å, ω-сканирование с шагом 0.5°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ

CrysAlisPro [29]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [30] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [31]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. В структурах I и II некоторые гостевые молекулы сильно разупорядочены и не могут быть уточнены как набор дискретных позиций. В связи с этим окончательный состав определен на основании данных процедуры SQUEEZE/PLATON [32] (59 е в 359 Å³ для I и 89 е в 438 Å³ для II). Кристаллографические данные и детали уточнения структуры приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2126695 (I), 2126696 (II); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Синтез 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. Суспензию 3.28 г (40 ммоль) 2-метилимидазола (2-mIm), 3.36 г (60 ммоль) порошкообразного КОН и 10 мл ДМСО интенсивно перемешивали при 80°С в течение 30 мин. Затем реакционную колбу погружали в баню с холодной водой и после охлаждения до комнатной температуры в течение 30 мин по каплям добавляли 2.1 мл (20 ммоль) 1,3-дибромпропана в 10 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение ночи, затем добавляли 200 мл воды и упаривали в вакууме на роторном испарителе. Из полученного твердого остатка продукт экстрагировали этилацетатом (3 × 15 мл). Удаление этилацетата в вакууме на роторном испарителе дает продукт в виде светлого-желтых кристаллов. Выход 88%. Чистота образца была подтверждена методом ЯМР ¹H и элементным CHN-анализом:

ЯМР ¹H (CDCl₃; δ, м.д.): 6.90 (д., J = 1.3 Гц, 2H, H4-2-mIm), 6.75 (д., J = 1.3 Гц, 2H, H5-2-mIm), 3.81 (т., J = 7.1 Гц, 4H, 2-mImCH₂CH₂), 2.26 (с., 6H, CH₃-Im), 2.16 (к., J = 7.1 Гц, 2H, 2-mImCH₂CH₂).

Найдено, %:	C 64.5;	H 7.5;	N 27.5.
Для C ₁₁ H ₁₆ N ₄			
вычислено, %:	C 64.7;	H 7.9;	N 27.7.

Синтез [Cd₃(Bdc-Br)₃(Bmp)₂] (I). Смесь Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (0.25 ммоль, 77 мг), 2-бромтерефталевой кислоты H₂Bdc-Br (0.25 ммоль, 62 мг), Bmp (0.25 ммоль, 51 мг), ДМФА (13.75 мл), этилового спирта (12 мл) нагревали при 373 К в течение 24 ч в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3 × 5 мл), эта-

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{46}H_{45}N_8O_{14}Br_3Cd_3$	$C_{46}H_{45}N_{11}O_{20}Cd_3$
<i>M</i>	1510.83	1409.13
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	26.455(5)	27.6407(4)
<i>b</i> , Å	12.276(6)	11.82254(15)
<i>c</i> , Å	16.530(4)	16.7692(2)
β , град	91.097(8)	90.1829(13)
<i>V</i> , Å ³	5367(3)	5479.87(12)
<i>Z</i>	4	4
<i>F</i> (000)	2952	2808
ρ , г см ⁻³	1.870	1.708
μ , мм ⁻¹	4.577	1.238
Размер кристалла, мм	0.11 × 0.10 × 0.09	0.27 × 0.24 × 0.08
Число измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений	36064, 6069, 5926	17 163, 6218, 5734
R_{int}	0.0321	0.0178
Область сканирования по θ , град	2.04–30.99	1.87–28.85
Интервалы индексов отражений	$-34 \leq h \leq 34,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-36 \leq h \leq 32,$ $-14 \leq k \leq 15,$ $-22 \leq l \leq 11$
Добротность по F^2	1.172	1.046
<i>R</i> -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0440, wR_2 = 0.1023$	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.1080$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0447, wR_2 = 0.1026$	$R_1 = 0.0454, wR_2 = 0.1099$
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.927/–1.040	1.693/–0.877

нолом (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 54% (66 мг).

ИК-спектр, (KBr; ν , см⁻¹): 3502 сл.ш $\nu(O-H)$, 1596 ср, 1544 с $\nu_{as}(C=O)$, 1504 ср $\nu(C-C)$, 1480 ср $\nu_s(COO^-)$, 1378 с $\nu_s(C=O)$, 1298 сл, 1279 сл, 1272 сл, 1151 сл, 1081 сл, 1035 сл, 999 сл, 941 сл, 880 сл, 863 сл, 841 ср, 821 ср, 766 с, 737 ср, 665 ср, 624 сл, 558 сл, 517 ср, 466 сл, 440 сл, 420 сл.

Найдено, %: C 37.6; H 2.6; N 7.6.
Для $C_{46}H_{41}N_8O_{12}Br_3Cd_3$
вычислено, %: C 37.5; H 2.8; N 7.6.

Синтез монокристаллов $[Cd_3(Bdc-NO_2)_3(Bmip)_2]$ (II). Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.025 ммоль, 7.7 мг), нитротерефталевой кислоты $H_2Bdc-NO_2$ (0.025 ммоль, 5.3 мг), *Bmip* (0.025 ммоль, 5.1 мг), ДМФА (1.2 мл), этилового спирта (1.2 мл) и воды

(0.175 мл) нагревали при 373 К в течение 24 ч в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Состав и строение получившихся кристаллов определяли методом РСА. Для получения представительных количеств аналитически чистого образца требуется дальнейшая оптимизация методики синтеза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $[Cd_3(Bdc-Br)_3(Bmip)_2]$ (I) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C2/c*. Независимая часть структуры I содержит два катиона кадмия. Cd(2) находится в октаэдрическом координационном окружении из шести атомов кислорода шести карбоксилатных групп. Расстояния Cd(2)–O лежат в диапазоне 2.205(3)–2.353(3) Å. В структуре I присутствуют два типа бромтерефталатных лигандов. Один из них располагается в частной позиции на центре инвер-

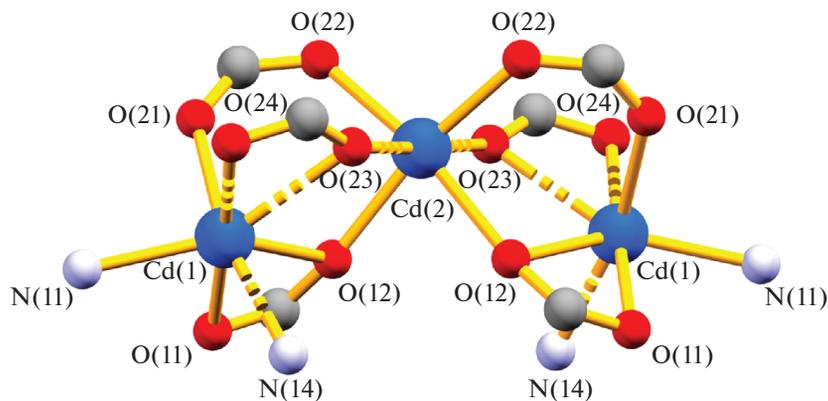


Рис. 1. Структура трехъядерного фрагмента $\{Cd_3(COO)_6N_4\}$ в структуре I.

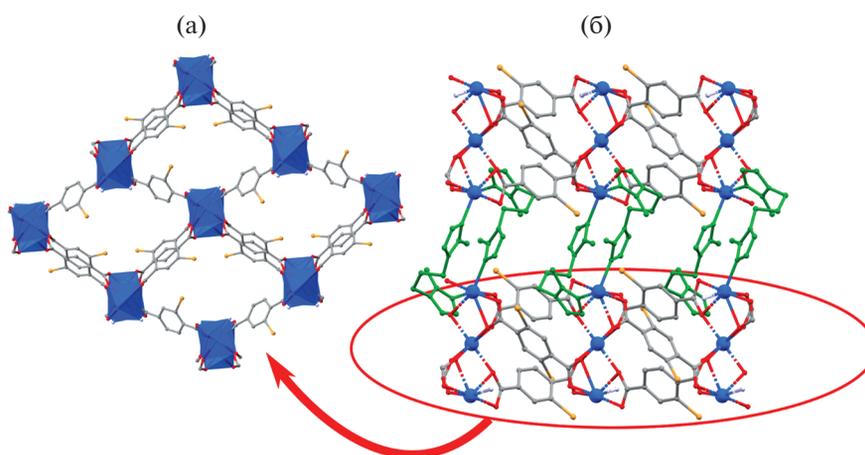


Рис. 2. Структура $[Cd_3(Bdc-Br)_3(Vmip)_2]$: двумерный слой, построенный трехъядерными кластерами кадмия и лигандами $Bdc-Br^{2-}$ (а); 3D-структура, двумерные слои, объединенные лигандами $Vmip$ (б).

сии, другой располагается в позиции общего типа. Атом брома в обоих бромтерефталатах разупорядочен по двум позициям (0.5/0.5 и 0.75/0.25). Координационное окружение $Cd(1)$ содержит два атома азота двух лигандов $Vmip$, и пять атомов кислорода трех карбоксилатных групп, две из которых координируются бидентатно. Фрагмент лиганда $Vmip$ разупорядочен по двум ориентациям с относительными весами 0.643(8)/0.357(8). Расстояния $Cd(1)-N$ лежат в диапазоне 2.278(4)–2.297(6) Å, расстояния $Cd(1)-O$ – в диапазоне 2.343(3)–2.573(4) Å. Координационное число $Cd(1)$ можно описать как 5 + 2. Катион $Cd(2)$ и два катиона $Cd(1)$ объединяются посредством мостиковых карбоксилатных групп в трехъядерный координационный фрагмент $\{Cd_3(Vmip)_4(\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^1)_2(\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^2)_4\}$ (рис. 1). Такие трехъядерные фрагменты соединяются между собой посредством мостиковых лигандов $Bdc-Br$ с образованием полимерных слоев, параллельных плоскости bc (рис. 2а). Соседние слои соединяются меж-

ду собой мостиковыми лигандами $Vmip$, образуя трехмерный металл-органический каркас (рис. 2б), содержащий только небольшие изолированные полости (6% объема элементарной ячейки, рассчитано по программе Mercury).

Соединение $[Cd_3(Bdc-NO_2)_3(Vmip)_2]$ (II) структурно соединению I. Отличия заключаются в том, что вместо 2-бромтерефталата в структуре II присутствует 2-нитротерефталат. При этом нитрогруппа разупорядочена только у одного из двух лигандов $Bdc-NO_2^{2-}$, расположенного в частной позиции на центре инверсии. Также в структуре II не наблюдается разупорядочения нейтрального лиганда $Vmip$. Расстояния $Cd(2)-O$ находятся в диапазоне 2.177(3)–2.347(3) Å. Расстояния $Cd(1)-O$ лежат в диапазоне 2.332(3)–2.675(3) Å, а расстояния $Cd(1)-N$ составляют 2.273(3) и 2.287(4) Å. Структура II, так же как и I, является плотной, и объем свободного пространства, рассчитанный по программе Mercury, составляет только 4%.

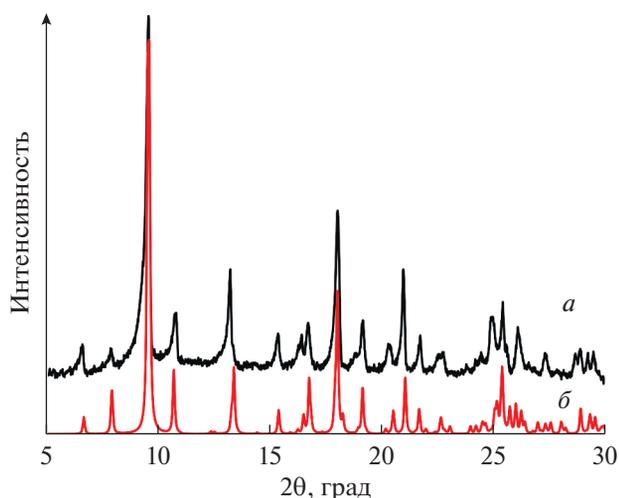


Рис. 3. Рентгенограмма $[\text{Cd}_3(\text{Bdc-Br})_3(\text{Vmip})_2]$: экспериментальная (а) и рассчитанная из данных монокристалльного эксперимента (б).

Соединение I было охарактеризовано методами РФА, ИК-спектроскопии, ТГ-анализа, элементного анализа. Было показано, что порошковая диаграмма образца I полностью соответствует порошковой диаграмме, рассчитанной из данных монокристалльного РФА (рис. 3). По данным термического анализа была показана высокая термическая стабильность I. При его нагревании до температуры 300°C не происходит изменение массы образца (рис. 4).

В литературе описан другой металл-органический координационный полимер близкого состава $[\text{Cd}_3(\text{Bdc})_3(\text{Vmip})_2]$ (III) [33], полученный с использованием незамещенной терефталевой кислоты (H_2Bdc). Соединения I–III являются изоретикулярными, кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $C2/c$, построены на основе схожих по строению трехъядерных неорганических

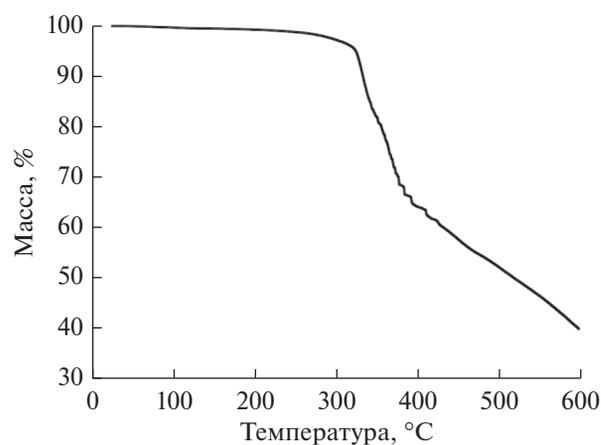


Рис. 4. ТГ-кривая для $[\text{Cd}_3(\text{Bdc-Br})_3(\text{Vmip})_2]$.

строительных блоков и имеют одинаковую топологию трехмерных каркасов. Однако резко различаются объемы элементарных ячеек ($5367(3) \text{ \AA}^3$ для I, $5479.87(12) \text{ \AA}^3$ для II и $6220.0(9) \text{ \AA}^3$ для III). В отличие от I и II каркас III является перманентно пористым, а объем, доступный для включения гостевых молекул, составляет 32.4%. Сравнение структур показывает, что в I и II расстояние между донорными атомами азота гибкого лиганда 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана составляет 6.924 и 6.837 \AA , соответственно, против 7.363 \AA в III. Такие резкие различия в структуре лиганда, вызванные его конформационной подвижностью, приводят к значительным изменениям сорбционных свойств: каркас III сорбирует заметное количество углекислого газа, тогда как изотермы низкотемпературной адсорбции углекислого газа при 195 К для соединения I показывают практически нулевую емкость.

Для соединения I были исследованы фотофизические свойства. В спектре возбуждения I наблюда-

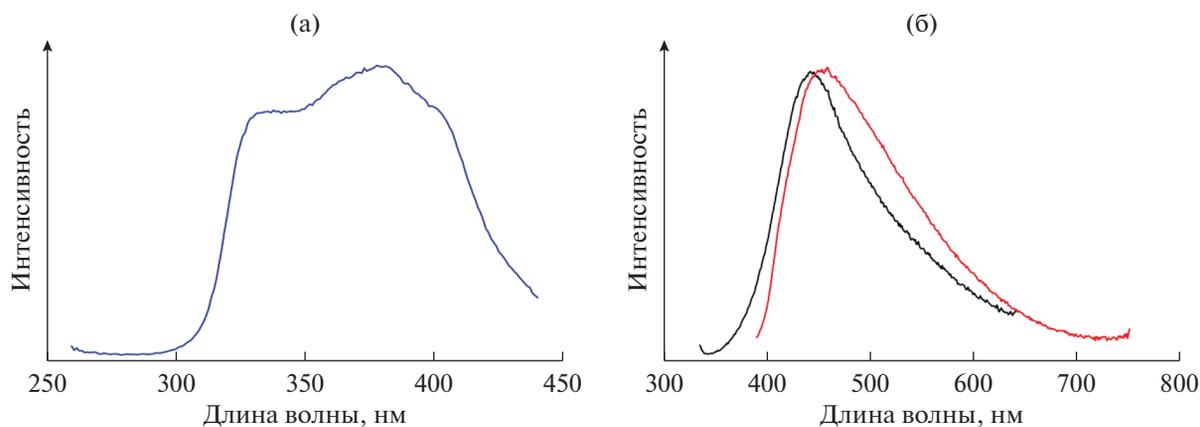


Рис. 5. Спектры твердотельного возбуждения при 450 нм (а); спектры твердотельной эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм (черная) и 375 нм (красная) (б).

ются две широкие полосы (рис. 5). На основании литературных данных наблюдаемые максимумы возбуждения можно отнести к поглощению 2-бромтерефталата (325 нм) и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (375 нм). Спектры фотолюминесценции регистрировали при двух различных длинах волн возбуждения. В обоих случаях образец демонстрирует синее излучение с широкой полосой эмиссии с максимумом 440 нм при длине волны возбуждения 325 нм и с максимумом 450 нм при длине волны возбуждения 375 нм. Комплексы Cd(II) с электронной конфигурацией d^{10} не являются редокс-активными, для них не реализуется механизм переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) или от лиганда к металлу (LMCT). В нашем случае реализуется лиганд-центрированная люминесценция, и наблюдаемая эмиссия может быть отнесена к внутрелигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ и/или $\pi^* \rightarrow n$ в органических лигандах. Квантовый выход для I составил 19% при $\lambda_{эм} = 375$ нм. Довольно высокое значение квантового выхода может быть результатом более высокой механической стабильности (жесткости) непористого каркаса I. Действительно, плотная структура препятствует возможным колебаниям органических линкеров и каркаса в целом, тем самым уменьшая вероятность релаксации фотовозбужденного электронного состояния через последовательные колебательные состояния.

Таким образом, семейство изоретикулярных металл-органических координационных полимеров кадмия(II) построено на основе двух типов лигандов – структурно жестких терефталатов и структурно-гибкого 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. Показано, что введение заместителей в терефталатный лиганд приводит к непористым каркасам, за счет изменения конформации гибкого лиганда.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-33-90207). Аналитическая характеристика полученных соединений проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444.
2. Zhou H.-C., Kitagawa S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 4.
3. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1284.
4. Cui Y., Li B., He H. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 3. P. 483.
5. Corma A., Garcia H., Xamena F.X.L. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 8. P. 4606.
6. Wang A., Li J., Zhang T. // *Nature Rev. Chem.* 2018. V. 2. P. 65.
7. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 782.
8. Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 724.
9. He Y., Zhou W., Qian G. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 16. P. 5657.
10. Tsvadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 9. P. 925.
11. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1105.
12. Ponomareva V.G., Kovalenko K.A., Chupakhin A.P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 38. P. 15640.
13. Lim D.-W., Kitagawa H. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. № 11. P. 6349.
14. Yan J., Wang Q., Wei T. et al. // *Adv. Energy Mater.* 2014. V. 4. P. 1300816.
15. Horcajada P., Gref R., Baati T. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1232.
16. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al. // *Science*. 2005. V. 309. № 5743. P. 2040.
17. Serre C., Millange F., Thouvenot C. et al. // *Nature*. 2002. V. 124. № 45. P. 13519.
18. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M. et al. // *Nature*. 1999. V. 402. P. 276.
19. Cavka J., Jakobsen S., Olsbu U. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 42. P. 13850.
20. Schneemann A., Bon V., Schwedler I. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 16. P. 6062.
21. Xu L., Liu B., Zheng F. K. et al. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 11. P. 3396.
22. Hao H. J., Liu F., Su H. et al. // *CrystEngComm*. 2012. V. 14. № 20. P. 6726.
23. Altaf M., Mansha M., Sohail M. et al. // *New J. Chem.* V. 41. № 8. P. 2980.
24. Wang J., Lu L., He J. et al. // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1182. № II. P. 79.
25. Xue L.P., Li Z.H., Maet L.F. et al. // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. № 33. P. 6441.
26. Barsukova M.O., Sapchenko S.A., Kovalenko K.A. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 8. P. 6408.
27. Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Goncharova T.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 2914.
28. Barsukova M., Goncharova T., Samsonenko D. et al. // *Crystals*. 2016. V. 10. P. 132.
29. CrysAlisPro 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction. The Woodlands (TX, USA), 2015.
30. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
31. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
32. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 9.
33. Shi J.-T., Yue K., Liu B. et al. // *CrystEngComm*. 2014. V. 16. № 15. P. 3097.

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5+539.26

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ. СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

© 2022 г. Ю. О. Пупкова¹ *, В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹, А. С. Фоминых²¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия²Томский политехнический университет, Томск, Россия

*e-mail: ulchik7757@mail.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 30.01.2022 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

Три-*мета*-толилсурьма и трифенилсурьма взаимодействуют в присутствии пероксида водорода с 2,6-дигидроксибензойной и 3,5-динитросалициловой кислотами с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы (I, II · 2PhH соответственно). Взаимодействием *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой получено биядерное сурьмаорганическое соединение с мостиковым атомом кислорода (III · MeCN). Особенности строения продуктов реакций установлены методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 1911551, 2117678, 1970910).

Ключевые слова: трифенилсурьма, три-*мета*-толилсурьма, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма, 2,6-дигидроксибензойная кислота, 3,5-динитросалициловая кислота, пероксид водорода, окислительное присоединение, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22080059

Синтез новых производных сурьмы(V), несомненно, является актуальной задачей, поскольку такие соединения широко применимы в различных областях науки и техники [1], например в синтезе высокомолекулярных соединений для варьирования их свойств [2, 3]. Известна каталитическая [4–6], биологическая [7–10] и фотокаталитическая активность [11] указанных производных. Одним из эффективных методов синтеза арильных соединений сурьмы(V) является реакция окислительного присоединения триарильных производных сурьмы, впервые предложенная в [12], которая изучена для большого количества органических O–H-кислот [13–15]. Однако данная реакция систематически не исследована для соединений, содержащих несколько подвижных атомов водорода, когда образующиеся продукты могут иметь различное строение. Например, в реакции трифенилсурьмы (галогенида трифенилсурьмы) с салициловой [16], 5-бромсалициловой [17], 2,3-, 2,6-дигидроксибензойной кислотами [18] принимает участие только карбоксильная группа, продуктами реакции являются дикарбоксилаты триарилсурьмы. 3,4-Дигидроксибензойная кислота в реакции с трифенилсурьмой проявляет свойства дигидроксибензола с образованием тетраядерного макроцикла [19]. В реакции дихлорида триарилсурьмы с (±)манделиновой кислотой участвуют

карбоксильная и гидроксильная группы, продуктом реакции также является тетраядерный макроцикл [20].

В продолжение исследования сурьмаорганических производных гидроксibenзойных кислот мы провели реакции три-*мета*-толилсурьмы и *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой, трифенилсурьмы с 3,5-динитросалициловой кислотой и установили особенности строения продуктов реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные соединения: 2,6-дигидроксибензойную кислоту, 3,5-динитросалициловую кислоту (Sigma Aldrich) без дополнительной очистки. Трифенилсурьму, три-*мета*-толилсурьму и *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьму синтезировали по стандартным методикам и перекристаллизовывали из бензола или толуола. Диэтиловый эфир, ацетонитрил, толуол, бензол, гептан, октан высушивали перед использованием по стандартным методикам.

Синтез соединения *m*-Tol₃Sb[O(O)CC₆H₃(OH)₂-2,6]₂ (I). Смесь 0.2 г (0.51 ммоль) три-*мета*-толилсурьмы и 0.16 г (1.02 ммоль) 2,6-дигидроксибен-

зойной кислоты растворяли в 30 мл диэтилового эфира, к полученному раствору добавляли 0.051 г 30%-ного водного раствора пероксида водорода. После перекристаллизации из смеси толуол–гептан получили красные кристаллы. Выход 0.32 г (81%). $T_{пл} = 181^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3265 с, 2360 сл, 1646 с, 1602 с, 1499 сл, 1474 сл, 1395 сл, 1354 с, 1256 с, 1219 с, 1156 с, 1117 с, 1078 ср, 1030 ср, 992 сл, 851 сл, 818 с, 773 ср, 702 ср, 685 ср, 667 ср, 609 с, 584 сл, 533 сл, 484 ср, 428 ср.

Найдено, %: C 59.81; H 4.50.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{Sb}$

вычислено, %: C 59.89; H 4.42.

Аналогично синтезировали соединения II · 2PhH и III · MeCN.

Соединение $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{-}2\text{-(NO}_2)_2\text{-}3,5]_2 \cdot 2\text{PhH}$ (II): после перекристаллизации из бензола с добавлением октана получили желтые кристаллы. Выход 0.41 г (75%). $T_{пл} = 215^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3097 ср, 2924 ср, 2858 сл, 2354 ср, 1650 с, 1597 с, 1539 с, 1433 с, 1362 с, 1338 с, 1260 с, 1176 с, 1087 ср, 1019 ср, 999 ср, 939 с, 740 с, 687 ср, 684 с, 669 с, 547 с, 468 с, 452 с.

Найдено, %: C 54.81; H 3.40.

Для $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Sb}$

вычислено, %: C 54.83; H 3.43.

Соединение $[(5\text{-Br-}2\text{-MeOC}_6\text{H}_3)_3\text{SbO}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-}2,6]_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$ (III): после перекристаллизации из ацетонитрила получили белые кристаллы. Выход 0.51 г (68%). $T_{пл} = 192^\circ\text{C}$ (с разложением).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3091 сл, 2934 сл, 1644 с, 1599 с, 1476 с, 1437 ср, 1375 с, 1330 ср, 1282 с, 1254 с, 1220 ср, 1180 сл, 1155 сл, 1126 ср, 1093 сл, 1046 ср, 1013 ср, 885 сл, 805 с, 704 с, 620 ср, 603 ср, 532 с, 488 сл, 471 сл, 434 с.

Найдено, %: C 40.32; H 2.90.

Для $\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{NO}_{15}\text{Br}_6\text{Sb}_2$

вычислено, %: C 40.40; H 2.85.

ИК-спектры соединений I, II · 2PhH, III · MeCN записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr.

РСА кристаллов I, II · 2PhH, III · MeCN осуществлен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также

учет поглощения проведены с помощью программы SMART SAINT-Plus [21]. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC [22] и OLEX2 [23]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели “наездника”.

Кристаллы соединения I красные, призматические, моноклинные, $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{Sb}$, $M = 701.35 \text{ г/моль}$; $a = 9.014(12)$, $b = 11.391(16)$, $c = 30.67(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 92.78(5)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3146(7) \text{ \AA}^3$, $\rho(\text{выч.}) = 1.481 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P2_1/c$. Измерено всего 34622 отражения, 3694 независимых отражения, $\mu = 0.928 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 = 0.0893$ и $wR_2 = 0.0980$ (по всем рефлексам), $R_1 = 0.0551$ и $wR_2 = 0.0876$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Кристаллы соединения II · 2PhH желтые, призматические, триклинные, $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Sb}$, $M = 963.49 \text{ г/моль}$; $a = 10.198(10)$, $b = 11.867(10)$, $c = 18.906(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.24(3)^\circ$, $\beta = 79.32(4)^\circ$, $\gamma = 85.54(6)^\circ$, $V = 2173(3) \text{ \AA}^3$, $\rho(\text{выч.}) = 1.472 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$. Измерено всего 57753 отражения, 9112 независимых отражения, $\mu = 0.707 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 = 0.0464$ и $wR_2 = 0.0683$ (по всем рефлексам), $R_1 = 0.0301$ и $wR_2 = 0.0629$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

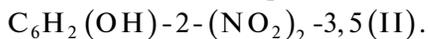
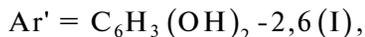
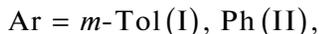
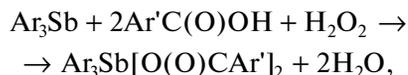
Кристаллы соединения III · MeCN бесцветные, призматические, моноклинные, $\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{NO}_{15}\text{Br}_6\text{Sb}_2$, $M = 1722.94 \text{ г/моль}$; $a = 12.259(8)$, $b = 15.501(10)$, $c = 32.54(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.18(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 6184(8) \text{ \AA}^3$, $\rho(\text{выч.}) = 1.851 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$. Измерено всего 119381 отражения, 13659 независимых отражений, $\mu = 4.815 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные значения факторов расходимости: $R_1 = 0.0829$ и $wR_2 = 0.1199$ (по всем рефлексам), $R_1 = 0.0451$ и $wR_2 = 0.1012$ (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Полный набор рентгеноструктурных параметров структур I, II · 2PhH, III · MeCN депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1911551, 2117678, 1970910 соответственно; deposit@ccdc.cam.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием три-мета-толилсурьмы с 2,6-дигидроксibenзойной кислотой и трифенилсурьмы с 3,5-динитросалициловой кислотой в присутствии пероксида водорода получены дикарбоксилаты триарилсурьмы. В реакциях участ-

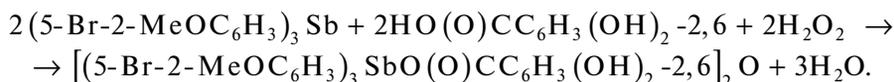
вуют только карбоксильные группы кислот, гидроксильные группы остаются инертными:



Соединение II после перекристаллизации было выделено в форме сольвата с двумя молекулами бензола.

Отметим, что дикарбоксилаты триарилсурьмы образуются и в реакциях трифенил- и три-*пара*-толилсурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой [18]. Также не удалось задействовать гидроксильную группу салициловой и 5-бромсалициловой кислот в реакциях с трифенилсурьмой [16, 17].

Продуктом реакции *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой вне зависимости от мольного соотношения компонентов является μ_2 -оксо-*бис*[(2,6-дигидроксибензоато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма] (продукт выделен в форме сольвата с ацетонитрилом после перекристаллизации), в котором атомы сурьмы связаны μ_2 -мостиковым кислородным атомом:



В ИК-спектрах соединений I, II, III полосы поглощения групп C=O (1646, 1650, 1644 cm^{-1} соответственно) смещены в более низкочастотную область относительно ИК-спектров исходных кислот (1674 и 1680 cm^{-1} в 2,6-дигидроксибензойной и 3,5-динитросалициловой кислоте соответственно).

В молекулах I и II (рис. 1) атомы сурьмы имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, о чем свидетельствует небольшой выход атома сурьмы из экваториальной плоскости (0.005 и 0.015 Å соответственно) и сумма углов в экваториальной плоскости, близкая к 360°. Аксиальные углы OSbO составляют 170.6(2)° и 175.29(6)°, длины связей Sb—C и расстояния Sb—O в I несколько короче, чем в II: 2.082(8)—2.122(8) Å (I), 2.115(3)—2.131(3) Å (II) и 2.137(5), 2.143(6) Å (I), 2.185(2), 2.161(2) Å (II) (табл. 1). В синтезированных ранее *бис*(2,6-дигидроксибензоатах) триарилсурьмы расстояния Sb—O лежат в диапазоне 2.120(3)—2.141(3) Å [18], что соизмеримо с I. В дисалицилатах трифенилсурьмы (*цис*- и *транс*-форма) связи Sb—O составляют 2.100(3)—2.127(3) Å, что значительно короче, чем аналогичные расстояния в II [24]. Расстояния Sb…O между атомом сурьмы и карбонильными атомами кислорода составляют 2.900(3), 3.017(4) Å (I) и 2.992(2), 2.994(2) Å (II), что позволяет судить о выраженной асимметрии координации карбоксилатных лигандов. Длины одинарных C—O и двойных C=O связей в карбоксильных группах также отличаются: 1.306(9), 1.318(8) и 1.234(8), 1.227(8) Å (I) и 1.308(3), 1.307(3) и 1.246(3), 1.247(3) Å (II). В молекулах I и II имеются две и одна соответственно внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами и атомами кислорода карбоксильной группы с параметрами: O—H 0.82—0.91 (I), 0.82 Å (II), O…H

1.72—1.85 (I), 1.81, 1.84 Å (II), O…O 2.54(1)—2.58(2) (I), 2.545(2), 2.568(2) Å (II), углы ОНО 146°—157° (I), 147° (II).

В кристалле соединения II имеется множество внутри- и межмолекулярных связей между атомами кислорода нитрогруппы, карбоксильной и гидроксильной групп. Сольватные молекулы бензола не принимают участия в образовании внутри- и межмолекулярных связей.

В молекуле III (рис. 2) угол Sb(1)O(1)Sb(2) отличен от 180° и равен 178.1(2)°, экваториальные углы CSb(1,2)C варьируют в интервалах 113.4(2)°—122.8(2)°, 113.7(2)°—126.0(2)°, при этом их суммы незначительно отличаются от теоретического значения (357.7(2)°, 359.6(2)°). Аксиальные углы O_кSb(1,2)O_м составляют 177.27(15)° и 173.77(16)°. Валентные углы O_кSb(1,2)C, равные 81.31(16)°—87.69(18)° и 81.81(19)°—91.51(18)°, несколько отличаются от 90°. Расстояния Sb(1,2)—C равны 2.101(5)—2.106(5), 2.100(5)—2.104(5) Å. Длины связей Sb(1,2)—O(1)_м (1.925(4) и 1.936(4) Å) значительно короче связей Sb(1,2)—O_к, которые составляют 2.263(4) и 2.214(4) Å. В молекуле III имеются внутримолекулярные водородные связи между свободными гидроксильными группами и атомами кислорода карбоксильных групп с параметрами: расстояния O—H 0.82 Å, O…H 1.82—1.89 Å, O…O 2.54(9)—2.57(5) Å, углы ОНО 138°—147°.

Таким образом, установлено, что реакции три-*мета*-толилсурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой, трифенилсурьмы с 3,5-динитросалициловой кислотой протекают с участием только карбоксильной группы с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы, атомы сурьмы в которых имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Взаимодействие *трис*(5-

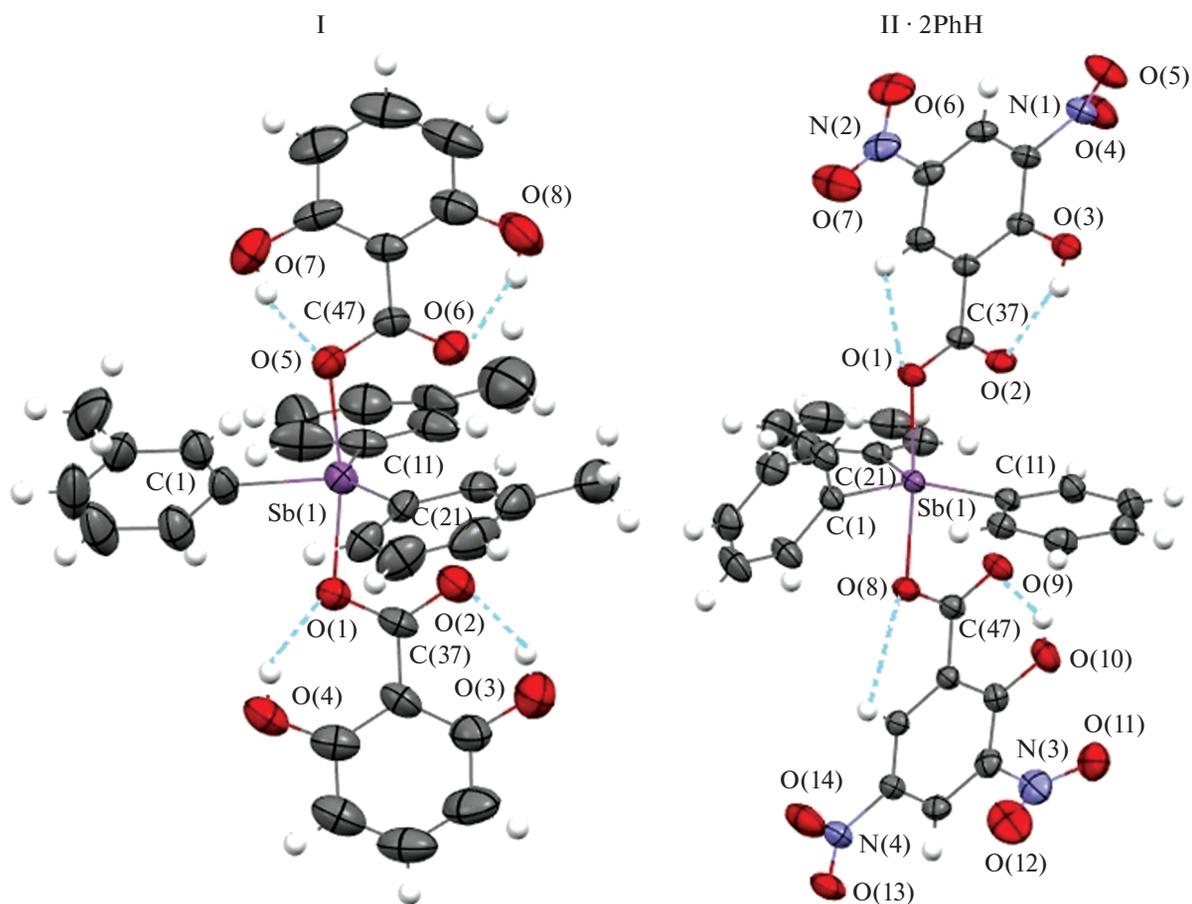


Рис. 1. Молекулярная структура соединений I и II · 2PhH (сольватные молекулы бензола в II не показаны).

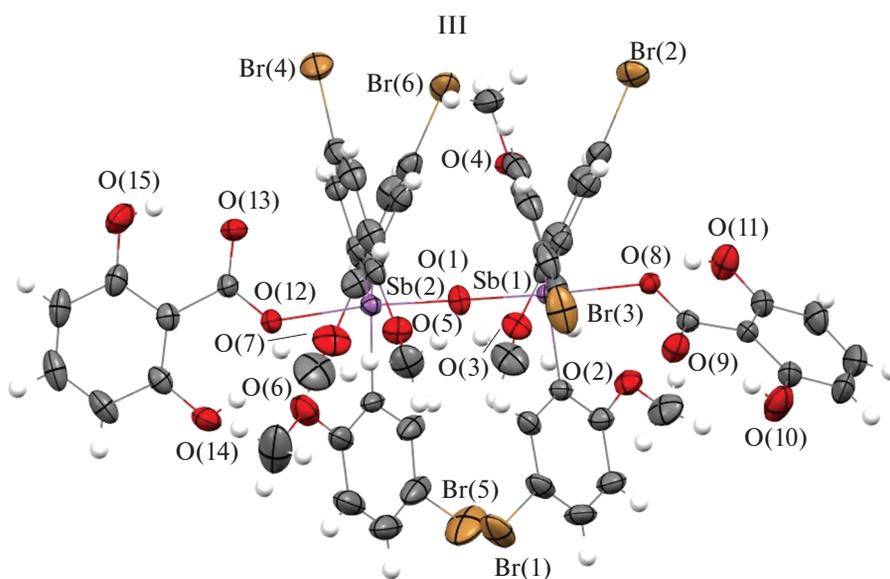


Рис. 2. Молекулярная структура соединения III · MeCN (сольватная молекула ацетонитрила не показана).

Таблица 1. Основные длины связей и валентные углы в структурах I, II · 2PhH, III · MeCN

Связь	$d, \text{Å}$		Угол		$\omega, \text{град}$
I					
Sb(1)–C(1)	2.122(8)		C(1)Sb(1)O(1)		86.0(3)
Sb(1)–O(1)	2.137(5)		C(1)Sb(1)O(5)		84.6(3)
Sb(1)–O(5)	2.143(6)		O(1)Sb(1)O(5)		170.6(2)
Sb(1)–C(11)	2.082(8)		C(11)Sb(1)C(1)		110.1(3)
Sb(1)–C(21)	2.094(9)		C(11)Sb(1)O(1)		92.1(3)
C(37)–O(1)	1.306(9)		C(11)Sb(1)O(5)		91.9(2)
C(37)–O(1)	1.234(8)		C(11)Sb(1)C(21)		137.5(4)
C(47)–O(5)	1.318(8)		C(21)Sb(1)C(1)		112.5(4)
C(47)–O(6)	1.227(8)		C(21)Sb(1)O(1)		91.2(3)
			C(21)Sb(1)O(5)		91.6(3)
II · 2PhH					
Sb(1)–O(8)	2.185(2)		O(1)Sb(1)O(8)		175.29(6)
Sb(1)–O(1)	2.161(2)		C(21)Sb(1)O(8)		88.70(10)
Sb(1)–C(21)	2.115(3)		C(21)Sb(1)O(1)		90.94(10)
Sb(1)–C(11)	2.116(3)		C(21)Sb(1)C(11)		138.79(11)
Sb(1)–C(1)	2.131(3)		C(21)Sb(1)C(1)		112.06(12)
O(8)–C(47)	1.308(3)		C(11)Sb(1)O(8)		91.12(10)
O(9)–C(47)	1.246(3)		C(11)Sb(1)O(1)		92.24(10)
			C(11)Sb(1)C(1)		109.14(11)
			C(1)Sb(1)O(8)		88.77(10)
			C(1)Sb(1)O(1)		87.01(10)
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
III · MeCN					
Sb(1)–O(8)	2.263(4)	O(1)Sb(1)O(8)	177.27(15)	O(1)Sb(2)O(12)	173.77(16)
Sb(1)–O(1)	1.925(4)	O(1)Sb(1)C(21)	91.46(18)	O(1)Sb(2)C(41)	93.59(18)
Sb(1)–C(21)	2.102(5)	O(1)Sb(1)C(11)	98.80(18)	O(1)Sb(2)C(61)	89.92(19)
Sb(1)–C(11)	2.106(5)	O(1)Sb(1)C(1)	94.6(2)	O(1)Sb(2)C(51)	92.3(2)
Sb(1)–C(1)	2.101(5)	C(21)Sb(1)O(8)	86.21(16)	C(41)Sb(2)O(12)	91.51(18)
Sb(2)–O(12)	2.214(4)	C(21)Sb(1)C(11)	122.8(2)	C(61)Sb(2)O(12)	91.30(19)
Sb(2)–O(1)	1.936(4)	C(11)Sb(1)O(8)	81.31(16)	C(61)Sb(2)C(41)	113.7(2)
Sb(2)–C(41)	2.104(5)	C(1)Sb(1)O(8)	87.69(18)	C(61)Sb(2)C(51)	119.9(2)
Sb(2)–C(61)	2.100(5)	C(1)Sb(1)C(21)	113.4(2)	C(51)Sb(2)O(12)	81.81(19)
Sb(2)–C(51)	2.103(5)	C(1)Sb(1)C(11)	121.5(2)	C(51)Sb(2)C(41)	126.0(2)
		Sb(1)O(1)Sb(2)	178.1(2)		

бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой также протекает с участием только карбоксильной группы, но с образованием продукта иного строения – биядерного сурьмаорганического с мостиковым атомом кислорода, где атомы сурьмы также имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-90061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (Sharutin V.V.,

- Sharutina O.K., Poddel'sky A.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
2. *Гущин А.В., Малеева А.И., Кипелкин Е.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 274 (*Gushchin A.V., Maleeva A.I., Kipelkin E.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 2. P. 227).
<https://doi.org/10.1134/S1070363221020110>
3. *Гущин А.В., Шашкин Д.В., Шербакова Т.С. и др.* // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 6. С. 68.
4. *Li N., Qiu R., Zhang X. et al.* // Tetrahedron 2015. V. 71. № 25. P. 4275.
<https://doi.org/10.1016/J.TET.2015.05.013>
5. *Yang M., Gabbaï F.P.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 8644.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00293>
6. *Yang M., Hirai M., Gabbaï F.P.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 20. P. 6685.
<https://doi.org/10.1039/C9DT01357A>
7. *Mushtaq R., Rauf M., Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 31. № 5. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
8. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierskib L. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 3. P. 971.
<https://doi.org/10.1039/C7DT04171C>
9. *Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. № 1. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.004>
10. *Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. № 15. P. 254.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.01.003>
11. *Zhang X., Cui L., Zhang X. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
12. *Thepe T.C., Garascia R.I., Selvoski M.A. et al.* // Sci. 1977. V. 77. № 3. P. 134.
13. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2017. Т. 9. № 3. С. 71.
<https://doi.org/10.14529/chem170309>
14. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 1. С. 92 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 1. P. 85).
<https://doi.org/10.1134/S1070363216010151>
15. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В.* // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 902 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Molokova O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 832).
<https://doi.org/10.1134/S0036023612010226>
16. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусова А.П. и др.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1536.
17. *Quan L., Yin H., Cui J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 23. P. 3708.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.040>
18. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 1. С. 136 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 1. P. 105).
<https://doi.org/10.1134/S1070363220010168>
19. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.032>
20. *Jiang J., Yin H., Wang F. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8563.
<https://doi.org/10.1039/c3dt50221j>
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. *Baruchki H., Coles S.L., Costello J.F. et al.* // Dalton Trans. 2000. V. 14. P. 2319.
<https://doi.org/10.1039/b002337j>

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
КОМПЛЕКСОВ 1,3-ДИ-*n*-ТОЛИЛ-5-(5'-АЛЛИЛ-2'-ЭТОКСИБЕНЗИЛ)-
1,3,5-ДИАЗАФОСФАЦИКЛОГЕКСАНА С СОЛЯМИ Ni(II) И Pt(II)**

© 2022 г. А. С. Балужева¹ *, Э. И. Мусина¹, Ф. З. Баймухаметов¹, Г. Н. Никонов¹,
А. Т. Губайдуллин¹, И. А. Литвинов¹, А. А. Карасик¹

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

**e-mail: anna@iopc.ru*

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.

DOI: 10.31857/S0132344X22080084

Раздел “Финансирование” следует считать недействительным.