

СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 11, 2021

Координационные соединения переходных металлов с роданин-3-уксусной кислотой <i>А. Витиу, Э. Корочану, П. Боурош</i>	655
Влияние природы заместителей в оксиакридиновых лигандах на люминесцентные свойства и цитотоксичность цинковых комплексов <i>Т. В. Балашова, С. К. Полякова, А. А. Кукинов, Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин, В. А. Ильичев, Ю. А. Грачева, Т. А. Антоненко, Е. Р. Милаева, М. Н. Бочкарев</i>	668
Синтез, молекулярное и кристаллическое строение комплексов 1-(4-метоксифенил)-1,4-дегидро-5Н-тетразол-5-тиона и 1-(2-метоксифенил)-1,4-дегидро-5Н-тетразол-5-тиона с хлоридом кадмия <i>Р. К. Аскеров, В. К. Османов, О. Н. Ковалева, Е. В. Баранов, Г. К. Фукин, Д. Г. Фукина, А. В. Боряков, А. М. Магеррамов, А. В. Борисов</i>	679
Синтез, магнитные и цитотоксические свойства комплексов галогенидов меди(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом <i>А. Д. Иванова, Т. А. Кузьменко, А. И. Смоленцев, Л. А. Шелудякова, Л. С. Ключова, А. С. Богомяков, А. Н. Лавров, Л. Г. Лавренова</i>	689
Образование кластера с металлоостовом $M_4^{II}M_2^{III}$ при окислении аддукта цимантрена марганца(II) кислородом воздуха в тетрагидрофуране <i>М. А. Уварова, С. Е. Нефедов</i>	698
Связывание золота(III) из растворов кластером $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$: получение, термическое поведение и самоорганизация супрамолекулярной структуры двойного комплекса $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2][AgCl_2]Cl \cdot 2CHCl_3$ (роль вторичных взаимодействий $Au \cdots Cl, Ag \cdots S, Cl \cdots Cl$) <i>Е. В. Корнеева, Е. В. Новикова, О. В. Лосева, А. И. Смоленцев, А. В. Иванов</i>	707

УДК 541.49;546.02;548

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РОДАНИН-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. А. Витиу^{1, 2}, Э. Коропчану², П. Боурош^{1, 3, *}

¹Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

²Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

³Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Представлен синтез и структурные исследования методом РСА семи соединений, полученных взаимодействием переходных металлов с роданин-3-уксусной кислотой (RdaH). Состав этих соединений можно представить формулами: [Co(Rda)₂(H₂O)₄] (I), [Ni(Rda)₂(H₂O)₄] (II), [Zn(Rda)₂(H₂O)₄] (III), [Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)₂(H₂O)₂]_n (IV), [Co(Rda)₂(Bipy)(H₂O)₂]_n (V), [Cd(Rda)₂(Bpe)]_n (VI) и [Co(Gly)₃] · H₂O (VII), где 5,5'-Rda-RdaH₂ – новый лиганд, продукт конденсации двух молекул RdaH, Bipy – 4,4-бипиридин, Bpe – бис(4-пиридил)этан, Gly – глицин (CIF files CCDC № 2070334–2070339 (I–VI) соответственно). Соединения I–III и VII – мооядерные молекулярные комплексы, IV–VI – 1D-координационные полимеры. В I–III Rda координируется через один атом кислорода карбоксильной группы как монодепротонированный монодентатный лиганд, а в VII – этот лиганд в результате сольвотермального синтеза претерпевает распад с образованием молекул глицина. Полимер IV образован новым лигандом (5,5'-Rda-Rda)²⁻, который координируется как бис-депротонированный бидентатно-мостиковый лиганд, а в V и VI мостиковыми нейтральными лигандами выступают молекулы класса бис-пиридиновых – Bipy и Bpe. При этом в V Rda координируется как в I–III, а в VI – два кристаллографически независимых лиганда Rda координируются различно: один – бидентатно-хелатным способом к одному атому кадмия, другой – тридентатно-хелатным – к двум атомам металла.

Ключевые слова: комплексы переходных металлов, роданин-3-уксусная кислота, координационные полимеры, конденсация лиганда, РСА

DOI: 10.31857/S0132344X21110062

Химия роданина и его различных производных вызывает особый интерес как важный класс гетероциклических соединений с различными донорными атомами и широким спектром свойств, связанных в основном с их биологической активностью [1, 2], включая их применение в качестве потенциальных фармацевтических препаратов [1, 3–5]. При этом известны своей биологической активностью и их соединения с различными металлами [6, 7], так как установлено, что действие лекарств интенсифицируется, когда они вводятся в форме комплексов металла [8, 9]. Анализ результатов Кембриджского банка структурных данных (КБСД) [10] показал, что для синтеза различных соединений используются такие роданин-3-карбоновые кислоты, как роданин-3-уксусная кислота и ее два гомолога – роданин-3-пропионовая и роданин-3-масляная кислоты [11]. При этом структура роданин-3-уксусной кислоты определена как в виде безводного соединения, так и моногидрата [12]. С помощью 1,3-диполярного циклоприсоединения получены различные производные, которые показали анти-

микробную и антидиабетическую активность [13–15]. Для выяснения влияния гетероатома на структуру оловоорганических соединений исследованы карбоксилатсодержащие лиганды, которые имеют дополнительный гетеродонорный атом (например, N, O или S), связанный с циклом, и являются потенциально тридентатными лигандами [16]. При этом электроноакцепторное производное роданина (Rd) – роданин-3-уксусная кислота (RdaH, схема 1) – было признано перспективным кандидатом как компонент сенсibilизированных красителей для солнечных элементов [17].

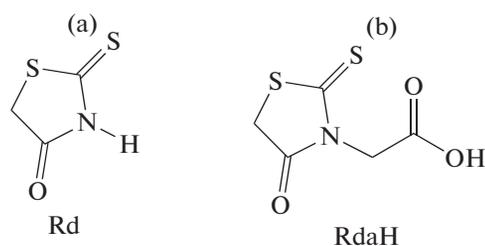


Схема 1.

Одним из важнейших направлений в координационной химии является сборка молекул, в состав которых входят более одного атома металла, с целью получения полимерных материалов, проявляющих ряд полезных свойств [18, 19]. Введение в синтетическую среду бидентатных мостиковых лигандов дипиридинового класса способствует образованию би- [20] или полиядерных комплексов [21].

В настоящей работе представлен синтез и структурные исследования методом РСА семи соединений, полученных взаимодействием различных солей переходных металлов с роданин-3-уксусной кислотой (**RdaH**). Состав полученных комплексов Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) можно представить формулами: $[\text{Co}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (I), $[\text{Ni}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (II), $[\text{Zn}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (III), $[\text{Zn}(5,5'\text{-Rda-Rda})(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (IV), $[\text{Co}(\text{Rda})_2(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (V), $[\text{Cd}(\text{Rda})_2(\text{Bpe})]_n$ (VI) и $[\text{Co}(\text{Gly})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VII), где 5,5'-Rda-RdaH₂ – новый лиганд, полученный конденсацией двух молекул RdaH, Bipy – 4,4-бипиридин, Bpe – бис(4-пиридил)этан, Gly – глицин. Соединение $[\text{Co}(\text{Gly})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VII) получено в результате распада лиганда RdaH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители (“х. ч.”) без дополнительной очистки.

Синтез $[\text{Co}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (I). Соль $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.036 г, 1 ммоль) и RdaH (0.039 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель диметилформаида (**Dmf**). Полученный раствор перемешивали в течении 10 мин при комнатной температуре (25°C). Желтоватый раствор отфильтровывали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию монокристаллов, которые отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Выход ~20%.

Найдено, %: C 26.36; H 4.40; N 5.98.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Co}$
вычислено, %: C 26.53; H 3.56; N 6.19.

Синтез $[\text{Ni}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (II). Смесь $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.013 г, 1 ммоль) и RdaH (0.039 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Раствор желтого цвета, полученный после перемешивания при комнатной температуре (25°C), оставляли в закрытом сосуде. При медленном испарении получены монокристаллы, которые отфильтровывали и высушивали

на воздухе при комнатной температуре. Выход ~25%.

Найдено, %: C 26.37; H 4.42; N 5.98.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Ni}$
вычислено, %: C 26.59; H 3.56; N 6.19.

Синтез $[\text{Zn}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (III). Соль $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.036 г, 1 ммоль) и RdaH (0.039 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Полученный раствор желтого цвета после перемешивания при комнатной температуре (25°C) фильтровали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию монокристаллов коричневого цвета, которые отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Выход ~40%.

Найдено, %: C 26.37; H 4.42; N 5.98.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Zn}$
вычислено, %: C 26.59; H 3.56; N 6.19.

Синтез $[\text{Zn}(5,5'\text{-Rda-Rda})(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (IV). Навески 0.025 г (1 ммоль) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.078 г (2 ммоль) RdaH растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Раствор желтого цвета, полученный после перемешивания при комнатной температуре (25°C), фильтровали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию игольчатых монокристаллов коричневого цвета, которые отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход ~70%.

Найдено, %: C 30.62; H 3.35; N 8.82.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Zn}$
вычислено, %: C 30.80; H 3.55; N 8.98.

Синтез $[\text{Co}(\text{Rda})_2(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (V). Соль $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.036 г, 1 ммоль), RdaH (0.039 г, 1 ммоль) и Bipy (0.019 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Полученный раствор желтого цвета перемешивали при комнатной температуре (25°C) и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к появлению коричневых монокристаллов, которые отделяли фильтрованием и высушивали при комнатной температуре. Выход ~35%.

Найдено, %: C 41.76; H 3.34; N 9.69.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4\text{Co}$
вычислено, %: C 41.94; H 3.51; N 9.78.

Синтез $[\text{Cd}(\text{Rda})_2(\text{Bpe})]_n$ (VI). Навески $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.025 г, 1 ммоль), RdaH (0.039 г, 1 ммоль)

и Вре (0.018 г, 0.1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Полученный после перемешивания при комнатной температуре (25°C) раствор желтого цвета отфильтровывали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию игольчатых оранжевых монокристаллов, которые отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход ~30%.

Найдено, %: C 46.62; H 3.42; N 9.75.
 Для C₂₂H₂₀N₄O₆S₄Cd
 вычислено, %: C 46.79; H 3.59; N 9.92.

Синтез [Co(Gly)₃] · (H₂O) (VII). Co(BF₄)₂ · 6H₂O (0.036 г, 1 ммоль), RdaH (0.039 г, 1 ммоль) и Вре (0.018 г, 0.1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Образовавшийся раствор помещали в тефлоновый сосуд объемом 8 мл герметически закрытого металлического реактора и нагревали при 100°C в течении 48 ч при постоянной температуре. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0.06°C/мин. Полученный раствор желтого цвета отфильтровывали и оставляли в закрытом сосуде. При медленном испарении раствора получены игольчатые монокристаллы коричневого цвета, которые отделяли фильтрованием, промывали этиловым эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Найдено, %: C 30.05; H 4.96; N 17.57.
 Для C₆H₁₂N₃O₇Co
 вычислено, %: C 30.25; H 5.07; N 17.64.

РСА. Экспериментальные данные для I–VII получали при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение). Определение параметров элементарной ячейки и обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программы CrysAlis Oxford Diffraction Ltd. [22]. Структуру соединений определяли прямыми методами и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов, используя комплекс программ SHELX-97 [23]. Позиции атомов водорода молекул воды получены из разностных синтезов Фурье, а остальных – рассчитаны геометрически. Координаты всех атомов Н уточнены изотропно в модели “жесткого тела” с U_{эфф} = 1.2U_{экр} или 1.5U_{экр}, соответствующих атомов С, N и О. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента структур I–VII приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы соединений I–VI – в табл. 2, а геометриче-

ские параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей (ВС) для I–VI – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры для структур I–VI депонированы в КБСД (№ 2070334–2070339; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения [Co(Rda)₂(H₂O)₄] (I), [Ni(Rda)₂(H₂O)₄] (II), [Zn(Rda)₂(H₂O)₄] (III), [Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)₂(H₂O)₂]_n (IV), [Co(Rda)₂(Bipy)(H₂O)₂]_n (V), [Cd(Rda)₂(Bpe)]_n (VI) и [Co(Gly)₃] · H₂O (VII) получены при взаимодействии тетрафтороборатов Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) с роданин-3-уксусной кислотой (RdaH). Сольвотермальный метод синтеза использовался только для VII. При этом для получения координационных полимеров в синтезе V–VII были вовлечены дополнительно лиганды с мостиковой функцией класса бис(пиридинов). В результате удалось получить как моноядерные комплексные соединения (I–III, VII), так и координационные полимеры (IV–VI) молекулярного типа.

Взаимодействием M(BF₄)₂ · 6H₂O (M = Co, Ni, Zn) с RdaH в смеси вода–метанол с добавлением нескольких капель Dmf получили три изоструктурных изоморфных соединения I–III. Эти соединения кристаллизуются в пространственных группах P₂/c и P₂/n моноклинной сингонии (табл. 1). Молекулярные комплексы Co(II), Ni(II) и Zn(II) центросимметричны (рис. 1) и в них к центральному атому металла координированы монодентатно через один атом кислорода карбоксильной группы два монодепротонированных органических лиганда Rda⁻, а дополняют координационный полиэдр металла четыре молекулы воды. В результате октаэдрические координационные полиэдры металлов образованы одинаковым набором донорных атомов O₆. Межатомные расстояния в I–III: Co(1)–O(1), Co(1)–O(1w) и Co(1)–O(2w) равны 2.106(2), 2.141(2) и 2.087(2) Å соответственно, Ni(1)–O(1), Ni(1)–O(1w) и Ni(1)–O(2w) равны 2.076(5), 2.114(5) и 2.042(5) Å соответственно, а Zn(1)–O(1), Zn(1)–O(1w) и Zn(1)–O(2w) равны 2.112(2), 2.057(2) и 2.177(2) Å соответственно (табл. 2). При этом найдено, что в трех соединениях Sn(IV) лиганд Rda⁻ связывается с атомами металла бидентатно-хелатным или бидентатно-мостиковым способом, используя оба или один атом кислорода карбоксильной группы соответственно [16]. Таким образом, хотя этот лиганд имеет O₃S набор донорных атомов, но и в I–III, и в соединениях Sn(IV) он координируется, используя только атомы кислорода карбоксильной группы.

Координированные молекулы воды в I–III играют важную роль в образовании кристаллических структур (табл. 3). Во-первых, одна молекула

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

Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII
Состав	$C_{10}H_{16}N_2O_{10}S_4Co$	$C_{10}H_{16}N_2O_{10}S_4Ni$	$C_{10}H_{16}N_2O_{10}S_4Zn$	$C_{16}H_{22}N_4O_{10}S_4Zn$	$C_{20}H_{20}N_4O_8S_4Co$	$C_{22}H_{20}N_4O_6S_4Cd$	$C_6H_{12}N_3O_7Co$
<i>M</i>	511.42	511.20	517.86	639.98	631.57	677.06	297.12
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	5.2319(5)	5.2163(5)	5.2532(3)	15.6602(12)	11.1768(10)	9.4114(5)	6.2298(12)
<i>b</i> , Å	26.3588(18)	26.347(2)	26.3076(13)	5.1186(3)	11.3964(9)	11.6492(7)	14.230(2)
<i>c</i> , Å	7.1645(10)	6.9610(5)	7.0027(3)	17.3621(15)	21.0680(18)	13.1979(6)	12.128(2)
α , град	90	90	90	90	90	110.653(5)	90
β , град	113.342(9)	110.103(9)	110.365(5)	114.245(10)	99.367(8)	100.339(4)	101.46(2)
γ , град	90	90	90	90	90	98.007(5)	90
<i>V</i> , Å ³	907.17(17)	898.38(14)	907.27(8)	1268.97(16)	2647.8(4)	1299.33(13)	1053.7(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.872	1.890	1.896	1.633	1.584	1.731	1.873
μ , мм ⁻¹	1.461	1.600	1.869	1.354	1.015	1.208	1.660
<i>F</i> (000)	522	524	528	640	1292	680	608
Размеры кристалла, мм	$0.40 \times 0.14 \times 0.03$	$0.28 \times 0.18 \times 0.05$	$0.42 \times 0.22 \times 0.06$	$0.40 \times 0.20 \times 0.04$	$0.38 \times 0.22 \times 0.05$	$0.34 \times 0.28 \times 0.12$	$0.42 \times 0.09 \times 0.02$
Область θ , град	$3.09-25.04$	$3.09-25.05$	$3.10-25.50$	$2.96-24.99$	$3.05-25.50$	$3.02-25.50$	$3.34-25.05$
Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 5,$ $-29 \leq k \leq 30,$ $-5 \leq l \leq 8$	$-5 \leq h \leq 6,$ $-31 \leq k \leq 21,$ $-6 \leq l \leq 8$	$-6 \leq h \leq 4,$ $-20 \leq k \leq 31,$ $-8 \leq l \leq 8$	$-18 \leq h \leq 17,$ $-6 \leq k \leq 5,$ $-13 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-7 \leq k \leq 13,$ $-22 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 9,$ $-13 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 4,$ $-7 \leq k \leq 16,$ $-14 \leq l \leq 14$
Число измеренных/независимых рефлексов (R_{int})	2908/1605 (0.0266)	2905/1582 (0.0319)	3222/1690 (0.0240)	3959/2216 (0.0311)	4751/2463 (0.0683)	8249/4807 (0.0268)	3431/1863 (0.0494)
Заполнение, %	99.6	99.1	99.8	99.4	99.5	99.8	99.5
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1294	1284	1472	1547	1671	4204	1394
Число уточняемых параметров	124	125	125	162	171	335	154
GOOF	1.000	1.002	1.000	1.005	1.000	1.003	1.007
<i>R</i> факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0384$ $wR_2 = 0.0787$	$R_1 = 0.0740$ $wR_2 = 0.2207$	$R_1 = 0.0369$ $wR_2 = 0.0886$	$R_1 = 0.0587$ $wR_2 = 0.1598$	$R_1 = 0.0706$ $wR_2 = 0.1721$	$R_1 = 0.0345$ $wR_2 = 0.0804$	$R_1 = 0.0646$ $wR_2 = 0.1526$
<i>R</i> факторы (по всему массиву)	$R_1 = 0.0529$ $wR_2 = 0.0841$	$R_1 = 0.0890$ $wR_2 = 0.2316$	$R_1 = 0.0438$ $wR_2 = 0.0926$	$R_1 = 0.0891$ $wR_2 = 0.1835$	$R_1 = 0.1031$ $wR_2 = 0.2052$	$R_1 = 0.0421$ $wR_2 = 0.0864$	$R_1 = 0.0889$ $wR_2 = 0.1688$
$\Delta\rho_{max}/\rho_{min}, e \text{ \AA}^{-3}$	$0.294/-0.327$	$0.702/-0.689$	$0.307/-0.328$	$0.628/-0.543$	$0.908/-0.646$	$0.541/-0.501$	$1.501/-0.765$

Таблица 2. Межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах структур I–VI

Связь	I (M = Co)	II (M = Ni)	III (M = Zn)	IV (M = Zn)	V (M = Co)	VI (M = Cd)
	<i>d, Å</i>					
M(1)–O(1)	2.106(2)	2.076(5)	2.112(2)	2.087(3)	2.062(3)	2.307(2)
M(1)–(1w)/O(2)**	2.141(2)	2.114(5)	2.177(2)	2.067(3)	2.144(3)	2.356(2)
M(1)–O(2w)/O(4)/N(2)	2.087(2)	2.042(5)	2.057(2)	2.138(4)	2.158(6)	2.380(2)
Me(1)–O(1w)/O(4)/N(3)*/O(5)					2.165(6)	2.397(2)
Me(1)–O(1)**						2.660(3)
Me(1)–N(3)						2.326(2)
Me(1)–N(4)*						2.300(2)
Угол						
<i>ω, град</i>						
O(1)Me(1)O(1w)/O(2)**	89.32(9)	90.2(2)	90.00(9)	88.8(1)	90.0(1)	123.50(10)
O(1)Me(1)O(1)**						74.91(9)
O(1)Me(1)O(2w)/O(4)/N(2)/O(4)	90.68(8)	91.5(2)	90.79(8)	92.3(2)	90.03(9)	91.07(10)
O(1)Me(1)O(1)*/O(5)	180	180	180	180	180.0(2)	146.01(10)
O(1)Me(1)O(1w)*/N(3)	90.68(9)	89.8(2)	90.00(9)	91.2(1)	90.0(1)	90.54(9)
O(1)Me(1)O(2w)*/N(3)*/N(4)*	89.32(8)	88.5(2)	89.21(8)	87.7(2)	89.97(9)	91.58(10)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(2w)/O(4)*/N(2)/O(4)	89.59(9)	90.3(2)	89.56(8)	88.5(2)	87.37(10)	144.76(8)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(1)*/O(5)	90.68(9)	89.8(2)	90.00(9)	91.2(1)	90.0(1)	90.13(8)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(1w)*/N(3)	180	180	180	180	174.7(2)	85.56(8)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(2w)*/O(4)*/N(3)*/N(4)*	90.40(9)	89.7(2)	90.45(8)	91.5(2)	92.63(10)	91.72(8)
O(2)**Me(1)O(1)**						51.05(8)
O(2w)/O(4)/N(2)Me(1)O(2w)*/O(4)*/N(3)*/O(5)	180	180	180	180	180	54.97(7)
O(4)Me(1)O(1)**						163.35(9)
O(4)Me(1)N(3)						87.65(9)
O(4)Me(1)N(4)*						94.16(9)
O(5)Me(1)N(3)						87.04(9)
O(5)Me(1)N(4)*						92.23(9)
O(5)Me(1)O(1)**						138.75(9)
N(3)Me(1)O(1)**						101.15(8)
N(4)*Me(1)O(1)**						77.62(8)
N(3)Me(1)N(4)*						177.19(8)

I: * -x - 2, -y, -z - 2; II: * -x + 2, -y, -z; III: * -x + 1, -y + 1, -z + 1; IV: * -x + 2, -y + 1, -z + 1; V: * -x, y, z + 1/2, ** x, y - 1, z; VI: * x - 1, y - 1, z; ** -x, -y + 1, -z + 1.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в I–VI

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрическое преобразование для A
	D–H	H...A	D...A		
I					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.93	2.05	2.961(3)	165	$-x-1, -y, -z-2$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.93	2.00	2.916(3)	168	$-x-1, -y, -z-1$
O(2w)–H(1)···O(2)	0.91	1.79	2.649(3)	157	x, y, z
O(2w)–H(2)···O(3)	0.80	2.03	2.821(3)	170	$-x-1, -y, -z-1$
C(4)–H(4)···S(2)	0.97	3.02	3.728(4)	131	$x+1, -y+1/2, z+1/2$
II					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.83	2.22	2.969(7)	150	$x+1, y, z$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.88	2.03	2.912(7)	178	$x, y, z-1$
O(2w)–H(1)···O(3)	0.86	1.95	2.798(8)	167	$-x+2, -y, -z+1$
O(2w)–H(2)···O(2)	0.86	1.83	2.637(8)	157	x, y, z
C(4)–H(4)···S(2)	0.97	3.03	3.728(9)	130	$x-1/2, -y+1/2, z+1/2$
III					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.89	2.08	2.959(3)	172	$-x+2, -y+1, -z+1$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.89	2.04	2.908(3)	168	$-x+1, -y+1, -z$
O(2w)–H(1)···O(2)	0.89	1.85	2.634(3)	147	x, y, z
O(2w)–H(2)···O(3)	0.88	1.94	2.809(3)	168	$-x+1, -y+1, -z$
C(4)–H(4)···S(2)	0.97	3.00	3.714(3)	131	$x+1/2, -y+3/2, z-1/2$
IV					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.82	2.32	3.129(5)	167	$-x+2, -y, -z+1$
O(1w)–H(1)···O(2)	0.86	1.94	2.608(5)	134	$-x+2, -y+1, -z+1$
C(2)–H(2)···O(2)	0.97	2.54	3.424(7)	151	$x, y-1, z$
C(6)–H(6)···O(1)	0.93	2.60	3.212(8)	124	x, y, z
C(7)–H(7A)···S(2)	0.96	2.91	3.553(10)	126	x, y, z
C(7)–H(7B)···O(2)	0.96	2.60	3.447(11)	147	$x, -y+3/2, z-1/2$
C(8)–H(8A)···O(1w)	0.96	2.56	3.450(11)	154	$x, y+1, z$
V					
O(1w)–H(1)···O(3)	0.85	1.99	2.837(6)	174	$x-1/2, y-1/2, z$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.87	1.97	2.718(6)	144	x, y, z
C(4)–H(4)···O(2)	0.97	2.52	3.076(7)	117	$-x+1/2, -y+3/2, -z+1$
C(7)–H(7)···O(1)	0.93	2.59	3.409(6)	147	$-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$
C(8)–H(8A)···O(1w)	0.96	2.56	3.450(11)	154	$x, y+1, z$
VI					
C(4)–H(1B)···O(6)	0.97	2.34	3.255(7)	157	$-x-1, -y+1, -z+1$
C(9)–H(9A)···O(5)	0.97	2.45	3.015(4)	117	$-x, -y+2, -z+2$
C(9)–H(9B)···O(2)	0.97	2.52	3.298(5)	138	$x, y+1, z+1$
C(15)–H(15)···O(2)	0.93	2.51	3.158(4)	127	$-x, -y+1, -z+1$
C(22)–H(22)···O(4)	0.93	2.56	3.406(4)	151	$-x, -y+2, -z+1$

воды вовлечена в формировании внутримолекулярной ВС O(w)–H...O с некоординированным атомом кислорода карбоксильной группы, образуя псевдогексаметаллоцикл, стабилизируя тем самым комплекс (рис. 2а). Эта же молекула воды

участвует в образовании межмолекулярной ВС, объединяя комплексы металлов в цепочки, вовлекая как акцептор карбонильный атом кислорода связанный с пентациклом. Вторая молекула воды участвует в образовании двух межмолекулярных ВС

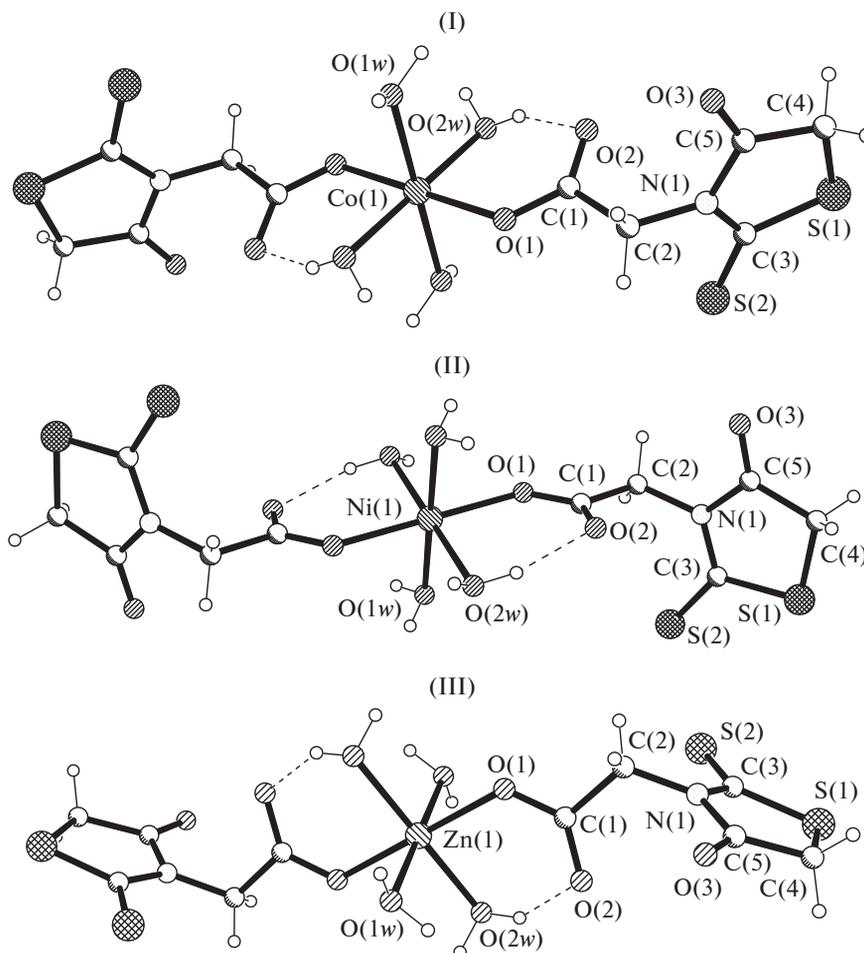


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов I–III.

O(w)–H...O, в результате одна ВС стабилизирует сформированные цепочки, а другая – объединяет цепочки в слой (рис. 26). В супрамолекулярный 3D-каркас комплексы ассоциируются посредством взаимодействий S...S, расстояния в I–III равны 3.619, 3.608 и 3.615 Å соответственно (рис. 3). Длина R-алкильной цепи и межмолекулярные взаимодействия S...S влияют на упаковку молекул в кристалле, обеспечивая превосходную долговременную стабильность тонкопленочных транзисторов на воздухе [24]. При этом можно отметить вовлечение атомов серы и в образование слабых межмолекулярных ВС C(4)–H...S(2) (табл. 3).

Соединение IV кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$

(табл. 1). Независимая часть элементарной ячейки содержит один атом цинка, который находится в центре симметрии, 1/2 лиганда (5,5'-Rda-Rda)²⁻, одну молекулу Dmf и одну молекулу воды. В кристалле эти компоненты образуют centrosymmetric координационный 1D-полимер, мостиковую *exo*-бидентатную функцию выполняет дважды депротонированный новый органический лиганд 5,5'-Rda-Rda²⁻, полученный реакцией конденсации двух лигандов Rda⁻ (схема 2). Этот эффект конденсации был выявлен ранее для различных производных RdaH [25, 26].

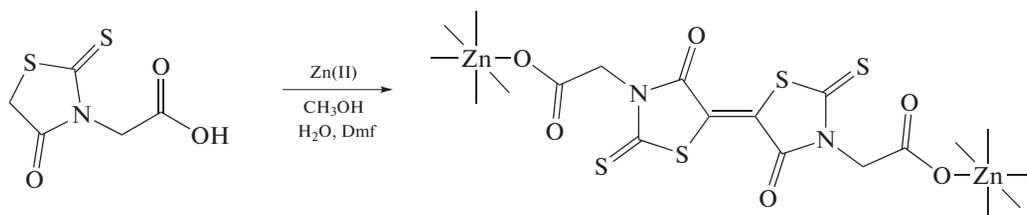


Схема 2.

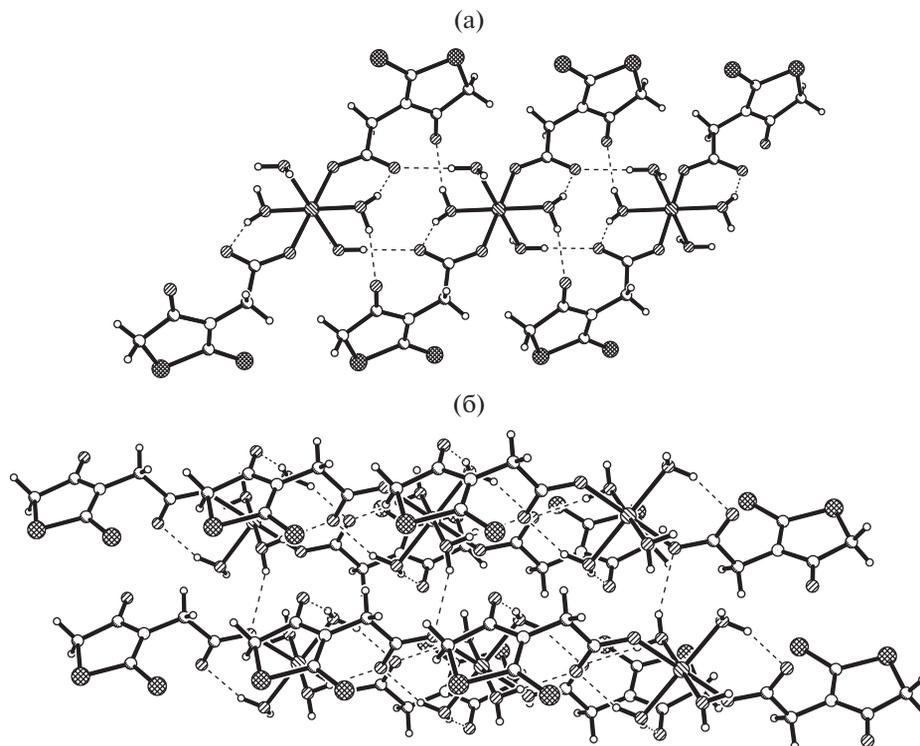


Рис. 2. Строение цепочки в соединении II (а), объединение цепочек из комплексов Ni(II) с образованием слоя в II (б).

Октаэдрический координационный полиэдр металла в IV образован донорным набором атомов O_6 , два атома кислорода принадлежащие двум органическим дианионам $5,5'$ -Rda-Rda²⁻, а остальные четыре – двум координированным молекулам Dmf и двум молекулам воды (рис. 4а). Межатомные расстояния в координационном полиэдре металла: Zn–O(1) 2.087(3) Å, Zn–O(Dmf) 2.138(4) Å, Zn–O(w) 2.067(3) Å (табл. 2).

Координационные 1D-полимеры в кристалле стабилизированы внутримолекулярными ВС O(1w)–H··O(1), донором протона выступает молекула воды, а акцептором – некоординированный атом кислорода карбоксильной группы лиганда $5,5'$ -Rda-Rda²⁻, с образованием гексапсевдометаллоцикла, подобно найденным в I–III. Эта же молекула воды вовлечена в образование и более слабой межмолекулярной ВС O(w)–H··O(1)* (табл. 3). В результате, в кристалле цепочки объединены межмолекулярными ВС как O(w)–H··O(1), так и C–H··O в слое (рис. 4б). Трехмерный каркас формируют взаимодействия S··S (3.493 Å), образующие между органическими лигандами координационных полимеров гексамакроциклы SCSSCS (рис. 5).

Попытки получить комплексы переходных металлов с RdaH и дополнительными мостиковыми лигандами класса *bis*(пиридина) привели к образованию двух новых координационных 1D-полимеров V и VI, однако взаимодействие соли

Co(II) с RdaH и Bpe привело к получению уже известного комплексного соединения Co(II) с глицином VII [27].

Соединение V кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки выявлен атом металла и лиганд $Viру$ с симметрией C_2 , один монодепротонированный лиганд Rda⁻ и одна молекула воды, последние в общем положении. Октаэдрический координационный полиэдр Co(II) образован набором донорных атомов N_2O_4 (рис. 6а). В экваториальной плоскости полиэдра расположены все атомы кислорода, два из которых принадлежат двум органическим дианионам Rda⁻ и двум молекулам воды, межатомные расстояния Co–O(Rda) и Co–O(w) равны 2.062(3) и 2.144(3) Å соответственно (табл. 2). При этом в аксиальных позициях полиэдра расположены два атома азота, принадлежащих двум лигандам $Viру$, межатомное расстояние Co–N равно 2.158(6) Å. Так как $Viру$ координируется к двум атомам металла как *exo*-бидентатный лиганд, то в кристалле выявлены цепочки координационных 1D-полимеров. Межатомное расстояние между двумя атомами металла, связанными лигандом $Viру$, равно 11.396 Å, а диэдральный угол между ароматическими циклами последнего равен 121.18°. Так как лиганды Rda⁻ координируются к атому металла монодентатно, вовлекая лишь один атом кислорода карбоксильной группы, последние вместе с

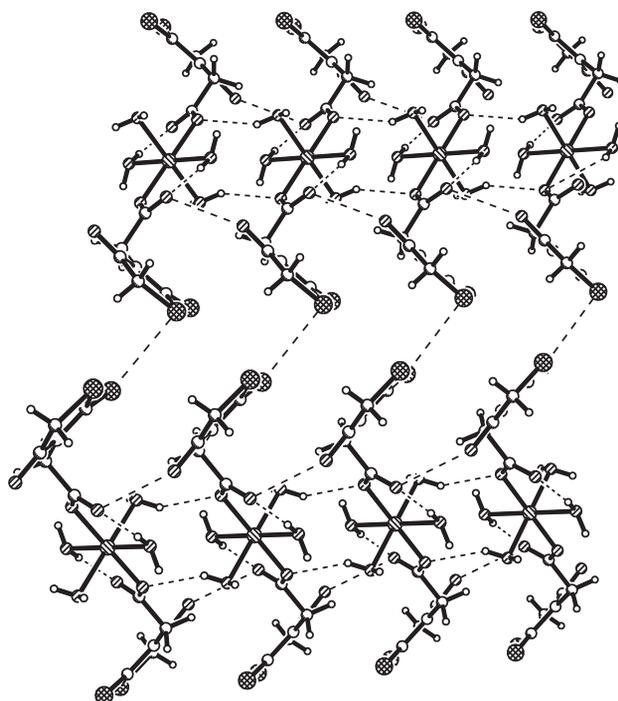


Рис. 3. Формирование супрамолекулярного 3D-полимера за счет взаимодействия S...S в кристалле II.

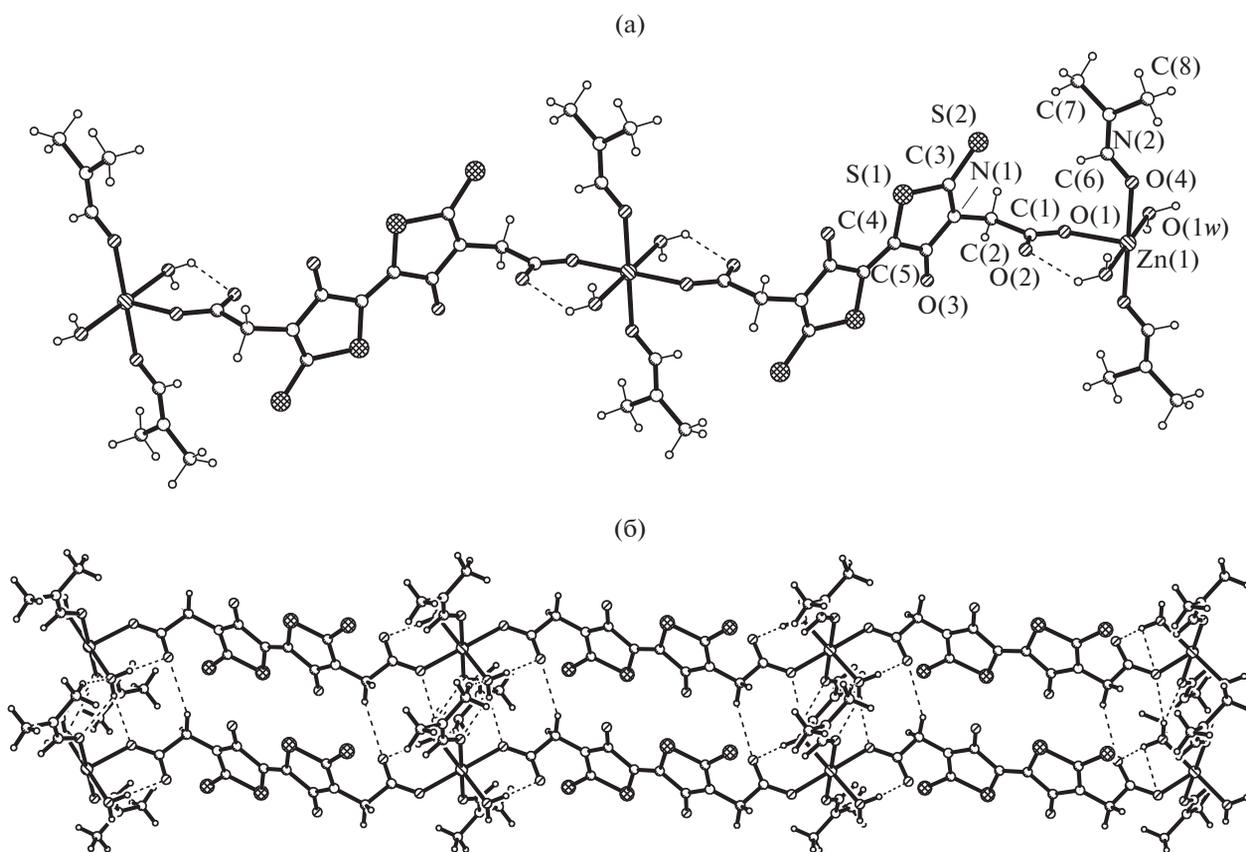


Рис. 4. Формирование координационного 1D-полимера в IV (а), объединение координационных полимеров в слои в IV посредством водородных связей (б).

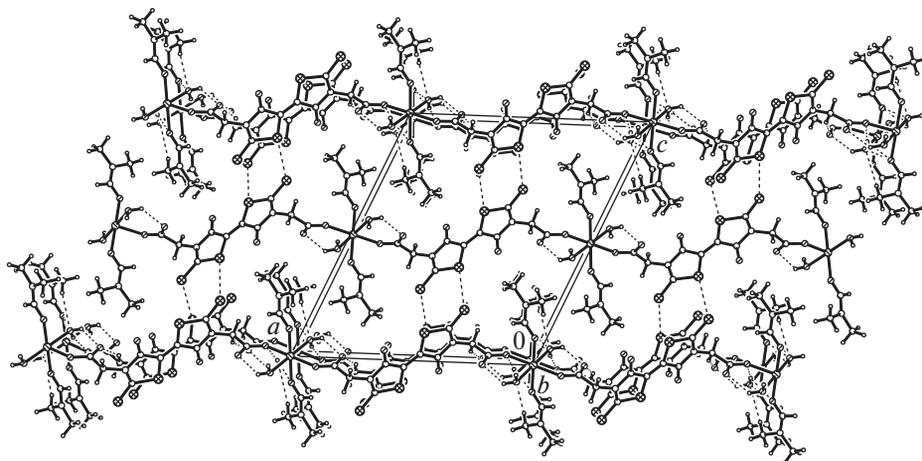
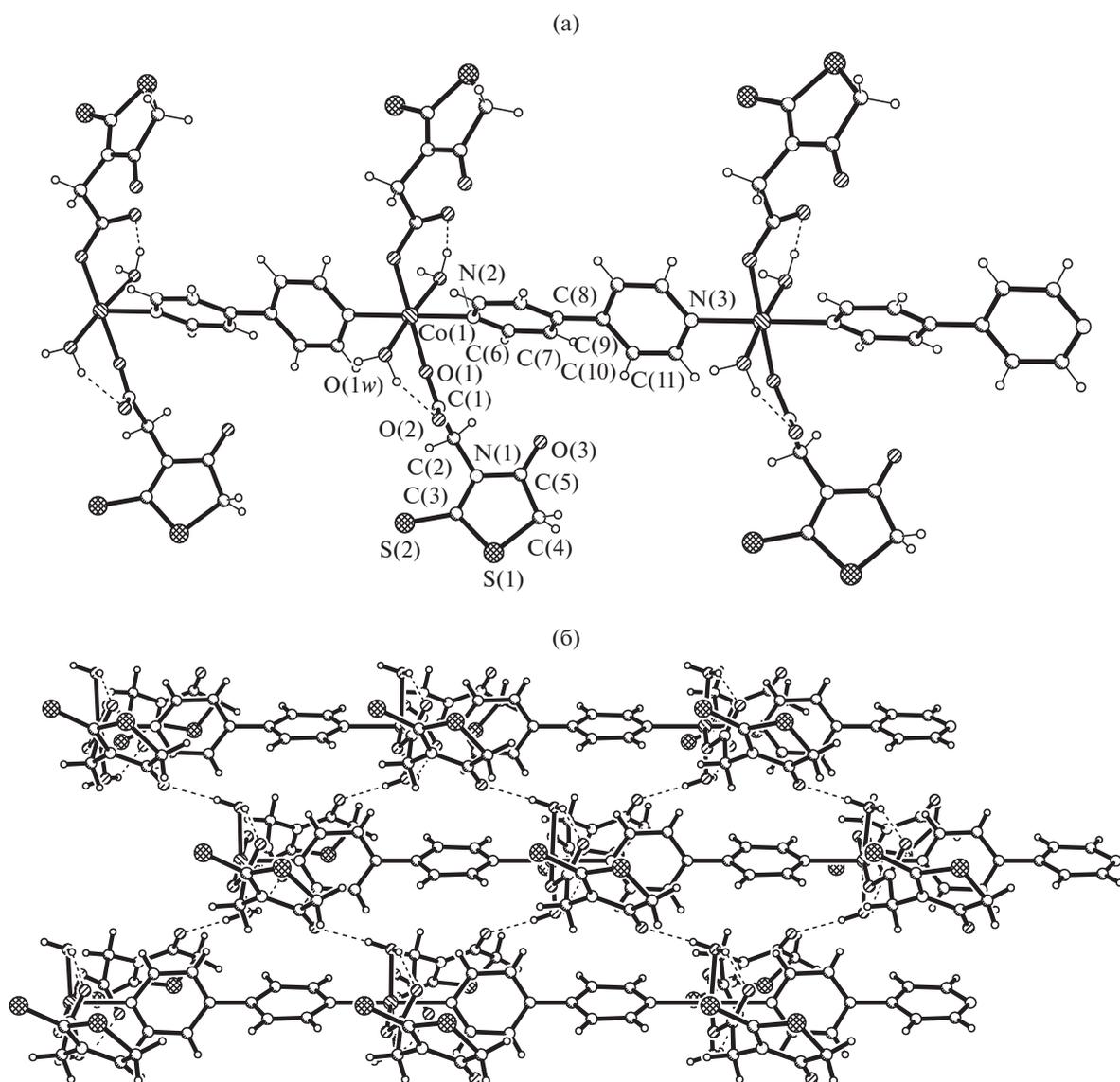


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры IV.

Рис. 6. Формирование координационного 1D-полимера посредством Віру в V (a), формирование слоя посредством межмолекулярных ВС $O(1w) \cdots H \cdots O$ между координационными полимерами в V (б).

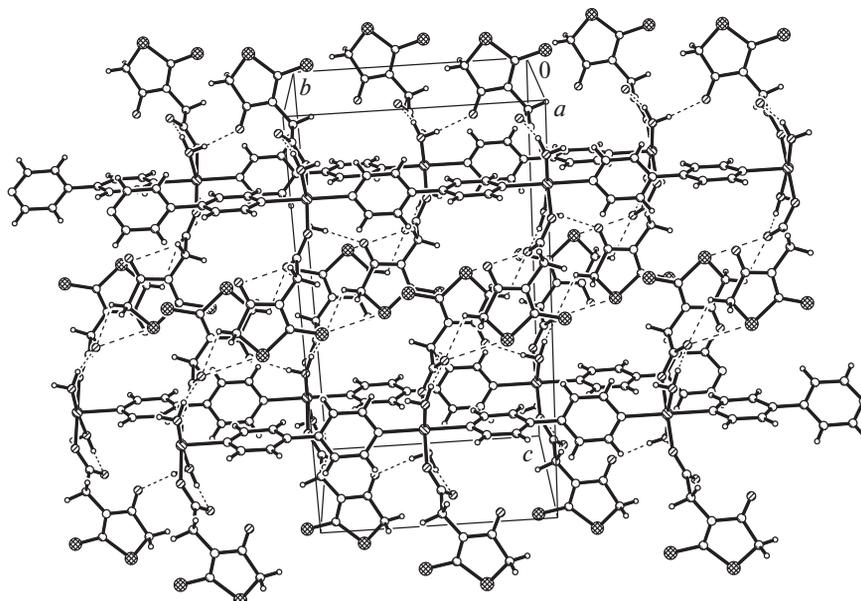


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры V.

молекулами воды не развивают, а лишь украшают координационные цепочки в кристалле.

Позиции всех компонентов координационно-го полимера стабилизированы внутримолекулярными $\text{BC O}(w)-\text{H}\cdots\text{O}$ с образованием гексаметаллоциклов, в которых донорами протонов служат молекулы воды, а акцепторов — некоординированные атомы кислорода карбоксильных групп (табл. 3). В кристалле координационные цепочки объединены в слои посредством межмолекулярных $\text{BC O}(w)-\text{H}\cdots\text{O}$, в которых донорами протонов служат молекулы воды, а акцепторов — карбонильные атомы кислорода лиганда Rda^- , связанные с пентациклом (табл. 3, рис. 6б). Формирование трехмерного каркаса в кристалле обеспечено лишь слабыми взаимодействиями типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 3) и $\text{O}(2)\cdots\text{S}(1)^*$ (3.122 Å) между мостиковыми органическими лигандами соседних координационных полимеров (рис. 7).

Использование соли $\text{Cd}(\text{II})$ и Bpe вместо $\text{Co}(\text{II})$ и Bipr привело к образованию соединения VI, нового как по составу, так и по строению. Соединение VI кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (табл. 1). В элементарной ячейке кристалла выявлены один атом металла, два монодепротонированных лиганда Rda^- и один лиганд Bpe в общих положениях. В результате не только различного способа координации двух кристаллографически независимых лигандов Rda^- , но и отличного от найденного способа в I—III и V, в кристалле формируются центросимметричные биядерные фрагменты $[\text{Cd}(\text{Rda})_2]_2$, в которых два органических лиганда координируются тридентатно-мостиковым способом: бидентатно-хелатным способом к одному атому металла и монодентатно — к другому, а два лиганда — только би-

дентатно-хелатным способом к одному атому металла, все четыре лиганда используют лишь атомы кислорода карбоксильных групп (рис. 8а). Такие способы координации для этого лиганда ранее найдены в соединениях $\text{Sn}(\text{IV})$ [16]. Эти биядерные фрагменты развиваются дальше в координационные 1D-полимеры в виде ленты посредством мостиковых *exo*-бидентатных лигандов Bpe . Координационный полиэдр атома $\text{Cd}(\text{I})$ образован набором донорных атомов N_2O_5 , т.е. КЧ атома металла равно 7 и форма координационного полиэдра — пентагональная бипирамида (рис. 8а). Межатомные расстояния $\text{Cd}-\text{O}(\text{Rda})$ находятся в интервале 2.307(2)–2.660(3) Å, а $\text{Cd}-\text{N}$ равны 2.300(2) и 2.326(2) Å (табл. 2). Межатомное расстояние $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ в центросимметричном биядерном фрагменте равно 3.949 Å, а вдоль лиганда Bpe — 13.919 Å (рис. 8б). В кристалле ленточные координационные 1D-полимеры связаны между собой лишь слабыми межмолекулярными $\text{BC C}-\text{H}\cdots\text{O}$ с вовлечением донорных групп как лигандов Rda^- , так и Bpe , а как акцепторы участвуют атомы кислорода лиганда Rda^- (табл. 3, рис. 9).

Попытка получить комплексы $\text{Co}(\text{II})$ с RdaH и Bpe сольватотермальным способом привела к распаду лиганда RdaH и получения соединения с глицином VII (рис. 10), уже известного в литературе, но полученного прямым способом [27].

Таким образом, структурное исследование соединений $[\text{Co}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (I), $[\text{Ni}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (II), $[\text{Zn}(\text{Rda})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (III), $[\text{Zn}(5,5'-\text{Rda}-\text{Rda})(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (IV), $[\text{Co}(\text{Rda})_2(\text{Bipr})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (V) и $[\text{Cd}(\text{Rda})_2(\text{Bpe})]_n$ (VI) показало, что роданин-3-уксусная кислота (RdaH) в комплексах ведет себя как монодепротонированный лиганд, который может координироваться к атомам металла моно-,

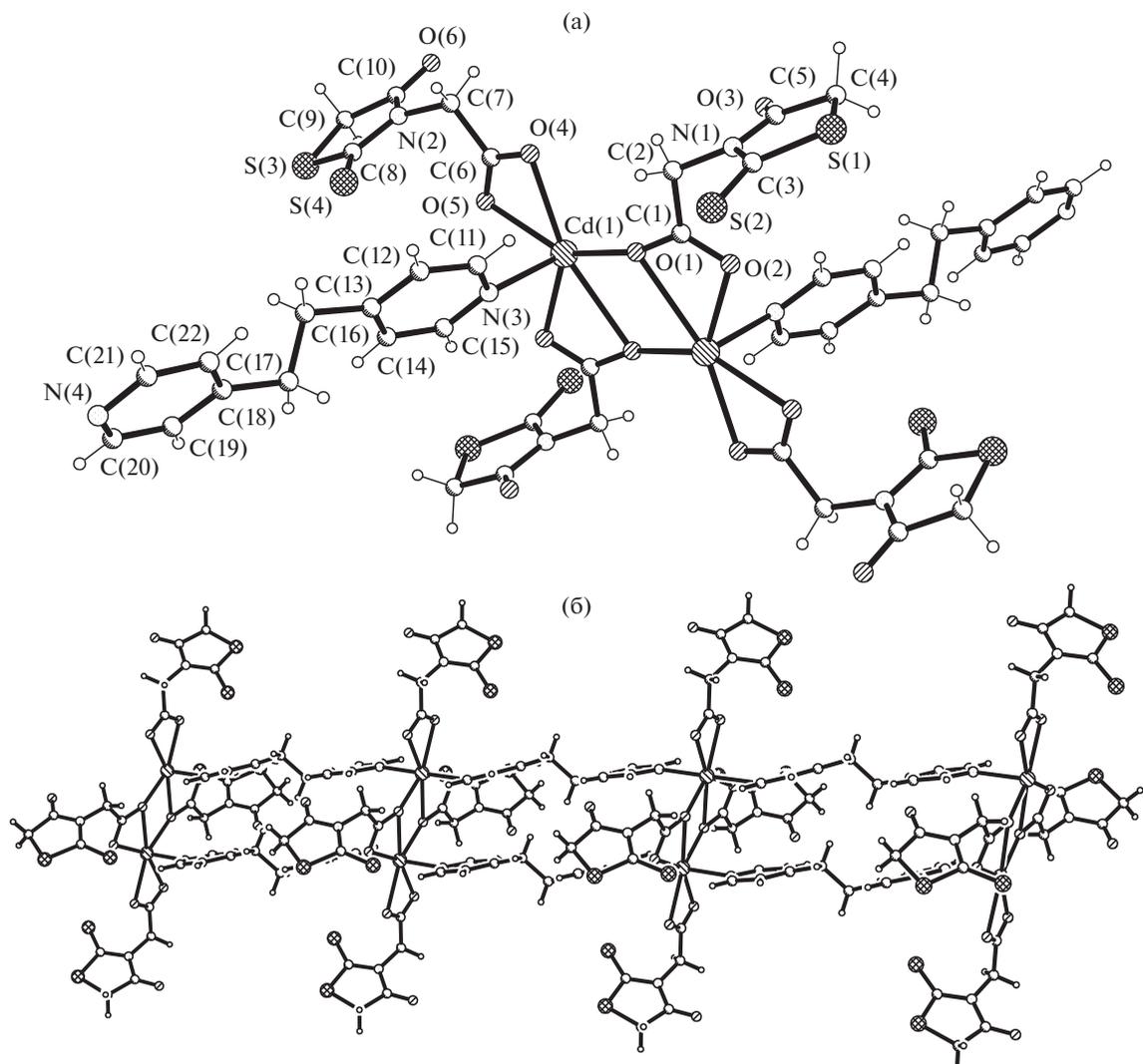


Рис. 8. Формирование бициклического фрагмента в VI (а), объединение бициклических фрагментов посредством Br с образованием двойного координационного 1D-полимера в VI (б).

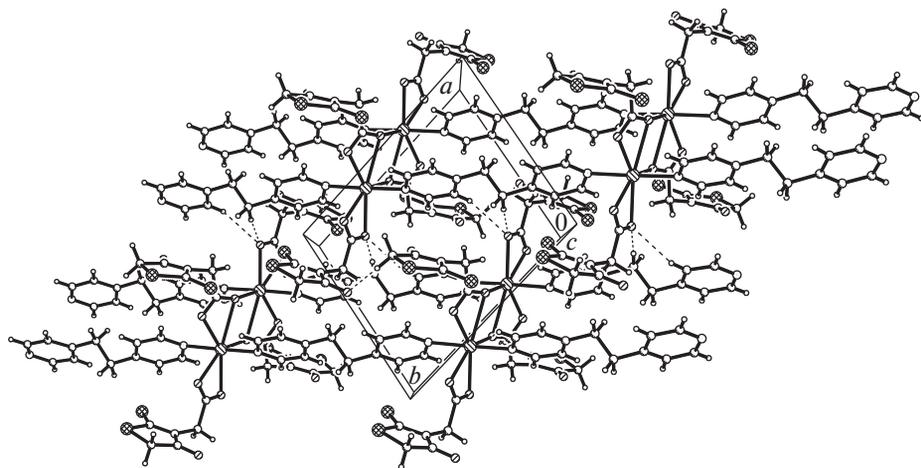


Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры VI.

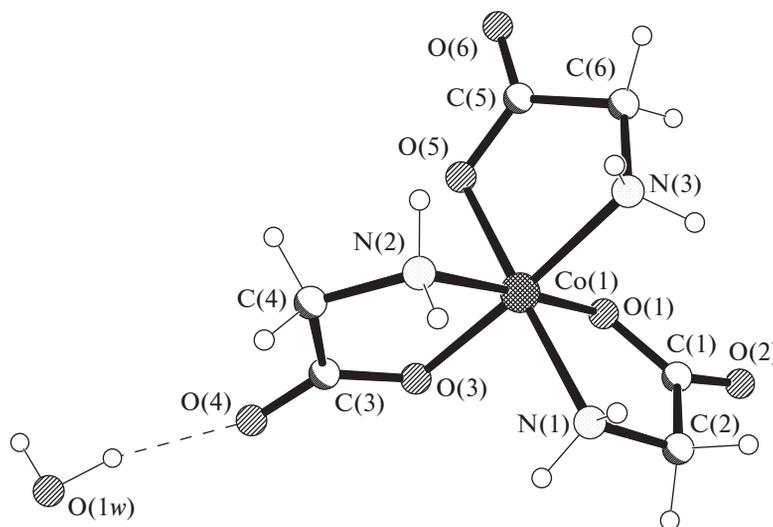


Рис. 10. Молекулярная структура комплекса VII.

би- или тридентатно, используя только атомы кислорода карбоксильной группы. В определенных условиях конденсация двух подобных лигандов привела к образованию нового лиганда с ехтомостиковой функцией. Однако в основном получить координационные полимеры с RdaH можно, привлекая лишь дополнительные лиганды класса бис-пиридинов с мостиковой функцией.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.15 и 20.80009.5007.28 Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gendy El.Z., Abdel Rahman R.M., Fazy M.M., Mahmoud M.B. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1990. V. 67. P. 927.
- Shah V., Pant C.K., Joshi P.C. // *Asian J. Chem.* 1993. V. 5. P. 83.
- Vicini P., Geronikaki A., Anastasia K. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2006. V. 14. P. 3859.
- Zervosen A., Lu W.P., Chen Z. et al. // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2004. V. 48. P. 961.
- Liu H.L., Li Z., Anthonsen T. // *Molecules.* 2000. V. 5. P. 1055.
- Sen M., Sathya C.D. // *Ind. J. Exp. Bio.* 1994. V. 13. P. 279.
- Kshirsagar V., Gandhe S., Gautam M. D. // *Asian J. Chem.* 2008. V. 20. № 6. P. 4955.
- Gupta P.N., Raina A. // *Asian J. Chem.* 1990. V. 2. P. 73.
- Kodama M., Mahatma A.B., Raut A.K. // *Bull. Chem. Soc.* 1994. V. 63. P. 592.
- Allen F.H. // *Acta Crystallogr. B.* 2002. V. 58. № 1–3. P. 380.
- Tejchman W., Skorska-Stania A., Zesławska E. // *J. Chem. Crystallogr.* 2016. V. 46. P. 181.
- Barakat A., Ali M., Al-Majid A.M., Ghabbour H.A. // *Z. Kristallogr. New Crystal Struct.* 2017. V. 232. P. 141.
- Barakat A., Ghabbour H.A., Al-Majid A.M. et al. // *Z. Kristallogr. New Crystal Struct.* 2016. V. 231. P. 319.
- Jin X., Zheng C.J., Song M.X. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2012. V. 56. P. 203.
- Murugan R., Anbazhagan S., Sriman Narayanan S. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. № 8. P. 3272.
- Zhang R., Sun J., Ma C. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 4366.
- Liang M., Xu W., Cai F. et al. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. C111. P. 4465.
- Coropceanu E., Croitor L., Gdaniec M. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* V. 362. № 7. P. 2151.
- Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. et al. // *Cryst-EngComm.* 2012. V. 14. P. 3750.
- Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 2. P. 814.
- Croitor L., Coropceanu E., Chisca D. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 6. P. 3015.
- CrysAlis RED. O.D.L. Version 1.171.34.76. 2003.
- Sheldrick G. // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- Iijima K., Le Gal Y., Lorcy D., Mori T. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 18400.
- Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1330.
- Mohamed G., Omar M., Ibrahim A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. № 12. P. 4801.
- Zhao X.-J., Du M., Wang Y., Bu X.-H. // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 692. № 1–3. P. 155.

УДК 535.37+546.47+547.835.5

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ОКСИАКРИДИНОВЫХ ЛИГАНДАХ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2021 г. Т. В. Балашова^{1, *}, С. К. Полякова^{1, 2}, А. А. Кукинов¹, Р. В. Румянцев¹, Г. К. Фукин¹, В. А. Ильичев¹, Ю. А. Грачева³, Т. А. Антоненко³, Е. Р. Милаева³, М. Н. Бочкарев^{1, 2}

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

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

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

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

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 01.04.2021 г.

Синтезированы комплексы цинка с оксиакридиновыми лигандами $Zn(Аcr)_2$ и $[Zn(Аcr)Et]_2$ и методом РСА установлено их строение (CIF files CCDC № 2063229 и 2063230 соответственно). При возбуждении светом ($\lambda = 405$ нм) комплексы обнаружили эмиссию средней интенсивности с максимумами при 700 и 630 нм. Оба соединения проявили также слабые электролюминесцентные свойства. Из всего ряда полученных соединений цинка с оксиакридиновыми лигандами $Zn(Аcr^R)_2$ и $[Zn(Аcr^R)Et]_2$ ($R = Me, Br, H$) наиболее люминесцентно активными оказались комплексы с метильными заместителями в лигандах. Результаты проведенного МТТ-теста показали умеренную цитотоксическую активность полученных соединений.

Ключевые слова: 1,3-ди-*трет*-бутилакридин-4-ол, цинк, заместители, фотолюминесценция, электролюминесценция, цитотоксичность, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21100017

Несмотря на многочисленные исследования в области органических светоизлучающих устройств (OLED), поиск новых эффективных люминофоров и изучение процессов трансформации энергии продолжают во многих исследовательских центрах [1–4]. Комплексы металлов основной группы с лигандами оксихинолинового типа нашли широкое применение в качестве электролюминесцентных (ЭЛ) материалов: Zn [5], Cd [6], Cu [7], Al [8]. Среди них комплексы цинка привлекли особое внимание благодаря высокой фото- и электролюминесцентной активности, высокой термостойкости, легкой сублимации в вакууме и широкому спектру настраиваемых электронных свойств, легко изменяющихся при введении заместителей в лиганды. В ряду цинкорганических люминофоров оксихинолинолатные комплексы демонстрируют наиболее высокий квантовый выход фотолюминесценции [9]. 4-Гидроксиакридин можно представить, как производное 8-гидрокси-хинолина с расширенной π -системой [10, 11], что позволяет предположить наличие у него и комплексов на его основе люминесцентных свойств. Комплексы 4-гидроксиакридина с двухвалентными катионами, в том числе Zn^{2+} , уже нашли применение

в качестве эмиссионного компонента при разработке новых OLED [12, 13]. Кроме того, акридины относятся к группе природных соединений, обладающих выраженной антибактериальной и противоопухолевой активностью. Комплексные соединения акридинового ряда проявляют фармакологическую активность как противоопухолевые и противопаразитарные препараты. Ожидалось, что введение в структуру акридиновых лигандов алкильных заместителей должно привести к увеличению растворимости этих соединений в органических растворителях, что требуется для их применения в биомедицине и технологии OLED [14, 15].

В настоящей работе представлен синтез и фотофизические свойства комплексов цинка с пространственно затрудненным 1,3-ди-*трет*-бутилакридин-4-олом. Для учета изменения электронной структуры выполнены теоретические расчеты уровней энергии ВЗМО/НСМО. Обсуждается влияние заместителей и строения полученных соединений (схема 1) на положение максимума люминесценции, а также ее интенсивность.

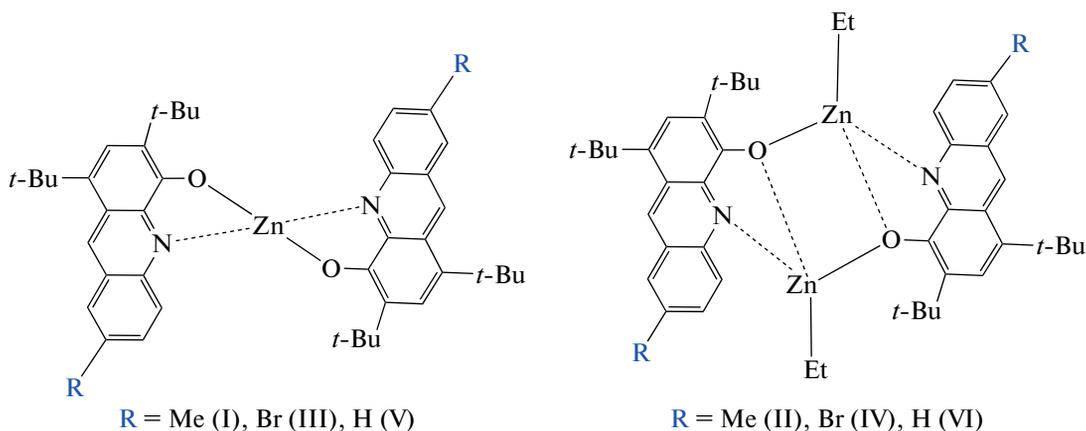


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. Диметоксиэтан (DME) сушили бензофенонкетилем натрия, пентан — над натрием по стандартным методикам и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. В работе применяли коммерческий реактив Et_2Zn (Aldrich). Комплексы $\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{Me}})_2$ (I), $[\text{Zn}(\text{Et})(\text{Acr}^{\text{Me}})]_2$ (II), $\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{Br}})_2$ (III) и $[\text{Zn}(\text{Et})(\text{Acr}^{\text{Br}})]_2$ (IV) синтезировали, как описано ранее [16], лиганд 1,3-ди-*трет*-бутилакридин-4-ол $[\text{H}(\text{Acr})]$ — по методике [17].

Синтез $\text{Zn}(\text{Acr})_2$ (V). Раствор 26 мг (0.21 ммоль) диэтилцинка в 5 мл ДМЕ добавляли к раствору 129 мг (0.42 ммоль) $\text{H}(\text{Acr})$ в 10 мл ДМЕ. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Удаляли все летучие продукты. Полученное вещество промывали холодным пентаном и высушивали в вакууме. Выход V в виде бордового порошка 113 мг (79%). Кристаллы, пригодные для РСА, получали при перекристаллизации комплекса V из смеси растворителей ДМЭ—диэтиловый эфир (1 : 1).

Найдено, %: C 74.31; H 7.09; N 4.20.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$
вычислено, %: C 74.38; H 7.13; N 4.13.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 1622 ср, 1589 сл, 1577 с, 1558 ср, 1514 с, 1438 с, 1408 ср, 1373 ср, 1344 с, 1306 ср, 1280 ср, 1253 ср, 1239 ср, 1219 ср, 1199 сл, 1146 ср, 1104 ср, 992 ср, 975 сл, 955 сл, 941 ср, 925 сл, 895 сл, 879 сл, 849 сл, 817 сл, 764 с, 744 с, 645 ср, 624 ср, 600 сл, 548 сл, 531 ср, 517 сл, 505 сл, 477 ср. ЯМР ^1H (400 МГц; пиридин- d_5 ; δ , м.д.): 10.02 (д., $J = 8.9$ Гц, 1H), 9.59 (с., 1H), 8.18 (д., $J = 8.3$ Гц, 1H), 8.06 (с., 1H), 7.89–7.83 (м., 1H), 7.56–7.51 (м., 1H), 2.00 (с., 9H), 1.71 (с., 9H).

Синтез $[\text{Zn}(\text{Et})(\text{Acr})]_2$ (VI). Раствор 61 мг (0.49 ммоль) диэтилцинка в 5 мл ДМЕ добавляли к раствору 135 мг (0.41 ммоль) $\text{H}(\text{Acr})$ в 10 мл ДМЕ. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. При медленном удалении летучих продуктов и растворителя выпадают оранжевые кристаллы комплекса VI. Выход 160 мг (81%).

Найдено, %: C 68.89; H 7.35; N 3.44.
Для $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}_2$
вычислено, %: C 68.91; H 7.29; N 3.49.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 1627 ср, 1593 сл, 1590 с, 1556 сл, 1512 с, 1410 ср, 1394 сл, 1348 с, 1303 сл, 1283 сл, 1275 сл, 1234 ср, 1218 сл, 1183 сл, 1167 сл, 1145 с, 1095 ср, 1026 сл, 1009 сл, 953 сл, 939 сл, 918 ср, 893 сл, 882 ср, 846 сл, 821 сл, 764 с, 745 с, 701 сл, 641 ср, 629 ср, 601 ср, 593 сл, 520 с, 476 сл. ЯМР ^1H (400 МГц; пиридин- d_5 ; δ , м.д.): 10.03 (д., $J = 8.8$ Гц, 1H), 9.60 (с., 1H), 8.19 (д., $J = 8.2$ Гц, 1H), 8.07 (с., 1H), 7.90–7.85 (м., 1H), 7.57–7.52 (м., 1H), 2.01 (с., 9H), 1.77 (т., $J = 8.1$ Гц, 3H), 1.72 (с., 9H), 1.32 (кв., $J = 8.2$ Гц, 2H).

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} (суспензии в вазелиновом масле). С, H, N, S-элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer. Спектры поглощения записывали в кварцевой кювете диаметром 1 см на спектрометре PerkinElmer Lambda-25 от 200 до 700 нм. Спектры фотoluminesценции (ФЛ) регистрировали на спектрометре USB2000 при возбуждении диодным лазером 405 нм. Спектры ЯМР ^1H записывали в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ при 298 К на спектрометре Bruker Avance III 400 с рабочей частотой 400 МГц. Химические сдвиги ядер ^1H приведены относительно ТМС.

Трехслойные OLED-устройства состава ИТО/TPD/complex/Bath/Yb (ИТО = окись индия-олова

(анод), TPD = N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидин (дырочно-транспортный слой), Bath = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (дырочно-блокирующий слой), Yb = катод) готовили напылением в вакуумной камере при 10^{-6} Торр по методике [18]. Толщину наносимых слоев контролировали с помощью кварцевого резонатора.

Спектры ЭЛ в видимом диапазоне и вольт-амперные (яркостные) характеристики получали на некапсулированных образцах с использованием флуориметра USB-2000 (Ocean Optics), источника питания PPE 3323 (GW Instek) и цифрового мультиметра GDM 8246 (GW Instek).

РСА комплексов V и VI проведен на автоматических дифрактометрах Bruker D8 Quest и Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, φ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) соответственно. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [19] для V и CrysAlisPro [20] для VI. Программы SADABS [21] (V) и алгоритм SCALE3 ABSPACK (VI) [20] использованы для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы методом "dual-space" с использованием программы SHELXT [22]. Все неводородные атомы в комплексах V и VI уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [23]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ для CH_3 групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ для остальных групп). Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для V и VI приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2063229 (V) и 2063230 (VI); ccdc.cam.ac.uk/structures/).

МТТ-тест. Жизнеспособность клеток исследовали с помощью МТТ [3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиум бромид] анализа по методу Никса с небольшими изменениями [24].

МСF-7, линии раковых клеток человека НСТ-116 культивировали в среде DMEM (ПанЭко, Россия) с глутамином (ПанЭко, Россия) и антибиотиками (ПанЭко, Россия) в CO_2 (5%) при 37°C . Соединения растворяли (20 мМ) в ДМСО и затем добавляли в среду для культивирования клеток в необходимой концентрации с максимальным содержанием ДМСО 0.5 об. %. Как показали контрольные эксперименты, в этих концентрациях ДМСО не влияет на жизнеспособность клеток. Ячейки были инкубированы в 96-луночных планшетах (7000 клеток/луночку) и обрабатывали различными концентрациями (от 0.01 до 100 мМ) тестируемых соединений, а также цисплатина при 37°C в течение 72 ч. Жизнеспособность клеток определяли с помощью теста МТТ, который количественно определяет активность дегидрогеназы. Затем клетки инкубировали при 37°C в течение 50 мин с раствором МТТ (10 мл, 5 мг/мл) (SigmaAldrich, Сент-Луис, США). Супернатант отбрасывали, а клетки растворяли в ДМСО (100 мл). Оптическую плотность раствора измеряли при 570 нм с использованием 96-луночного планшета (Anthos Zenyth 2000, Biochrom, Великобритания), а процент выживших клеток рассчитывали по поглощению необработанных клеток. Каждый эксперимент повторяли не менее 3 раз и каждую концентрацию тестировали трижды. Значения концентрации 50% ингибирования (IC_{50}) со стандартным отклонением рассчитывали с помощью GraphPad Prism (версия 5.03).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс V получен из диэтилцинка и 1,3-дипрет-бутилакридин-4-ола (схема 2). Реакция легко протекает при комнатной температуре в ДМЭ, образуются темно-бордовые кристаллы $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. При проведении реакции в соотношении реагентов 1 : 1 или с избытком диэтилцинка образуется комплекс VI в виде ярко-оранжевых кристаллов. Полученные соединения хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, устойчивы на воздухе как в твердом состоянии, так и в растворе.

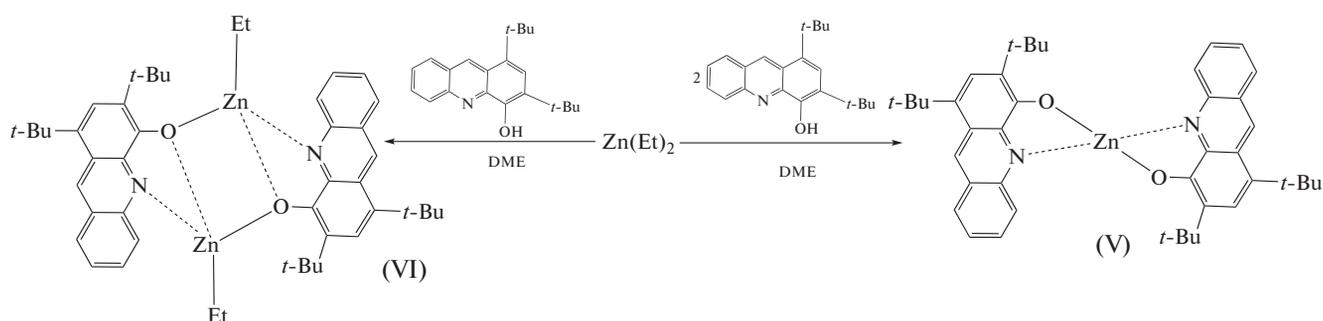


Схема 2.

По данным РСА, комплекс V имеет схожее строение с родственным комплексом, содержащим

метильный заместитель в седьмом положении оксиакридинового лиганда [16]. Катион цинка связан

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур V и VI

Параметр	Значение	
	V	VI
Брутто-формула	$C_{42}H_{48}N_2O_2Zn$	$C_{46}H_{58}N_2O_2Zn_2$
<i>M</i>	678.19	801.68
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>Pc</i>
<i>a</i> , Å	14.9598(6)	10.1326(3)
<i>b</i> , Å	17.4638(6)	13.9696(3)
<i>c</i> , Å	14.4507(5)	15.3811(5)
α , град	90	90
β , град	108.7204(12)	109.095(4)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	3575.6(2)	2057.38(11)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), мг/м ³	1.260	1.294
μ , мм ⁻¹	0.725	1.204
Размер кристалла, мм	0.19 × 0.17 × 0.04	0.51 × 0.22 × 0.10
<i>F</i> (000)	1440	848
θ , град	2.649–26.022	2.916–25.023
Число отражений собранных/независимых	24674/3533	28227/7246
<i>R</i> _{int}	0.0358	0.0490
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0353 0.0795	0.0356 0.0771
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0431 0.0832	0.0466 0.0822
Абсолютный структурный параметр		–0.027(6)
<i>S</i>	1.052	1.033
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.347/–0.352	0.452/–0.262

с двумя бидентатно координированными оксиакридиновыми лигандами (рис. 1). Таким образом, координационное окружение Zn^{2+} в V представляет собой искаженный тетраэдр ($\tau_4 = 0.73$) [25], а координационное число равно четырем.

Основные геометрические характеристики в комплексе V находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными родственными соединениями цинка (КЧ 4) [16, 26, 27]. Лиганды Asg в комплексе V практически плоские. Среднее отклонение атомов от плоскости составляет 0.03 Å. Интересно отметить, что в родственных соединениях [16, 26, 27] двугранный угол между плоско-

стями лигандов варьируется от 86.90° до 88.45°, тогда как в комплексе V значение этого параметра составляет 75.41°. Вероятно, такое взаимное расположение лигандов в V определяется наличием взаимодействий между лигандами соседних молекул. В кристалле формируются бесконечные цепочки (рис. 2). Плоскости лигандов параллельны друг другу, а расстояния между центрами ароматических систем A...B и C...D составляют 3.486 Å. Такие геометрические характеристики свидетельствуют о реализации межмолекулярного π...π-взаимодействия между оксиакридиновыми лигандами [28].

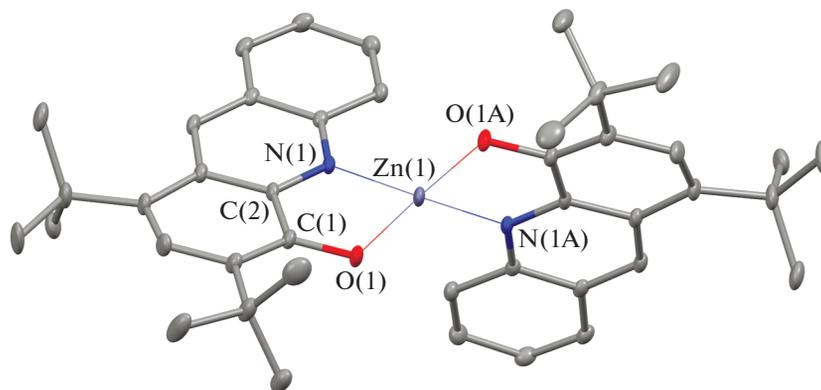


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $\text{Zn}(\text{Acr})_2$ (V). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Основные расстояния и углы в комплексе V: $\text{Zn}(1)\text{--O}(1)$ 1.9315(13), $\text{Zn}(1)\text{--N}(1)$ 2.0253(14), $\text{O}(1)\text{--C}(1)$ 1.327(2), $\text{N}(1)\text{--C}(2)$ 1.355(2), $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ 1.445(3) Å и $\text{O}(1)\text{Zn}(1)\text{N}(1)$ 84.07(6)°, $\text{O}(1)\text{Zn}(1)\text{O}(1\text{A})$ 114.46(8)°, $\text{O}(1)\text{Zn}(1)\text{N}(1\text{A})$ 128.51(6)°, $\text{N}(1)\text{Zn}(1)\text{O}(1\text{A})$ 128.51(6)°, $\text{N}(1)\text{Zn}(1)\text{N}(1\text{A})$ 122.67(8)°.

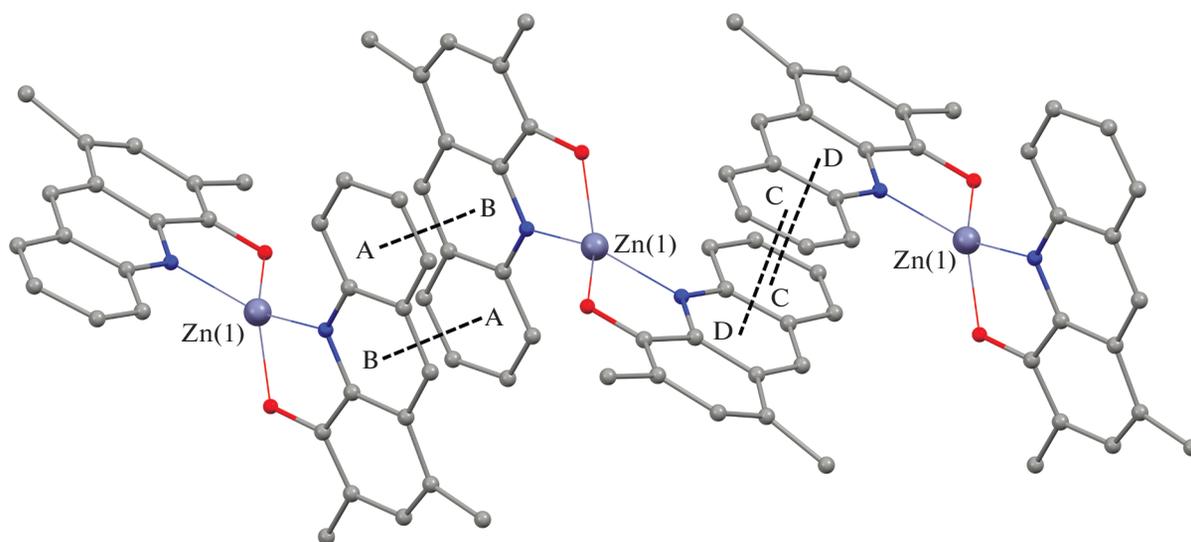


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса V. Атомы водорода и метильные углероды *tert*-бутильных групп не приведены для наглядности.

Комплекс VI представляет собой несимметричный димер (рис. 3), молекулярное строение которого близко с ранее опубликованными родственными комплексами цинка [16]. Как и в комплексе V, каждый атом цинка в комплексе VI имеет искаженное тетраэдрическое окружение ($\tau_4 = 0.77$ и 0.75 для атомов $\text{Zn}(1)$ и $\text{Zn}(2)$ соответственно [25]). Геометрические характеристики оксиацридинового лиганда в VI находятся в хорошем согласии с комплексами V. В свою очередь расстояния $\text{Zn}\text{--O}$ и $\text{Zn}\text{--N}$ в комплексе VI несколько длиннее, чем в комплексе V, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для родственных димерных комплексов цинка [16, 29]. Металлоцикл ZnOZnO в комплексе VI практически плоский. Двугранный угол между плоскостями OZnO со-

ставляет 2.70°. Такое значение лучше совпадает с комплексом цинка, имеющим метильный заместитель, чем с комплексом, имеющим бромный заместитель в оксиацридинового лиганда [16]. В отличие от комплекса V, в кристалле VI не реализуются межмолекулярные $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия. Однако в молекуле плоскости лигандов располагаются под углом 29.79°, а расстояние между центрами пиридиновых фрагментов составляет 3.651 Å (рис. 3). Такие характеристики свидетельствуют о возможной реализации внутримолекулярного $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия [28].

В спектрах поглощения растворов комплексов V и VI в ацетонитриле при комнатной температуре (рис. 4) наряду с интенсивной полосой при 300 нм и полосами между 320 и 380 нм, относящимися к

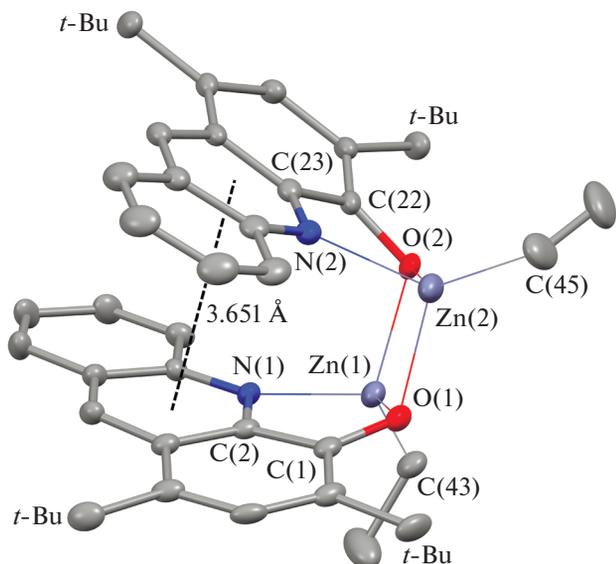


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Acr})(\text{Et})_2]$ (VI). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Основные расстояния и углы в комплексе VI: Zn(1)–O(1) 2.054(3), Zn(1)–O(2) 2.078(3), Zn(2)–O(1) 2.090(3), Zn(2)–O(2) 2.046(4), Zn(1)–N(1) 2.083(4), Zn(2)–N(2) 2.084(4), Zn(1)–C(43) 1.980(5), Zn(2)–C(45) 1.964(6), Zn(1)⋯Zn(2) 2.9663(8), O(1)–C(1) 1.348(6), O(2)–C(22) 1.353(6), N(1)–C(2) 1.343(6), N(2)–C(23) 1.350(6), C(1)–C(2) 1.435(7), C(22)–C(23) 1.445(7) Å и O(1)Zn(1)O(2) 88.31(14)°, O(1)Zn(1)N(1) 79.18(14)°, O(2)Zn(1)N(1) 101.08(14)°, O(1)Zn(2)O(2) 88.19(14)°, O(2)Zn(2)N(2) 79.76(15)°, N(2)Zn(2)O(1) 100.52(15)°, C(43)Zn(1)O(1) 126.65(18)°, C(43)Zn(1)O(2) 123.86(19)°, C(43)Zn(1)N(1) 125.2(2)°, C(45)Zn(2)O(1) 123.2(2)°, C(45)Zn(2)O(2) 119.7(2)°, C(45)Zn(2)N(2) 130.6(3)°.

π – π^* -переходам в ароматических лигандах, наблюдается широкая полоса в области 510–535 нм, которую можно отнести к LMCT-переходу. Введение в ароматическое кольцо электронодонорного ($-\text{CH}_3$) заместителя приводит к небольшому гипсохромному сдвигу, а электроноакцепторного ($-\text{Br}$) заместителя – к батохромному сдвигу в спектрах поглощения (рис. 4).

Модификация хелатирующего лиганда является эффективным способом регулировки оптических свойств комплексов металлов. Известно, что заместители в хинолиновом лиганде в зависимости от их природы и положения в кольце оказывают различное влияние на флуоресцентные свойства, изменяя длину волны излучения и его интенсивность [9, 30]. Существует хорошая корреляция между электронодонорными или акцепторными свойствами заместителей и положением максимумов полос в спектре люминесценции соединений [31]. На примере оксихинолинолятных комплексов цинка и алюминия было показано, что введение в пиридиновое кольцо гидроксигруппы или электро-

ноакцепторных групп в бензольное кольцо приводит к синему сдвигу длины волны излучения [32, 33]. Как видно из рис. 5, введение метильного заместителя в положение С-7 оксиакридинового лиганда существенно увеличивает интенсивность ФЛ, как в случае комплексов $\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{R}})_2$, так и для комплексов $[\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{R}})(\text{Et})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}$) и одновременно смещает максимум ФЛ в коротковолновую область с 635 до 627 нм в случае гетеролигандных комплексов VI и II, но не оказывает влияния на спектры гомолигандных комплексов V и I. Введение бромного заместителя также влияет на положение максимума и интенсивность люминесценции. Для комплексов $\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{R}})_2$ максимум ФЛ смещается незначительно в красную область спектра с 690 до 705 нм, для комплексов $[\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{R}})(\text{Et})_2]$ батохромное смещение максимума ФЛ составляет 50 нм (с 635 до 685 нм). В обоих случаях интенсивность ФЛ существенно уменьшается. Следует отметить, что интенсивность ФЛ для гетеролигандных комплексов II, IV и VI выше, чем для гомолигандных. Из всех полученных соединений самая интенсивная ФЛ наблюдается для гетеролигандного комплекса II с метильными заместителями в оксиакридиновых лигандах, что, по-видимому, связано с особенностями строения кристаллической решетки полученных соединений.

Для оценки влияния метильных и бромных заместителей на электронную структуру акридинолятных комплексов цинка были выполнены DFT-расчеты изолированных молекул соединений V и VI с использованием функционала B3LYP и полноэлектронного базиса 6-31G**. Следует отметить, что выбранный уровень расчетов адекватно воспроизводит геометрические параметры этих молекул в кристалле. Разница в длинах связей в координационной сфере атомов цинка не превышает 0.02 и 0.03 Å в комплексах V и VI соответственно. Квантово-химические расчеты для комплексов I–IV были выполнены ранее [16]. В табл. 2 приведены энергии молекулярных орбиталей соединений $\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{R}})_2$ и $[\text{Zn}(\text{Acr}^{\text{R}})(\text{Et})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}$).

Высшие занятые и низшие свободные молекулярные орбитали (**ВЗМО** и **НСМО**) в комплексах V и VI локализованы в основном на ароматических кольцах (рис. 6). НСМО в соединении VI представляет собой орбиталь чистого оксиакридинового лиганда без вклада атома металла. При переходе к ВЗМО вклад волновых функций каждого из атомов цинка увеличивается до 4%. В комплексе V небольшой вклад атома Zn (~1%) присутствует как в ВЗМО-, так и в НСМО-орбиталях. Поэтому электронные переходы ВЗМО–НСМО могут рассматриваться как межлигандный перенос заряда с незначительным вкладом переноса заряда с металла на лиганд.

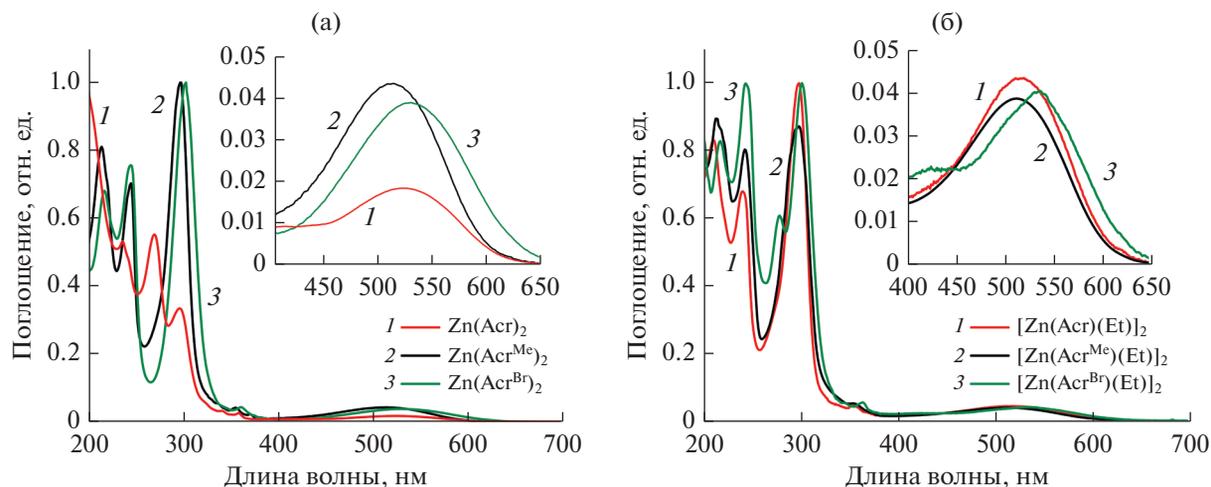


Рис. 4. Спектры поглощения комплексов Zn: I, III, V (а) и II, IV, VI (б) в растворе CH_3CN (2×10^{-5} М).

Как было показано на 8-оксихинолинолятных комплексах Al и Zn [2, 30] введение электронодонорных заместителей ($-\text{CH}_3$) в пиридиновое кольцо

лиганда приводит к незначительному гипсохромному сдвигу в спектрах поглощения и люминесценции. Аналогичная ситуация имеет место и в

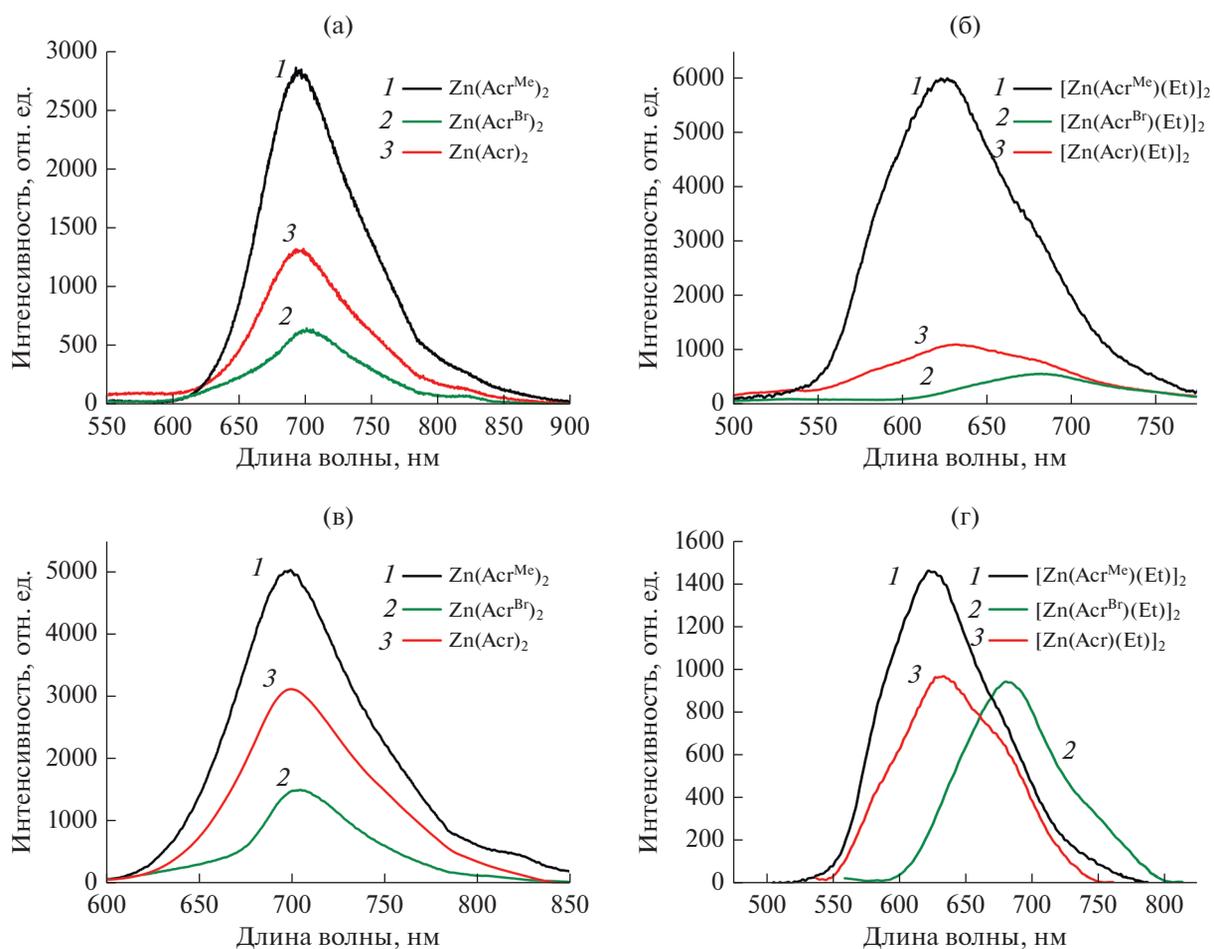


Рис. 5. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов I, III, V при $\lambda_{\text{возб}}$ 365 (а), 405 нм (в) и II, IV, VI при $\lambda_{\text{возб}}$ 365 (б), 405 нм (г) при комнатной температуре.

Таблица 2. Энергии молекулярных орбиталей в комплексах I–VI

Орбиталь	Комплекс					
	I	II	III	IV	V	VI
	эВ					
ВЗМО	-4.79	-4.97	-4.68	-5.20	-4.85	-5.02
НСМО	-2.13	-2.45	-2.16	-2.59	-2.22	-2.33
ВЗМО–НСМО	2.66	2.72	2.52	2.61	2.63	2.68

полученных нами комплексах. Введение в положение С-7 оксиакридинового лиганда атома брома приводит к уменьшению энергетической щели ВЗМО/НСМО. Вследствие этого максимумы ФЛ цинковых комплексов III и IV смещены в красную область по отношению к комплексам V и VI без метильных и бромных заместителей в лигандах (рис. 5).

ЭЛ-свойства комплексов V и VI изучали на трехслойных OLED-устройствах конфигурации ITO/TPD (25 нм)/комплекс (45 нм)/BATH (15 нм)/LiF (0.5)/Al. Оба устройства обнаружили ЭЛ, хотя и с низкой интенсивностью (рис. 7).

Увеличение энергетической щели ВЗМО/НСМО для комплекса VI приводит к гипсохромному сдвигу в спектре ЭЛ по сравнению с комплексом V. На рис. 8 представлены вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики рассматриваемых устройств. Их рабочие характеристики приведены в табл. 3. Эффективность устройств на основе ком-

плексов V и VI оказалась ниже изученных ранее комплексов I и II с метильными заместителями в лигандах: напряжение включения 9–10 В, максимальная яркость 15–16 кд/м² при 30 В, выход по току 0.020–0.23 кд/А [16]. Устройства с комплексами III и IV, содержащими бромированные лиганды, не показали люминесценции даже при высоком напряжении [16]. Положение и форма полос в спектрах ЭЛ (рис. 7) комплексов V и VI такие же, как и в соответствующих спектрах ФЛ. Так же, как и в спектрах ФЛ, относительная интенсивность спектров ЭЛ комплекса VI в два раза больше, чем у комплекса V.

Как видно из табл. 2, введение этильных лигандов в цинковые комплексы существенно изменяет значения НСМО и ВЗМО. Можно предположить, что большее значение НСМО и ВЗМО приводит к удержанию дырок и электронов в органическом светоизлучающем слое, увеличивая эффективность электронно-дырочной рекомби-

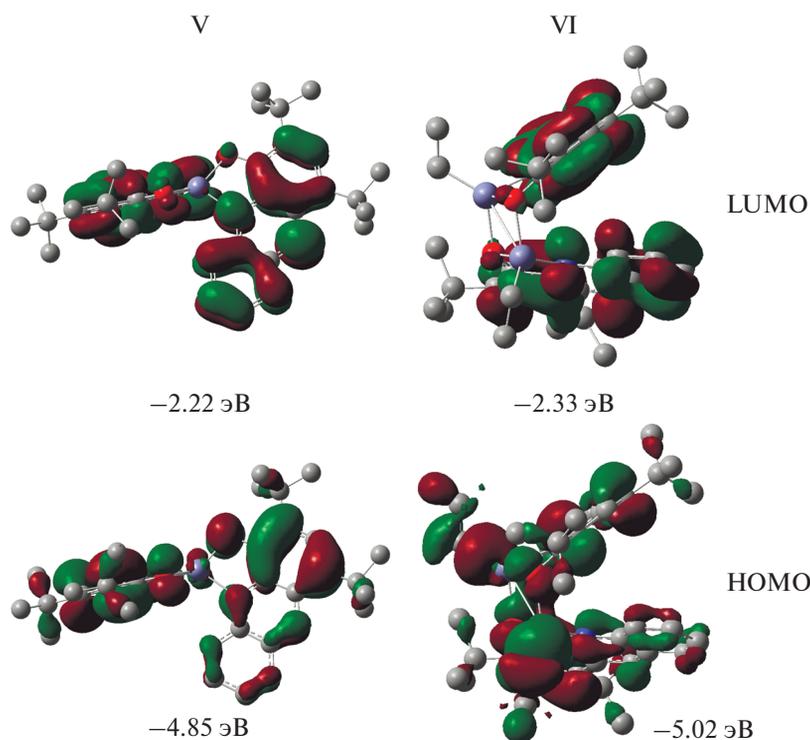


Рис. 6. Исоповерхности ВЗLYP/6-31G** ВЗМО- и НСМО-орбиталей для комплексов V и VI (0.02 а. е.). Атомы водорода не показаны.

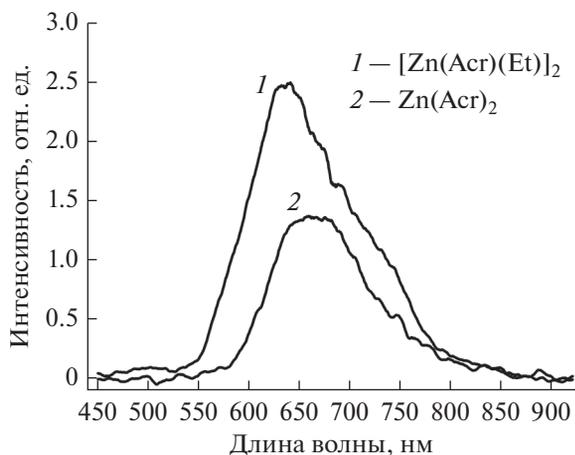


Рис. 7. Спектры ЭЛ комплексов V (2) и VI (1).

нации. Благодаря своему строению в комплексах II и VI подвижность электронов увеличивается и уменьшается вероятность внутренних электронных переходов, поэтому соответствующие комплексы цинка обладают лучшими люминесцентными свойствами по сравнению с соединениями I и V.

Цинк входит в состав многих ферментов, присутствующих в живом организме. Известно, что комплексы цинка обладают широким спектром биологического действия, в частности антимикробной и противоопухолевой активностью [34–36]. В последние годы наблюдается рост интереса к металлокомплексам на основе гетероциклических ароматических лигандов, поскольку они представляют большой интерес для биохимии [37]. В этой связи 4-гидроксиакридин привлекает внимание благодаря своим фармакологическим свойствам [38]. Доказано, что он является отличным хелатирующим и интеркалирующим лигандом. Комплексы Ni(II) [11] и Pd(II) [39] на его основе оказались пер-

спективными с точки зрения биологической, в частности противоопухолевой активности.

Комплексы Zn(II) I–V были протестированы на цитотоксичность в отношении клеточных линий рака человека. Цитотоксичность соединений *in vitro* оценивали на линиях HCT-116 (рак толстой кишки человека) и MCF-7 (аденокарцинома молочной железы человека). Активность соединений сравнивали с действием цисплатина. Результаты исследования показали, что наиболее активным является комплекс V, тогда как соединения I–IV обладают умеренной цитотоксичностью, что, вероятно, связано с влиянием природы заместителей в оксиакридиновых лигандах (табл. 4).

Таким образом, синтезированы оксиакридинолятные комплексы цинка $Zn(Acr)_2$ и $[Zn(Acr)Et]_2$, методом PCA установлено их строение, а также исследованы люминесцентные свойства. При возбуждении светом ($\lambda = 405$ нм) соединения обнаружили эмиссию средней интенсивности с максимумами при 700 и 630 нм. Оба комплекса проявили также слабые электролюминесцентные свойства. Из всего ряда полученных соединений цинка I–VI наиболее люминесцентно активными оказались комплексы с метильными заместителями в оксиакридиновых лигандах (I и II). Для оценки влияния метильных и бромных заместителей на электронную структуру акридинолатов цинка были выполнены DFT-расчеты изолированных молекул. Введение электронодонорных заместителей ($-CH_3$) в пиридиновое кольцо лиганда приводит к незначительному гипсохромному сдвигу в спектрах поглощения и люминесценции. Введение же атома брома приводит к уменьшению энергетической щели ВЗМО/НСМО и красному смещению максимума ФЛ цинковых комплексов. С целью исследования биологической активности был проведен МТТ-тест полученных соединений, результаты которого показали слабую цитотокси-

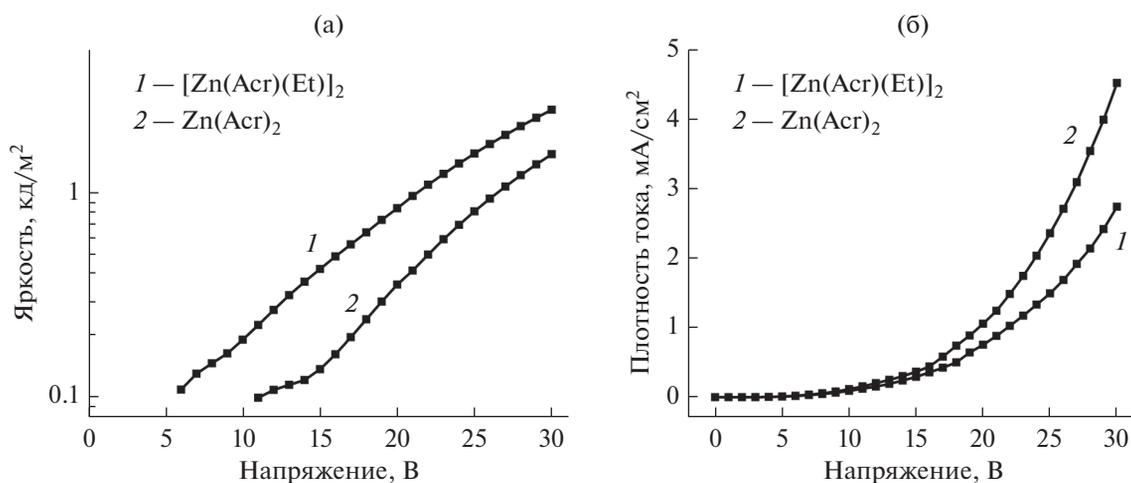


Рис. 8. Вольт-яркостные (а) и вольт-амперные (б) характеристики OLED на основе комплексов V (2) и VI (1).

Таблица 3. Рабочие характеристики диодов ITO/TPD/комплекс/BATH/LiF/Al*

Комплекс	η_i , кд А ⁻¹	η_p , лм Вт ⁻¹	U , В**	Максимальная яркость, кд/м ²
Zn(Acr) ₂	0.83 (20 В)	0.26 (20 В)	11	1.5 (30 В)
[Zn(Acr)(Et)] ₂	3.15 (18 В)	1.1 (18 В)	6	2.5 (30 В)

* η_i – эффективность по току, η_p – эффективность по мощности, U – рабочее напряжение.

** При яркости свечения 0.1 кд/м².

Таблица 4. Значения IC₅₀ (μМ) для комплексов I–V и цисплатина по отношению к клеточным линиям HCT-116 и MCF-7 в МТТ-тесте

Соединение	HCT-116	MCF-7
Zn(Acr ^{Me}) ₂ (I)	147 ± 12	121 ± 11
[Zn(Et)(Acr ^{Me})] ₂ (II)	43 ± 5	54 ± 10
Zn(Acr ^{Br}) ₂ (III)	85 ± 7	107 ± 11
[Zn(Et)(Acr ^{Br})] ₂ (IV)	121 ± 11	116 ± 10
Zn(Acr) ₂ (V)	25 ± 5	31 ± 5
Цисплатин	7 ± 4	15 ± 3

ческую активность синтезированных цинковых комплексов. Наиболее активным оказалось соединение V, не имеющее ни метильных, ни бромных заместителей в лигандах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”. Рентгенодифракционные исследования комплексов V и VI проведены в рамках задания ИМХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mitschke U., Bauerle P. // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 1471.
- Chen C.H., Shi J. // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 171. P. 161.
- Bunzli J.-C.G., Piguet C. // *Chem. Soc. Rev.* 2005. V. 34. P. 1048.
- De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 196. P. 165.
- Ghedini M., Deda M.L., Aiello I., Grisolia A. // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. P. 33.
- Wang H., Wang W.S., Zhang H.S. // *Talanta.* 2001. V. 53. P. 1015.
- Wei L.-J., Gao H.-L., Cui J.-Z. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2012. V. 187. P. 1101.
- Mishra A., Nayak P.K., Periasamy N. // *Tetrahedron Lett.* 2004. V. 45. P. 6265.
- Jianbo H., Tingting Z., Yongjing C. et al. // *J. Fluoresc.* 2018. V. 28. № 5. P. 1121.
- Mastropietro T.F., Szerb E.I., Deda M.L. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. P. 2188.
- Crispini A., Pucci D., Sessa S. et al. // *New J. Chem.* 2003, V. 27. P. 1497.
- Hamada J., Sano K., Fujita M. et al. // *Jpn. Kokai Tokyo Koho.* 1995. JP 07166159 A 19950627.
- Cui Z., Li X., Li L. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2016. V. 24. P. 261.
- Kumar A., Kumar N., Roy P. et al. // *Med. Chem. Res.* 2015. V. 24. P. 3272.
- Balashova T.V., Arsenyev M.V., Polyakova S.K., et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1229. P. 129798.
- Polyakova S.K., Balashova T.V., Rumyantsev R.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 262.
- Katkova M.A., Pushkarev A.P., Balashova T.V. et al. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 16611.
- SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS., 2014.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system. Version 1.171.40.84a. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2020.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48 № 1. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.

23. *Niks M., Otto M.* // *J. Immunol. Methods.* 1990. V. 130. P. 149.
24. *Yang L., Powell D.R., Houser R.P.* // *Dalton Trans.* 2007. № 9. P. 955.
25. *Wang D., Li S.-M., Zheng J.-Q. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 984.
26. *Czugler M., Neumann R., Weber E.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. V. 313. P. 100.
27. *Janiak C.* // *Dalton Trans.* 2000. № 21. P. 3885.
28. *Bakewell C., Fateh-Iravani G., Beh D.W. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 12326.
29. *Perez-Bolivar C., Montes V.A., Anzenbacher P.Jr.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 9610.
30. *Fazaeli Y., Amini M.M., Najafi E. et al.* // *J. Fluoresc.* 2012. V. 22. P. 1263.
31. *Sapochak L.S., Padmaperuma A., Washton N. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 6300.
32. *Kido J., Iizumi Y.* // *Chem. Lett.* 1997. V. 10. P. 963.
33. *Zhu T., Wang Y., Ding W. et al.* // *Chem Biol. Drug Des.* 2015. V. 85. P. 385.
34. *Li Y., Yang Z., Zhou M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1130. P. 818.
35. *Sankarganesh M., Dhaweethu Raja J., Adwin Jose P.R. et al.* // *J. Fluoresc.* 2018. V. 28. № 4. P. 975.
36. *Oehninger L., Rubbiania R., Ott I.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 3269.
37. *Matsumura K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1927. V. 49. P. 810.
38. *Pucci D., Albertini V., Bloise R. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2006. V. 100. P. 1575.

УДК 547.792,543.442.3,543.429.23,544.022.4

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ 1-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,4-ДЕГИДРО-5H-ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОНА И 1-(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,4-ДЕГИДРО-5H-ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОНА С ХЛОРИДОМ КАДМИЯ

© 2021 г. Р. К. Аскеров¹*, В. К. Османов², О. Н. Ковалева², Е. В. Баранов³, Г. К. Фукин³, Д. Г. Фукина⁴, А. В. Боряков⁴, А. М. Магеррамов¹, А. В. Борисов²

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

³Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

⁴Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: rizvankam@bk.ru

Поступила в редакцию 21.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 19.04.2021 г.

Реакцией 1-(4-метокси-фенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона (HL¹) и 1-(2-метокси-фенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона (HL²) с хлоридом кадмия синтезированы новые комплексные соединения [Cd(μ-L¹)₂]_n (I), [Cd(μ-L²)(μ-Cl)(μ-DMSO)]_n (III), [Cd₂(μ-L²)(μ-Cl)₃(μ-DMSO)DMSO/EtOH]_n (IV). Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура комплексов (CIF files CCDC № 1993455 (I), 1869249 (III), 1993497 (IV)). Комплексы I, III и IV имеют одномерное полимерное строение. В кристаллической ячейке I, III и IV между одномерными полимерными цепочками существуют контакты O⋯H, Cl⋯H и C⋯S. Комплексы III и IV содержат в своем составе молекулы диметилсульфоксида. Обнаружено, что при прочих равных условиях взаимодействие молекул HL¹ или HL² с хлоридом кадмия в этиловом спирте приводит к образованию комплексов I или II разного состава. Методом РЭМ установлено содержание атома хлора в комплексе II, тогда как в I, согласно данным РСА, хлор отсутствует.

Ключевые слова: 1-(4-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тион, 1-(2-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тион, полимерные комплексы кадмия(II), кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X21110013

N-замещенные меркаптотетразолы и другие пятичленные гетероциклические тиолы, содержащие атом азота рядом с группой C–SH за счет таутомерии могут существовать как в тионной, так и в тиольной формах [1–4]. Однако считается, что более устойчивой для меркаптотетразолов и других подобных гетероциклических соединений является тионная форма [1]. Кроме того, в присутствии оснований они могут образовывать тиолят-анионы. Обладая несколькими электронодонорными центрами, такие формы реагентов могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов в реакциях комплексообразования с различными металлами для получения разнообразных комплексов и супрамолекулярных структур [5–13]. Формы N-замещенных меркаптотетразолов и способы их координации с атомами металлов (A–D) приведены на схеме 1.

Ранее были изучены реакции 1-фенил-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона и 1-(4-фторфенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона с хлоридом кадмия и методом РСА установлены структуры полученных комплексов [2, 5]. Оба комплекса являются полимерными и имеют цепочечное строение. В [3] представлена структура продукта реакции 1-(2-метоксифенил)-1H-тетразол-5-тиолята натрия с хлоридом кадмия.

В настоящей работе, являющейся продолжением наших исследований [2, 3], синтезированы комплексы хлорида кадмия(II) с 1-(4-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тионом (HL¹) и 1-(2-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тионом (HL²) (схема 2) – [Cd(μ-L¹)₂]_n (I), [Cd(μ-L²)(μ-Cl)(μ-DMSO)]_n (III), [Cd₂(μ-L²)(μ-Cl)₃(μ-DMSO)DMSO/EtOH]_n (IV) – при различных условиях и изучено их строение методом РСА.

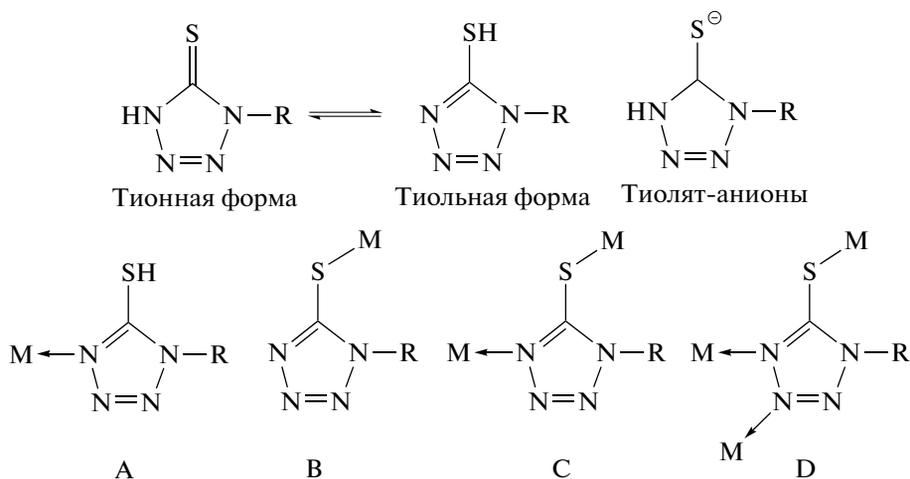


Схема 1.

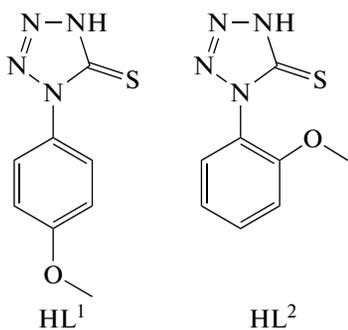


Схема 2.

Изучить методом РСА строение комплекса II нам не удалось, однако с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением рентгеновского микроанализа было установлено, что в комплексе II содержатся атомы хлора в соотношении с атомами кадмия и серы Cl : S : Cd = 1 : 1 : 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты NaN_3 , CdCl_2 (квалификации не ниже "х. ч."), *n*-метоксифенилизотиоцианат (Acros Organics, Бельгия) использовали без дополнительной очистки. Тион HL^2 получали по методике, приведенной в [3].

Синтез HL^1 выполняли по методике, аналогичной для HL^2 . Выход (47%), белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$, $T_{\text{разл}} = 160\text{--}1161^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.70 (м., 2H, Ph), 7.12 (м., 2H, Ph), 3.82 (с., 3H, OCH_3).

Найдено, %: C 46.25; H 3.78; N 26.83.
Для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}$
вычислено, %: C 46.15; H 3.85; N 26.92.

Синтез комплекса I. К раствору 0.416 г (2 ммоль) тиона HL^1 в 25 мл кипящего абсолютного этанола прибавляли раствор 0.184 г (1 ммоль) безводного CdCl_2 в 15 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь кипятили 5 ч и охлаждали до 20°C . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл этанола и сушили при 353 К. Вещество для РСА перекристаллизовывали из этанола. Выход I 0.205 г (39.7%), белый порошок. $T_{\text{пл}} = 238\text{--}240^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.63 (д., 2H, $J = 8.0$ Гц, Ph), 7.08 (д., 2H, $J = 8.0$ Гц, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3).

Найдено, %: C 36.38; H 2.68; N 21.44.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{Cd}$
вычислено, %: C 36.50; H 2.66; N 21.29.

Синтез комплекса II. К раствору 0.832 г (4 ммоль) тиона HL^2 в 50 мл кипящего абсолютного этанола прибавляли раствор 0.368 г (2 ммоль) безводного CdCl_2 в 25 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь кипятили 5 ч и охлаждали до 20°C . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл этанола и сушили при 353 К. Выход II 0.685 г, белый порошок. $T_{\text{пл}} = 224\text{--}225^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.52 (м., 1H, Ph), 7.34 (д.д., 1H, $J = 8.0$, 1.6 Гц, Ph), 7.24 (д., 1H, $J = 8.5$ Гц, Ph), 7.08 (м., 1H, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3). Найдено, %: C 28.40; H 2.87; N 15.42.

Синтез комплекса III. Соединение получено кристаллизацией комплекса II из ДМСО. Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} > 190^\circ\text{C}$ (с разл.). ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.52 (м., 1H, Ph), 7.34 (д.д., 1H, $J = 8.0$, 1.6 Гц, Ph), 7.24 (д., 1H, $J = 8.5$ Гц, Ph), 7.08 (м., 1H, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3).

Синтез комплекса IV. К раствору 0.416 г (2 ммоль) тиона HL^2 в смеси 27 мл абсолютного этанола и

3.85 мл ДМСО при 20°C прибавляли раствор 0.184 г (1 ммоль) безводного CdCl_2 в 15 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь выдерживали 168 ч при 20°C, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл этанола и сушили при 353 К. Вещество для РСА использовали без дополнительной перекристаллизации. Выход IV 0.158 г (23.8%), белый порошок. $T_{\text{пл}} > 200^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.52 (м., 1H, Ph), 7.34 (д.д., 1H, $J = 8.0, 1.6$ Гц, Ph), 7.24 (д., 1H, $J = 8.5$ Гц, Ph), 7.08 (м., 1H, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3).

Найдено, %: C 21.83; H 2.83; N 8.36.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2\text{Cl}_3\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 21.74; H 2.87; N 8.45.

Температуры плавления (разложения) определяли в вакуумированных запаянных капиллярах (приводятся без поправки). Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц в режиме внутренней стабилизации полярно-резонансной линии 2H в CdCl_2 при 20°C. Химические сдвиги указаны в миллионных долях (м.д.) относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Микрофотографии образцов соединения II получали методом РЭМ на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с диаметром пучка электронов около 5 нм и током зонда ниже 0.5 нА. Исследование топографии поверхности образцов проводили с использованием низкоэнергетичных вторичных электронов и отраженных электронов. Исследование элементного состава образцов проводили с помощью рентгеновского микрозондового анализа (РМА) с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ (РФА) соединения II (порошок) и CdCl_2 проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 с использованием Ni-фильтра (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале 2θ 10° – 60° со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Элементный анализ выполняли на приборе vario EL cube.

РСА соединений I и III получены на дифрактометре Bruker Smart Apex, для соединения IV – на дифрактометре Bruker D8 QUEST (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей отражений собраны и интегрированы с помощью программ SMART [14] и SAINT [15] соответственно. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Обнаружено, что в кристалле соединения IV молекула ДМСО разупорядочена с молекулой этанола в соотношении заселенностей 0.78 : 0.22 соответственно. Атом водорода сольватной молекулы этанола в соединении IV локализован из разностного синтеза

электронной плотности и уточнен в изотропном приближении. Координаты остальных атомов водорода в I, III и IV рассчитаны из геометрических соображений и уточнены с фиксированными позиционными (модель “наездника”) и тепловыми параметрами ($1.5U_{\text{изо}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{изо}}(\text{C})$ для всех остальных групп). Уточнение структуры и учет поглощения проведены с использованием программных пакетов SHELXTL [16] и SADABS [17]. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов соединений I, III и IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентных углов – в табл. 2.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1993455 (I), 1869249 (III), 1993497 (IV); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что N-замещенные меркаптотетразолы с хлоридом кадмия образуют различные одномерные комплексы цепочечного строения [2–4].

В данной работе мы получили четыре новых комплекса I–IV при взаимодействии HL^1 или HL^2 с хлоридом кадмия. Строение полученных соединений I, III, IV установлено методом РСА.

В кристалле соединение I представляет собой одномерный полимерный комплекс состава $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^1)_2]_n$ (рис. 1а), идентичный по строению комплексам, полученным в [2, 5]. Структурообразующим звеном полимерного комплекса является комплекс кадмия $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$ с двумя симметричными тионовыми лигандами L^1 (рис. 1б), которые связаны между собой поворотной осью C_2 , проходящей через атом Cd(1). Полимерная цепочка I формируется синдиотактическим чередованием кадмиевых комплексов $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$, Cd(1A), Cd(1), Cd(1B), Cd(1D) и т.д. вдоль кристаллографической оси c . Координационное окружение катиона кадмия Cd(1) представляет собой искаженный тетраэдр, в вершинах которого расположены два атома азота N(4), N(4)' двух симметричных лигандов L^1 и два атома серы S(1A), S(1B)' от двух соседних комплексов $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$ (A и B) в цепочке. Таким образом, мостиковый лиганд L^1 в полимерной цепочке координируется бидентатно атомами N(4) и S(1) на двух соседних атомах кадмия. Расстояния Cd–S и Cd–N (2.506(11) и 2.233(3) \AA соответственно) близки к аналогичным длинам связей в ранее опубликованных комплексах (2.497(11)–2.503(23) \AA и 2.228(4)–2.245(70) \AA) [2–4]. Углы SCdS и NCdN в I равны $100.01(5)^\circ$ и $97.75(16)^\circ$ соответственно.

Двугранный угол между плоскостями тетразольного и фенильного циклов в I составляет $50.14(16)^\circ$.

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

Параметры	Значение		
	I	III	IV
Брутто-формула	$C_{16}H_{14}N_8O_2S_2Cd$	$C_{10}H_{13}N_4O_2S_2ClCd$	$C_{12}H_{19}N_4O_3S_{2.22}Cl_3Cd_2$
<i>M</i>	526.87	433.21	669.47
Температура, К	296(2)	296(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм ³	0.270 × 0.173 × 0.095	0.130 × 0.100 × 0.070	0.200 × 0.080 × 0.080
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	23.549(5)	8.4924(4)	12.3628(4)
<i>b</i> , Å	11.342(3)	7.5183(3)	12.9467(5)
<i>c</i> , Å	7.5391(18)	11.9066(5)	14.2464(5)
α, град	90	90	90
β, град	106.592(4)	90.2446(7)	105.2140(10)
γ, град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1929.8(8)	760.21(6)	2200.32(14)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ(выч.), г/см ³	1.813	1.893	2.021
μ, мм ⁻¹	1.380	1.891	2.527
<i>F</i> (000)	1048	428	1302
Область сбора данных по θ, град	28	30	30
Измерено отражений	9176	8627	35817
Независимых отражений	2313	4230	6433
Число уточняемых параметров	132	184	281
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0419	0.0227	0.0234
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0814	0.0409	0.0494
GOOF	1.001	1.001	1.036
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max}	0.6061; 0.7461	0.6837; 0.7461	0.652; 0.802
Остаточная электронная плотность (ρ _{min} /ρ _{max}), e Å ⁻³	-0.747/1.268	-0.371/0.491	-0.670/0.788

1D-цепочка комплекса I содержит восьмичленный цикл {–S–C=N→Cd–S–C=N→Cd} в конформации “кресло” (рис. 1в). Расстояние между атомами металлов Cd⋯Cd в I равно 4.196(8) Å. Метильная группа в *n*-метоксифенильном фрагменте в соединении I находится в плоскости фенильного цикла (среднеквадратичное значение (rms) = 0.0173 Å). Торсионный угол MeOC^{Ph}C^{Ph} составляет –2.4(6)°. Одномерные цепочки комплекса I в кристалле расположены вдоль оси *c*.

Полимерные цепочки I, параллельные оси *c*, укладываются ровными без сдвигов рядами вдоль оси *a* (рис. 1б). Между соседними рядами полимерных цепочек наблюдаются контакты O⋯H (расстояние O(1)⋯H(3A) равно 2.656(4) Å) [18, 19].

В отличие от комплекса I нам не удалось установить методом РСА строение соединения II –

продукта реакции HL² с хлоридом кадмия. Поэтому для установления элементного состава был проведен анализ соединения II методом РЭМ с применением рентгеновского микроанализа. Оказалось, что в отличие от комплекса I и комплексов, полученных в [2, 5], соединение II содержит в своем составе атомы хлора. Исследование показало, что полученный порошок представляет собой частицы размером около 200 нм, которого недостаточно для проведения РСА, однако на картах распределения элементов видно, что элементы S, Cl и Cd расположены по образцу равномерно. Кроме того, исследование индивидуальных частиц показывает, что их состав совпадает между собой.

В табл. 3 представлены результаты определения состава соединения II без учета углерода. Показано, что соотношение атомов хлора, кадмия и

Таблица 2. Основные длины связей (d) и валентные (ω) углы в соединениях I, III и IV

I			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–N(4)	2.233(3)	S(1)–C(1)	1.725(4)
Cd(1)–S(1A)	2.506(11)	N(4)–C(1)	1.336(5)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(4)Cd(1)N(4)'	97.75(16)	N(4)Cd(1)S(1B)'	117.19(9)
N(4)Cd(1)S(1A)	112.86(9)	S(1A)Cd(1)S(1B)'	100.01(5)
III			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–S(1C)	2.574(9)	Cd(1)–Cl(1C)	2.718(9)
Cd(1)–N(4)	2.34(2)	Cd(1)–O(2)	2.369(3)
Cd(1)–Cl(1)	2.604(9)	Cd(1)–O(2C)	2.413(3)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(4)Cd(1)O(2)	90.07(9)	O(2C)Cd(1)Cl(1C)	80.46(6)
N(4)Cd(1)O(2C)	87.56(9)	S(1C)Cd(1)Cl(1)	102.23(3)
O(2)Cd(1)O(2C)	173.99(5)	N(4)Cd(1)Cl(1C)	94.96(7)
N(4)Cd(1)S(1C)	159.40(7)	O(2)Cd(1)Cl(1C)	94.24(6)
O(2)Cd(1)S(1C)	99.79(6)	O(2C)Cd(1)Cl(1)	106.11(6)
O(2C)Cd(1)S(1C)	84.21(6)	S(1C)Cd(1)Cl(1C)	83.85(3)
N(4)Cd(1)Cl(1)	80.34(7)	Cl(1)Cd(1)Cl(1C)	171.61(3)
O(2)Cd(1)Cl(1)	78.90(6)		
IV			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–O(2)	2.373(15)	Cd(2)–Cl(1)	2.560(6)
Cd(1)–N(3A)	2.459(18)	Cd(2)–O(3)	2.323(9)
Cd(1)–S(1)	2.569(6)	Cd(2)–O(2)	2.334(15)
Cd(1)–Cl(1)	2.579(6)	Cd(2)–Cl(2)	2.562(6)
Cd(1)–Cl(2A)	2.598(5)	Cd(2)–Cl(3)	2.564(6)
Cd(1)–Cl(3A)	2.646(6)	Cd(2)–N(4)	2.398(17)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(2)Cd(1)N(3A)	78.89(6)	O(3)Cd(2)O(2)	82.3(3)
O(2)Cd(1)S(1)	100.22(4)	O(3)Cd(2)N(4)	164.7(2)
N(3A)Cd(1)S(1)	175.49(5)	O(2)Cd(2)N(4)	88.66(6)
O(2)Cd(1)Cl(1)	81.76(4)	O(2)Cd(2)Cl(1)	82.92(4)
N(3A)Cd(1)Cl(1)	86.12(4)	N(4)Cd(2)Cl(1)	88.53(4)
S(1)Cd(1)Cl(1)	98.156(19)	O(3)Cd(2)Cl(2)	83.3(3)
O(2)Cd(1)Cl(2A)	159.81(4)	O(2)Cd(2)Cl(2)	91.61(4)
N(3A)Cd(1)Cl(2A)	81.34(4)	N(4)Cd(2)Cl(2)	84.67(4)
S(1)Cd(1)Cl(2A)	99.81(2)	Cl(1)Cd(2)Cl(2)	171.38(19)
Cl(1)Cd(1)Cl(2A)	92.87(2)	O(3)Cd(2)Cl(3)	98.1(3)
O(2)Cd(1)Cl(3A)	96.23(4)	O(2)Cd(2)Cl(3)	179.45(4)
N(3A)Cd(1)Cl(3A)	85.58(4)	N(4)Cd(2)Cl(3)	90.97(5)
S(1)Cd(1)Cl(3A)	90.13(2)	Cl(1)Cd(2)Cl(3)	96.663(19)
Cl(1)Cd(1)Cl(3A)	171.69(2)	Cl(2)Cd(2)Cl(3)	88.759(19)
Cl(2A)Cd(1)Cl(3A)	86.28(2)		

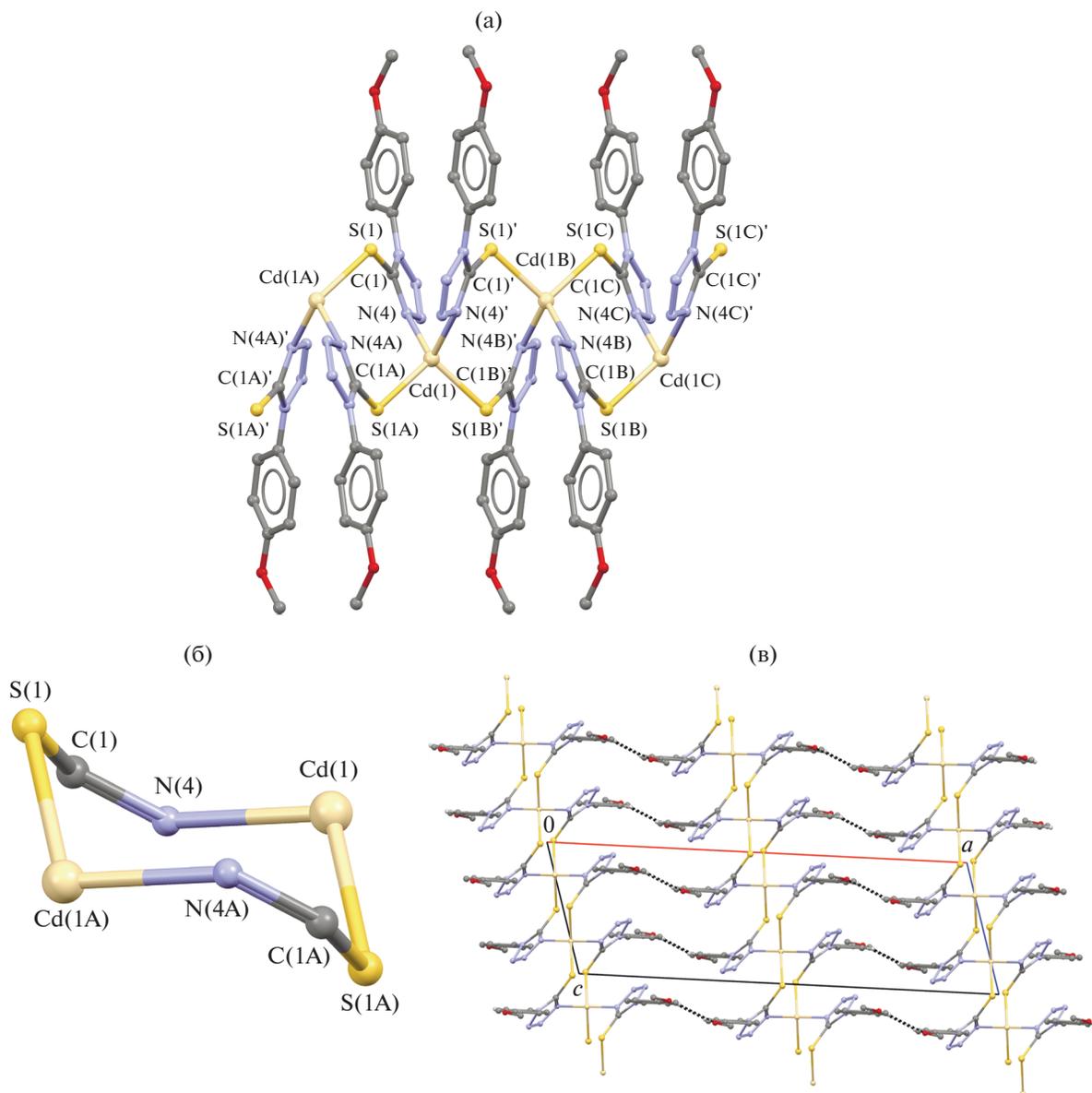


Рис. 1. Фрагмент 1D-цепочки полимерного комплекса I (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью) (а); фрагмент каркаса одномерной цепи комплекса I в конформации “кресла” (б); фрагмент кристаллической упаковки комплекса I в проекции $a0c$ (пунктирными линиями указаны контакты $O\cdots H$, атомы водорода, не участвующие в водородных контактах, удалены) (в).

серы составляет примерно $Cl : S : Cd = 1 : 1 : 1$, погрешность измерения 0.1 ат. %.

Методом РФА примесей хлорида кадмия в соединении II (порошок) не обнаружено (рис. 2). Отсутствие на рентгенограмме рефлексов, отвечающих хлориду кадмия, а также однородность элементного состава свидетельствуют о том, что полученная фаза соединения II индивидуальна. В спектре ЯМР соединения II отсутствуют сигналы исходного лиганда HL^2 , что также говорит о том, что вещество II – индивидуальное соединение.

Результаты РСА комплекса III, полученного перекристаллизацией соединения II в диметилсульфоксиде, согласуются с результатами анализа РЭМ комплекса II. Комплекс III также содержит атомы хлора, кадмия и серы в соотношении 1 : 1 : 1. Кроме того, методом РСА было установлено, что комплекс III включает в себя молекулы ДМСО.

Соединение III имеет одномерное цепочечное строение состава $[Cd(\mu-L^2)(\mu-Cl)(\mu-DMSO)]_n$. Координационное окружение катиона кадмия представляет собой искаженный октаэдр, в основании которого расположены два атома O(2) и O(2C)

Таблица 3. Результаты исследования состава соединения II методом РЭМ

Элемент	S, ат. %	Cl, ат. %	Cd, ат. %
Усреднение	31.98	33.14	34.88
Стандартное отклонение	0.23	0.12	0.3
Нормировка на Cd	0.92	0.95	1

двух молекул ДМСО и два атома хлора Cl(1), Cl(1C). Аксиальные позиции занимают атомы N(4) и S(1C) двух лигандов L². Угол N(4)Cd(1)S(1C) равен 159.39(7)°. Расстояния Cd(1)–S(1C) и Cd(1)–N(4) имеют значения 2.574(9) и 2.34(2) Å соответственно. Сумма валентных углов между экваториальными заместителями составляет 360°. Расстояния Cd(1)–Cl(1, 1C) и Cd(1)–O(2, 2C) равны 2.604(9), 2.718(9) и 2.369(3), 2.413(3) Å соответственно.

Двугранный угол между плоскостями тетраэдрального и фенильного циклов в III составляет 84.93(14)°. Метильная группа в *o*-метоксифенильном фрагменте в III находится в плоскости фенильного кольца (rms = 0.04 Å). Торсионный угол MeOC^{Ph}C^{Ph} равен 4.3(6)° (табл. 2).

Молекулы лиганда L² в комплексе III проявляют бидентатные свойства, располагаясь поочередно сверху и снизу вдоль одномерной цепи, образуя мостиковые связи между двумя соседними атомами металла Cd (рис. 3а).

Повторяющееся звено каркаса одномерной цепочки комплекса III находится в конформации “кресло” (рис. 3б). Атомы кадмия Cd(1A) и Cd(1C) выходят из средней плоскости Cl(1)O(2)Cd(1)–Cl(1C)O(2C) (rms = 0.0352 Å) на 0.909 и 0.738 Å соответственно. Двугранные углы между плоскостями

Cd(1A)Cl(1)O(2) и Cl(1)O(2)Cd(1), Cd(1)O(2C)–Cl(1C) и O(2C)Cl(1C)Cd(1C) одинаковы 25.48(8)°. Расстояние между атомами кадмия в цепи III равно 3.77(5) Å.

В кристаллической упаковке одномерные цепочки комплекса III расположены вдоль оси *b*. Между соседними одномерными цепочками III наблюдаются Cl...H контакты (расстояние Cl(1)...H(9A) 2.866(11) Å и находится в интервале между сокращенным и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями (между 2.67 и 2.97 Å [14]) (рис. 3в).

В отличие от III соединение IV было получено при взаимодействии HL² с хлоридом кадмия в смеси этанол : диметилсульфоксид в соотношении 9 : 1 при длительном выдерживании при 20°C. Комплекс IV, так же как III, содержит молекулы ДМСО и атомы хлора.

Соединение IV кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе *P*2₁/*n* и имеет одномерное цепочечное строение состава [Cd₂(μ-L²)(μ-Cl)₃(μ-DMSO)DMSO/EtOH]_n. Координационный полиэдр атома кадмия – искаженный октаэдр, причем комплекс IV содержит два различных координационных окружения центральных атомов Cd²⁺: Cd(1) и Cd(2). В окружении Cd(2) аксиальные позиции занимают атомы

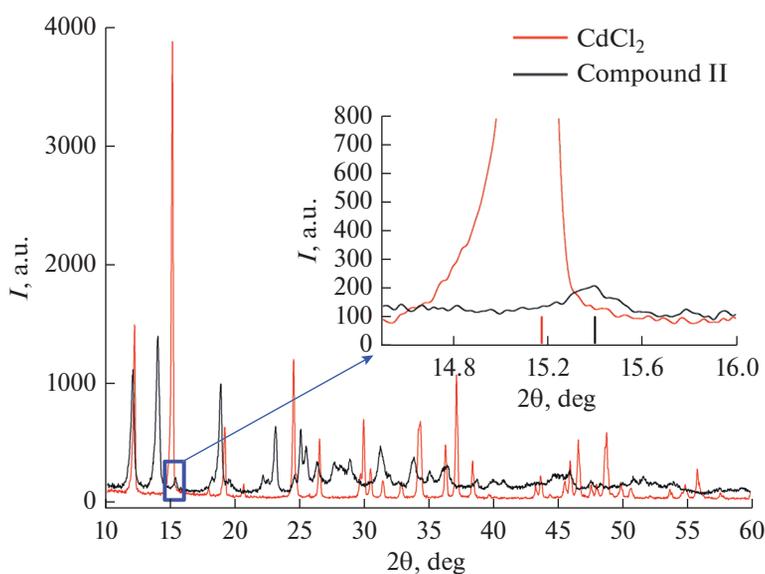


Рис. 2. Рентгенограммы порошков соединения II и CdCl₂.

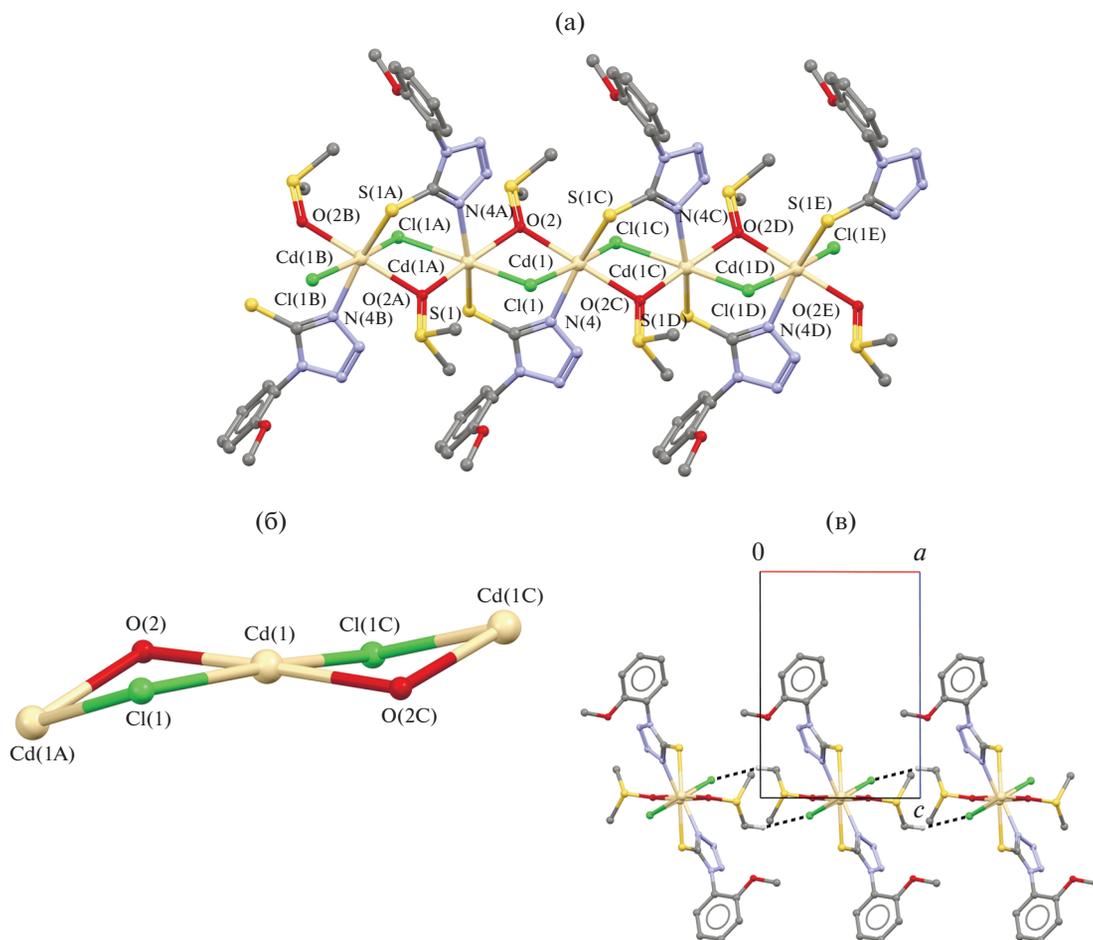


Рис. 3. Фрагмент одномерного полимерного комплекса III (атомы водорода не показаны) (а); фрагмент каркаса одномерной цепи комплекса III в конформации “кресла” (б); фрагмент кристаллической упаковки комплекса III на проекции $a0c$ (пунктирными линиями указаны контакты $\text{Cl}\cdots\text{H}$; атомы водорода, не участвующие в водородных контактах, удалены) (в).

$\text{N}(4)$ лиганда L^2 и $\text{O}(3)$ терминальной молекулы ДМСО. Тогда как в окружении $\text{Cd}(1)$ в аксиальных позициях расположены атомы $\text{S}(1)$ и $\text{N}(3\text{A})$ двух лигандов L^2 . В экваториальных позициях атомов $\text{Cd}(1)$ и $\text{Cd}(2)$ расположены по три атома хлора – $\text{Cl}(1, 2\text{A}, 3\text{A})$ и $\text{Cl}(1-3)$ соответственно – и атом $\text{O}(2)$ мостиковой молекулы ДМСО (рис. 4а).

Длины связей $\text{Cd}(2)-\text{O}(3)$ и $\text{Cd}(2)-\text{N}(4)$ равны 2.323(9) и 2.3983(17) Å соответственно. Расстояния $\text{Cd}(1)-\text{S}(1)$ и $\text{Cd}(1)-\text{N}(3\text{A})$ составляют 2.569(6), 2.459(18) Å и близки к аналогичным расстояниям в комплексе III ($\text{Cd}(1)-\text{S}(1\text{C})$ и $\text{Cd}(1)-\text{N}(4)$ 2.574(9) и 2.34(2) Å). Аксиальные углы $\text{O}(3)\text{Cd}(2)\text{N}(4)$ и $\text{S}(1)\text{Cd}(1)\text{N}(3\text{A})$ равны 164.7(2)° и 175.49(5)° соответственно. Расстояния $\text{Cd}-\text{Cl}$ и $\text{Cd}-\text{O}$ для $\text{Cd}(2)$ и $\text{Cd}(1)$ имеют величины 2.560(6)–2.564(6) и 2.334(2) Å, 2.579(7)–2.598(6) Å и 2.373(1) Å соответственно. Суммы валентных углов между экваториальными заместителями для $\text{Cd}(2)$ составляет 360°.

Двугранный угол между плоскостями тетраэдрального и фенильного циклов в IV составляет 60.67(9)°. Метильная группа в *o*-метоксифенильном фрагменте комплекса IV находится в плоскости фенильного кольца ($\text{rms} = 0.0027$ Å). Торсионный угол $\text{MeOC}^{\text{Ph}}\text{C}^{\text{Ph}}$ равен $-1.3(4)^\circ$ (табл. 2)

Молекулы лиганда L^2 в комплексе IV проявляют тридентатные свойства и располагаются, как и в комплексе III, поочередно сверху и снизу вдоль одномерной цепи, образуя мостиковые связи между тремя атомами металла кадмия.

Повторяющееся звено каркаса одномерной цепи в комплексе IV имеет конформацию “ванны” при центральном атоме $\text{Cd}(2)$ (рис. 4б). Атомы кадмия $\text{Cd}(1)$ и $\text{Cd}(1\text{C})$ выходят из средней плоскости ($\text{Cl}(1)\text{O}(2)\text{Cd}(2)\text{Cl}(3)\text{Cl}(2)$ ($\text{rms} = 0.0688$ Å)) на 0.994 и 1.332 Å. Двугранные углы между плоскостями $\text{Cd}(1)\text{Cl}(1)\text{O}(2)$ и $\text{Cl}(1)\text{O}(2)\text{Cd}(2)$, $\text{Cd}(2)\text{Cl}(2)\text{Cl}(3)$ и $\text{Cl}(2)\text{Cl}(3)\text{Cd}(1\text{C})$ равны 29.90(6)° и 40.76(3)° соответственно. Расстояние между атомами кадмия

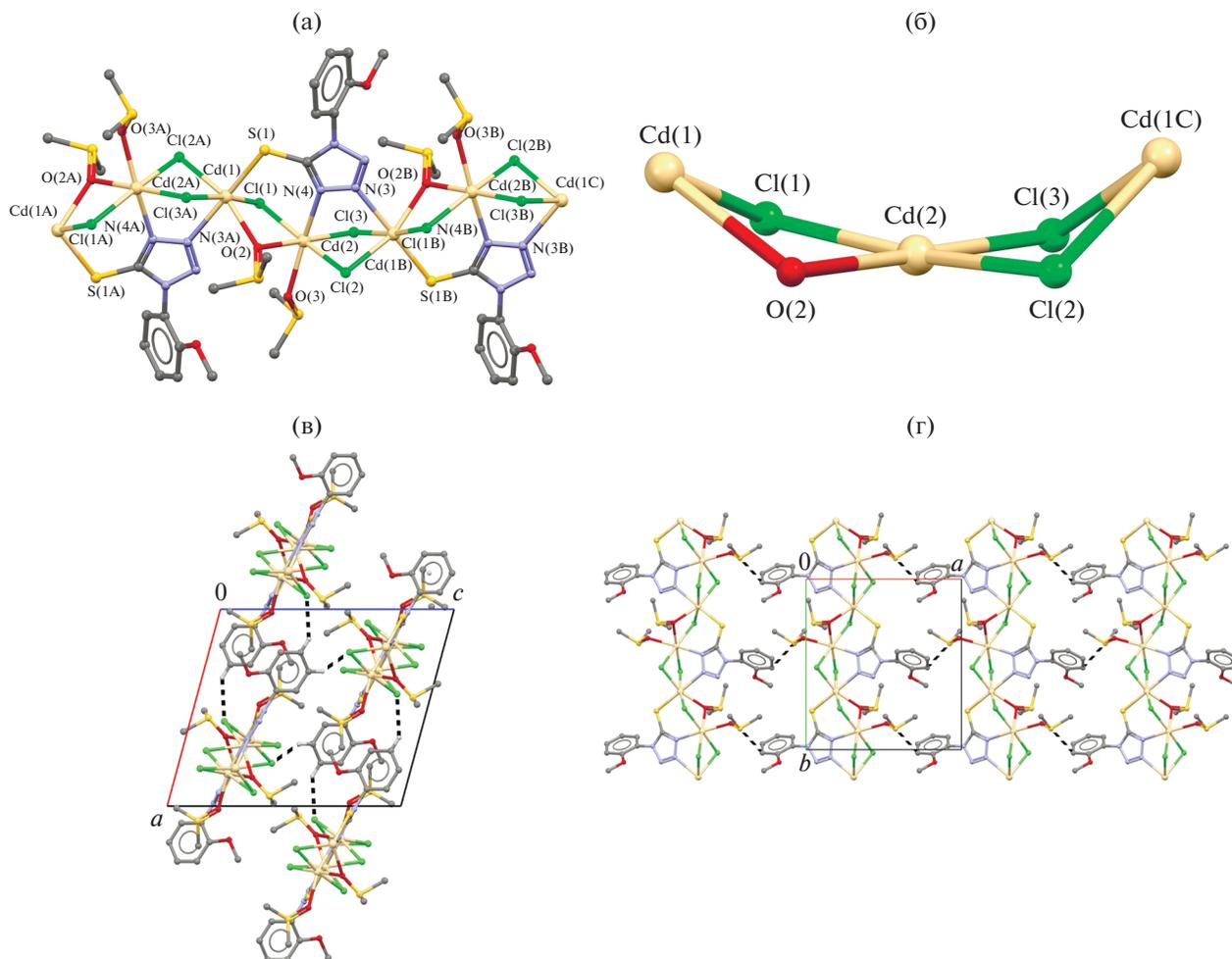


Рис. 4. Фрагмент одномерного полимерного комплекса IV (атомы водорода, а также терминальные молекулы EtOH, разупорядоченные с ДМСО, не показаны) (а); фрагмент каркаса одномерной цепи комплекса IV в конформации “ванны” (б); фрагмент кристаллической упаковки комплекса IV на проекции $a0c$ (пунктирными линиями указаны контакты $Cl \cdots H$, а атомы водорода, не участвующие в водородных контактах, удалены) (в); фрагмент кристаллической упаковки комплекса IV на проекции $a0b$ (пунктирными линиями указаны контакты $C \cdots S$, атомы водорода не приведены) (г).

($Cd(1) \cdots Cd(2)$ и $Cd(2) \cdots Cd(1C)$) в цепи IV равно 3.511(4) и 3.569(4) Å соответственно.

В кристалле одномерные цепочки комплекса IV располагаются вдоль кристаллографической оси b . Между соседними одномерными цепочками IV наблюдаются контакты $Cl \cdots H$ (расстояния $Cl(1) \cdots H(4A)$ и $Cl(2) \cdots H(5A)$ составляют 2.750(6) и 2.742(8) Å и находятся в интервале между сокращенными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (между 2.67 и 2.97 Å [14]) (рис. 4в).

При детальном анализе кристаллической упаковки комплекса IV было обнаружено, что между соседними одномерными цепочками вдоль оси b наблюдаются сокращенные невалентные контакты $C \cdots S$, которые образуют двумерную сетку в плоскости (001) (расстояние $C(6) \cdots S(3)$ составляет 3.106(4) Å, что существенно меньше сокращен-

ных взаимодействий атомов S и C (3.40 Å) [14] (рис. 4г).

Таким образом, методом PCA было установлено, что лиганды HL^1 и HL^2 , обладая несколькими электронодонорными центрами в реакциях комплексообразования с хлоридом кадмия, проявляют би- и тридентатные свойства, образуя одномерные полимерные комплексы I, III и IV. Установлено, что при прочих равных условиях в зависимости от используемых лигандов HL^1 или HL^2 , которые в условиях реакции существуют в тионной форме, в реакциях комплексообразования с хлоридом кадмия в этиловом спирте образуются комплексы I или II различного состава и строения. Методом РЭМ выявлено, что в соединении II содержатся атомы хлора в соотношении 1 : 1 : 1 с атомами кадмия и серы, тогда как в комплексе I, структура которого установлена с помо-

шью РСА, атомы хлора отсутствуют. Результаты РСА комплекса III показали, что наряду с содержанием атомов хлора, в реакциях комплексообразования участвуют молекулы ДМСО. Комплекс IV помимо атомов хлора также содержит молекулы ДМСО. Отсюда следует, что изначальное участие в координации атомов хлора в комплексах II, III и IV обусловлено строением лиганда L², а именно положением метоксигруппы в фенильном фрагменте L², отличного от L¹. По-видимому, положение MeO-группы также влияет на комплексообразование с участием молекул ДМСО, что и предопределяет строение одномерных полимерных комплексов III и IV, отличающихся от строения I. Кристаллическая упаковка комплексов I, III и IV формируется за счет контактов O...H и укороченных Cl...H и C...S.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штефан Е.Д., Введенский В.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 65. № 4. С. 326.
2. Аскеров Р.К., Магератов А.М., Османов В.К. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 7. С. 1717.
3. Аскеров Р.К., Магератов А.М., Османов В.К. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 99 (Askerov R.K., Magerratov A.M., Osmanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 112). <https://doi.org/10.1134/S1070328419020039>
4. Han S.Y., Lee J.W., Kim H.-J. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. № 1. P. 55.
5. Song J.-F., Wang J., Li Si-Z., Li Y., Zhou R.-S. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 1.
6. Hernandez-Arganis M., Moya-Cabrera M., Jancik V. et al. // Inorganica Chimica Acta. 2018. V. 475. P. 83.
7. Hernandez-Arganis M., Toscano R.A., Moya-Cabrera M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1627.
8. Muhammad I., Andreas M., Neumann B. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 39. P. 14737.
9. Li Y., Wang C.Q., Bian H.D. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 20. P. 3665.
10. Ilie A., Rat C.I., Scheutzw S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2675.
11. Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 183.
12. Bharty M.K., Dani R.K., Kushawaha S.K. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 208.
13. Taheriha M., Ghadermazi M., Amani V. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1107. P. 57.
14. SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 5.632. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2005.
15. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.34A. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
17. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Absorption Correction, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1996.
18. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7384.
19. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 446.

УДК 541.49+547.771+547.785.51

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II) С 2-(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

© 2021 г. А. Д. Иванова¹, Т. А. Кузьменко², А. И. Смоленцев³, Л. А. Шелудякова¹, Л. С. Клошова⁴, А. С. Богомяков^{3,5}, А. Н. Лавров¹, Л. Г. Лавренова¹, *

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

²Институт физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁴Институт молекулярной биологии и биофизики, Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины, Новосибирск, Россия

⁵Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 17.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

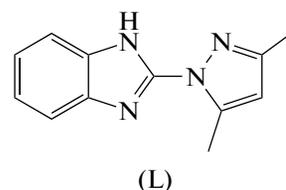
Синтезированы новые координационные соединения галогенидов меди(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом (L) состава CuLCl_2 (I), $[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II), CuLBr_2 (III). Соединения охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, РФА и статической магнитной восприимчивости. Методом РСА определена кристаллическая структура II (CIF file CCDC № 2043452), изучены цитотоксические свойства лиганда L и комплексов I и II.

Ключевые слова: синтез, комплексы меди(II), 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазол, РСА, РФА, ИК-спектроскопия, цитотоксическая и магнитная активность

DOI: 10.31857/S0132344X21110025

2-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)бензимидазол представляет интерес для синтеза и исследования комплексов, обладающих как нетривиальными магнитными свойствами, так и биологической активностью. Производные бензимидазола обладают широким спектром фармакологических свойств. Известно, что комплексообразование биологически важных органических соединений приводит к значительному увеличению их эффективности [1–4]. Комплексы с производными бензимидазола проявляют противоопухолевую активность, а также действуют как противовирусные и противомикробные препараты [3, 5–9]. Комплексы хлорида меди(II) с производными бензимидазола имитируют активность супероксиддисмутазы (SOD), которая является одним из основных ферментов антиоксидантной системы [10, 11]. Металлоферменты, среди которых наибольшей активностью обладает Cu,Zn-SOD, катализируют реакцию дисмутации супероксидных анион-радикалов и уменьшают вероятность образования еще более активного синглетного кислорода. Кроме того, SOD играет важную роль в антивозрастных механизмах [12, 13].

Ранее мы синтезировали и изучили координационные соединения галогенидов 3d-металлов с 4Н-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 2-метил-, 3-метил-, 4-метил- и 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолами [14–16]. Было показано, что комплексы галогенидов меди(II) с данными лигандами обладают цитотоксическими свойствами. В продолжение этой работы представлялось целесообразным синтезировать комплексы галогенидов меди(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом (L) и исследовать их магнитные и биологические свойства.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 квалификации “ч. д. а.”, этанол – ректификат. Все реагенты использовали без дополнительной

очистки. 2-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)бензимидазол синтезирован по методике, близкой к описанным в [17, 18].

Синтез CuLCl_2 (I). Навески 1 ммоль (0.18 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1 ммоль (0.21 г) L растворяли отдельно при нагревании в 5 мл этанола и быстро смешивали полученные растворы. Образовывался раствор зеленого цвета, который постепенно темнел. При упаривании из раствора выпадал коричневатый осадок. Раствор с осадком упаривали до 1/2 первоначального объема, охлаждали в кристаллизаторе со льдом, осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали 2 раза небольшими порциями (1–2 мл) этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.26 г (71%).

Найдено, %: C 41.6; H 3.5; N 16.0.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 41.6; H 3.5; N 16.2.

Синтез $[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II). 0.5 ммоль (0.09 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1.5 ммоль (0.32 г) L растворяли отдельно при нагревании в 5 мл этанола. При смешивании растворов выпадал осадок светло-зеленого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали так же, как в синтезе I. Выход 0.26 г (80%).

При длительном стоянии маточного раствора образовывались кристаллы соединения II, пригодные для РСА.

Найдено, %: C 50.1; H 5.3; N 17.9.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 50.1; H 5.2; N 18.0.

Синтез CuLBr_2 (III). Навески 1 ммоль (0.22 г) CuBr_2 и 1 ммоль (0.21 г) L растворяли отдельно при нагревании в 5 мл этанола. При смешивании растворов выпадал коричневатый осадок. Раствор с осадком упаривали на водяной бане на 1/3 от первоначального объема, а затем охлаждали в кристаллизаторе со льдом. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали так же, как в синтезе I. Выход 0.39 г (88%).

Найдено, %: C 33.0; H 3.0; N 12.8.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 33.1; H 2.8; N 12.9.

Элементный анализ комплексов выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EUROEA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Дифрактометрическое исследование поликристаллических образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) при ком-

натной температуре. Образцы растирали в гептане и наносили на полированную сторону стеклянной кюветы. Съемку проводили в диапазоне углов 5° – 60° с шагом 0.03° и экспозицией 1 с/точку.

РСА выполнен по стандартной методике на автоматических четырехкружных дифрактометрах Bruker-Noniusx8 APEX для комплекса II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, двухкоординатные 4К CCD-детекторы). Поглощение учтено эмпирически по интенсивностям эквивалентных отражений (SADABS) [19]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью SHELXS [20], SHELXL [21] и графической оболочки OLEX2 [22]. Высокие параметры атомных смещений у сольватного EtOH, по-видимому, связаны с разупорядочением по нескольким близким позициям. Атомы водорода лиганда L локализованы геометрически и уточнены по модели “наездника”; атомы H молекул воды локализованы из разностного синтеза Фурье и также уточнены в модели “наездника” с фиксированными значениями $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$; атомы водорода сольватного EtOH не были локализованы из разностного синтеза и расставлены из геометрических соображений. Основные кристаллографические данные и детали уточнения структуры II приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины параметров атомных смещений комплекса $[\text{CuLCl}_2]$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД № 2043452 http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ИК-спектры поглощения снимали на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области 4000 – 100 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и полиэтилене.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале температур 2 – 330 К и магнитных полей $H = 0$ – 10 кЭ . Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ($\chi_p(T)$) из измеренных значений полной молярной восприимчивости $\chi = M/H$ (M – намагниченность) вычитали вклады ларморовского диамагнетизма (χ_d) и ферромагнетизма микропримесей (χ_F): $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_F(T, H)$. Температурно-независимый вклад χ_d вычисляли согласно аддитивной схеме Паскаля, а для определения ферромагнитного вклада χ_F проводили измерения полевых зависимостей $M(H)$ и зависимостей $M(T)$ при различных значениях магнитного поля. В исследованных образцах $\chi_F < \chi_d$ в полях $H > 2 \text{ кЭ}$. Эффективный

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали дифракционного эксперимента и результаты уточнения структуры II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{26}H_{32}N_8O_2Cl_2Cu$
M	623.03
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	10.6268(2)
$b, \text{Å}$	13.0137(3)
$c, \text{Å}$	13.0520(3)
$\alpha, \text{град}$	103.0220(10)
$\beta, \text{град}$	113.3540(10)
$\gamma, \text{град}$	108.9560(10)
$V, \text{Å}^3$	1431.01(6)
Z	2
$\rho(\text{выч.}), \text{г см}^{-3}$	1.446
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	0.989
Размер кристалла, мм	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$
Область сбора данных θ , град	1.81 – 27.53
Диапазоны h, k, l	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$
Число измеренных отражений	14929
Число независимых отражений (R_{int})	6520 (0.0213)
Число уточняемых параметров	451
$F(000)$	646
$R (F^2 > 2\sigma(F^2))$	$R_1 = 0.0383, wR_2 = 0.1107$
$R (F^2)$	$R_1 = 0.0445, wR_2 = 0.1164$
GOOF	1.033
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	0.84/–0.61

магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{\text{эфф}} = [3k\chi_p T / (N_A \mu_B^2)]^{1/2} \approx (8\chi_p T)^{1/2}$, где N_A, μ_B и k – число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

Исследование цитотоксического действия лигандов и комплексов проводили на клеточной линии Нер-2 (карцинома гортани человека), предоставленной коллегами из Государственного научного центра вирусологии и биотехнологии “Вектор”. Клетки высевали на 96-луночные планшеты по 5×10^3 клеток на лунку и культивировали в среде Dulbecco’s Minimum Essential Medium (DMEM) с 10%-ным содержанием в ней эмбриональной бычьей сыворотки (FBS, HyClone) в увлажненной атмосфере с 5%-ным содержанием CO_2 при 37°C. Через 24 ч добавляли исследуемые соединения, растворенные в этаноле или 50%-ном водно-этанольном растворе, в диапазоне концентраций 0.2–125 мкМ и инкубировали в течение 48 ч. Конечная концентрация растворителя в среде не превышала 1%. Затем клетки окрашивали флуо-

ресцентными красителями Hoechst 33342 (в течение 30 мин при 37°C) и Propidium Iodide (в течение 10 мин при 37°C) [23]. По истечении указанного времени меняли среду в лунках для удаления избытка красителей. Съемку проводили на приборе IN Cell Analyzer 2200 (GE) в автоматическом режиме по 4 поля на лунку. Полученные изображения анализировали с помощью программного обеспечения IN Cell Investigator (GE Healthcare, UK) для определения процентного содержания каждой группы клеток (нормальные, апоптозные и мертвые) во всей популяции в результате действия препаратов. Результат представляли в виде процентного соотношения клеток из трех независимых экспериментов \pm стандартное отклонение. Полумаксимальное ингибирование (IC_{50}) определяли как концентрация соединения, при которой гибель клеток составляет 50%, и рассчитывали после аппроксимации нелинейной функцией кривых экспериментальной зависимости выживаемости клеток (%) от концентрации соединения (мкМ).

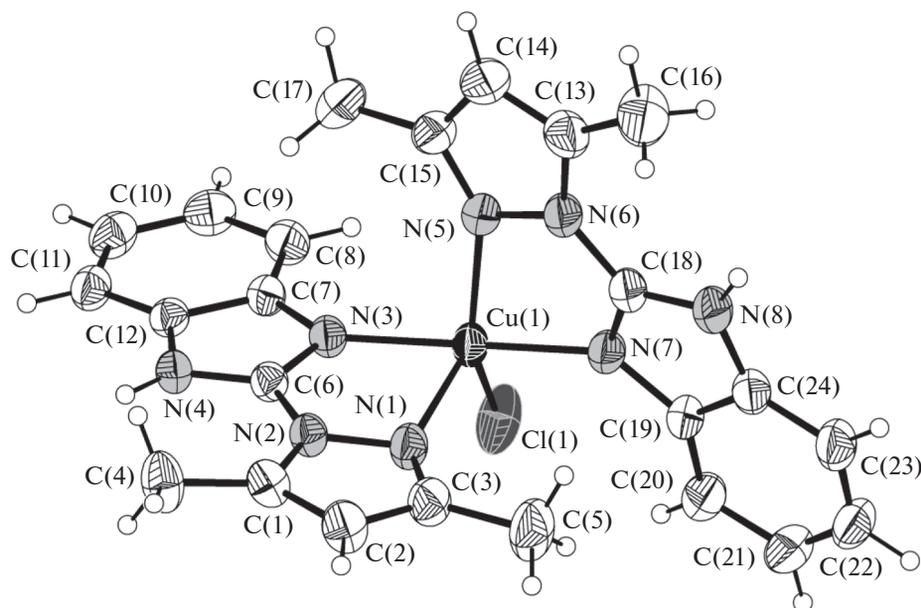


Рис. 1. Строение комплексного катиона $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$ в структуре II. Приведены эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I–III выделяли из водно-этанольных растворов при различных соотношениях металла и лиганда. Соотношения были подобраны экспериментально для получения фазы определенного состава. По данным РФА, все соединения кристаллические, но среди них нет изоструктурных.

По данным РСА, комплекс $[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II) кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$ (табл. 1). Независимая часть элементарной ячейки включает комплексный катион $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$, внешнесферный хлорид-анион и по одной молекуле кристаллизационной воды и этилового спирта. Катион нецентросимметричен; координационное окружение центрального иона Cu^{2+} – искаженное тетрагонально-пирамидальное – образовано четырьмя атомами азота двух бидентатно-координированных лигандов L и хлорид-анионом (рис. 1). Длины связей $\text{Cu}-\text{N}$ лежат в диапазоне 1.9761(18)–2.2650(18) Å, причем наибольшее значение наблюдается для атома N(1), находящегося в вершине координационной пирамиды.

Для количественного описания пятичленной координации, которая реализуется в комплексе II, можно использовать τ -дескриптор: $\tau = (\alpha - \beta)/60$, как ранее было предложено в [24] (α и β – два наибольших угла LML, $\alpha > \beta$). Очевидно, что параметр τ в диапазоне от 0 до 1 определяет любую комбинацию состояний ТП (тетрагональная пирамида) и ТБП (тригональная бипирамида) в геометрии координационного полиэдра.

В комплексе II два наибольших угла NCuN и NCuCl составляют $169.32(8)^\circ$ и $145.96(6)^\circ$ соответственно. Таким образом, τ -дескриптор, имеющий значение 0.389, позволяет количественно охарактеризовать координационный полиэдр $[\text{CuN}_4\text{Cl}]$ как близкий к ТП с достаточно большим (38.9%) вкладом состояния ТБП.

Значения основных валентных углов приведены в табл. 2. В структуре присутствуют сильные водородные связи четырех типов: $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ – между лигандами L и молекулами воды (расстояние $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.732(2) Å), $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ – между лигандами L и хлорид-анионами (расстояние $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 3.112(2) Å), $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ – между молекулами воды и хлорид-анионами (как внешне-, так и внутрисферными; расстояния $\text{O}\cdots\text{Cl}$ 3.103(2) и 3.155(2) Å) и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ – между молекулами этилового спирта и внешнесферными хлорид-анионами (расстояние $\text{O}\cdots\text{Cl}$ 3.302(6) Å). Указанные водородные связи приводят к образованию цепочек, параллельных направлению $[-1\ 1\ 0]$, в которых оказываются задействованными все структурные единицы (рис. 2). При этом в пределах цепочки лиганды L ориентированы попарно параллельно с минимальным межплоскостным расстоянием ~ 3.3 Å, что указывает на наличие $\pi-\pi$ -взаимодействий.

В ИК-спектре L в высокочастотной области 3300–2500 cm^{-1} расположена широкая средней интенсивности полоса поглощения NH-групп, участвующих в образовании водородных связей. Слабовыраженные максимумы $\nu(\text{CH})$ кольца и $\nu(\text{CH}_3)$ наблюдаются в диапазоне 3100–2800 cm^{-1} .

Таблица 2. Основные геометрические характеристики катиона $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$ в структуре II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cu(1)–N(1)	2.2650(18)	Cu(1)–N(7)	1.9761(18)
Cu(1)–N(3)	1.9800(17)	Cu(1)–Cl(1)	2.2598(7)
Cu(1)–N(5)	2.0872(18)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(1)Cu(1)N(3)	76.39(7)	N(5)Cu(1)N(7)	78.74(7)
N(1)Cu(1)N(5)	100.27(7)	N(1)Cu(1)Cl(1)	113.72(5)
N(1)Cu(1)N(7)	95.60(7)	N(3)Cu(1)Cl(1)	94.14(5)
N(3)Cu(1)N(5)	95.56(7)	N(5)Cu(1)Cl(1)	145.96(6)
N(3)Cu(1)N(7)	169.32(8)	N(7)Cu(1)Cl(1)	95.58(6)

Спектры комплексов I–III подобны. Полосы $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CH})$ в них становятся более четкими по сравнению со спектром L, что, вероятно, связано с изменением характера Н-связей при комплексообразовании.

Число и положение полос в области $1620\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$ (колебания кольца, R) существенно изменяются по сравнению со спектром L (табл. 3). Это позволяет сделать вывод, опираясь на данные РСА для II, о координации атомов азота циклов к иону Cu^{2+} во всех полученных комплексах. В интервале низких частот ($400\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) проявляются полосы, отсутствующие в спектре L, которые отнесены к $\nu(\text{Cu}\text{--}\text{N})$ и $\nu(\text{Cu}\text{--}\text{Hal})$.

Таким образом, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что координационный узел в комплексах I и III формируется за счет атомов азота L, координированных по бидентатно-циклическому типу, и двух галогенид-ионов, которые входят во внутреннюю сферу. Во внутренней сфере комплекса II нахо-

дятся две молекулы L и один хлорид-ион, во внешней сфере – второй хлорид-ион и молекулы воды и этанола. Характер ИК-спектров согласуется с данными РСА для комплекса II.

Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ и обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi_p$) для комплексов I и II представлены на рис. 3. Для комплекса I значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет $1.85 \mu_B$ и практически не меняется при понижении температуры до 50 К, после чего уменьшается, достигая $1.38 \mu_B$ при 5 К. Для комплекса II значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет $1.80 \mu_B$ и не меняется при охлаждении до гелиевых температур. Зависимости $1/\chi_p(T)$ для комплексов I и II линейны и хорошо описываются законом Кюри–Вейсса с оптимальными значениями параметров C и θ , равными $0.433 \text{ К см}^3/\text{моль}$ и -2.8 К для комплекса I и $0.408 \text{ К см}^3/\text{моль}$ и -0.7 К для комплекса II. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К и постоянных Кюри C для комплексов I и II хорошо согласуются с теоретиче-

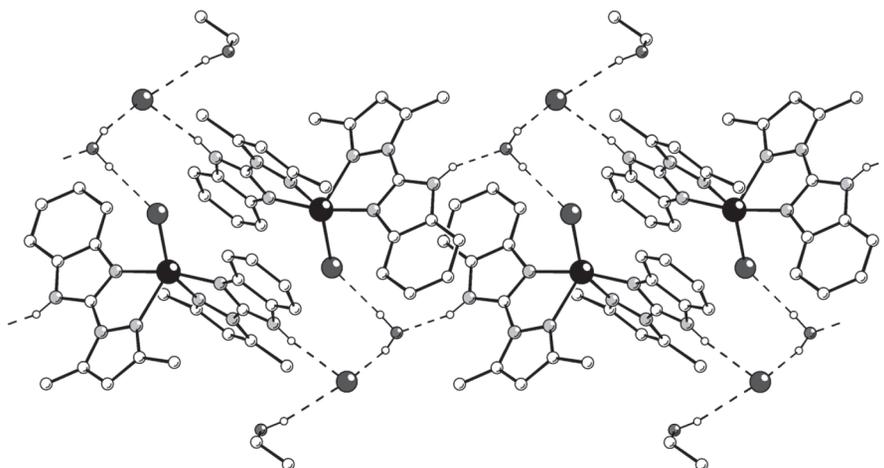


Рис. 2. Фрагмент цепи, образованной за счет водородных связей (пунктирные линии) между комплексными катионами $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$, Cl^- -ионами, молекулами воды и этилового спирта. Показаны только атомы Н, участвующие в образовании водородных связей.

Таблица 3. Частоты колебаний (см^{-1}) ИК-спектров лиганда и комплексов в области колебаний кольца (R) и низкочастотном диапазоне

Соединение				Отнесение
L	I	II	III	
1626	1579	1614	1579	$R_{\text{кольца}}$
1593	1512	1576	1511	
1572	1480	1567	1481	
1558		1504		
1482				
	292 276	253	274	$\nu(\text{Cu-N})$
	315	318		$\nu(\text{Cu-Cl})$
			246	$\nu(\text{Cu-Br})$

скими чисто спиновыми значениями $1.86 \mu_B$ и $0.433 \text{ К см}^3/\text{моль}$ для одного иона меди(II) со спином $S = 1/2$ при $g = 2.15$. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ ниже 50 К и значение постоянной Вейсса θ для комплекса I указывают на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий. Для комплекса II значимые обменные взаимодействия отсутствуют, на что указывает постоянное значение $\mu_{\text{эфф}}$ в широком температурном интервале и малая величина постоянной Вейсса θ .

Магнитные свойства комплекса CuLBr_2 (III) существенно отличаются от таковых в комплексах, содержащих хлорид-ионы. Хотя в интервале температур $50\text{--}330 \text{ К}$ восприимчивость $\chi_p(T)$, как и в комплексах I и II, хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с близким значением $\mu_{\text{эфф}}$, при понижении температуры зависимость $\chi_p(T)$ существенно отклоняется от парамагнитно-

го поведения и проходит через максимум при температуре $T_M \approx 20 \text{ К}$ (рис. 4). Уменьшение восприимчивости при низкой температуре, так же как и большая отрицательная величина константы Вейсса $\theta \approx -25 \text{ К}$ свидетельствуют о существенно более сильных антиферромагнитных обменных взаимодействиях в этом комплексе. Широкий и плавный максимум в зависимости $\chi_p(T)$ является характерным признаком низкоразмерных магнетиков и свидетельствует о формировании магнитных цепочек из ионов Cu^{2+} с сильными внутрицепочечным и слабым межцепочечным обменным взаимодействием. Величину внутрицепочечного антиферромагнитного обменного взаимодействия J можно качественно оценить из значений T_M и θ на уровне $J/k_B \approx 20 \text{ К}$. Отметим, что спиновые корреляции в цепочках начинают развиваться уже с температур $\sim 50 \text{ К}$, что проявляется в значительном уменьшении $\mu_{\text{эфф}}$ (рис. 4).

Исследовано влияние лиганда L и комплексов хлоридов и бромидов меди(II) с ним на клеточную линию Нер-2. На рис. 5 представлены морфологические изменения клеток Нер-2. Значения IC_{50} приведены в табл. 4. Лиганд L не оказал цитотоксического действия по отношению к данной клеточной линии в исследованном диапазоне концентраций ($0.2\text{--}125 \text{ мкМ}$). Полученные данные показали, что комплекс I наиболее токсичен, его воздействие привело к гибели клеток на уровне 50% (1 мкМ), среди которых процент клеток, проявивших морфологические изменения в ядрах, характерные для апоптоза, составил 30% (рис. 6). Цитотоксичность комплексов II и III оказалась сопоставима. Значения IC_{50} составляют 3.6 ± 0.3 (II) и 3.1 ± 0.3 (III) мкМ .

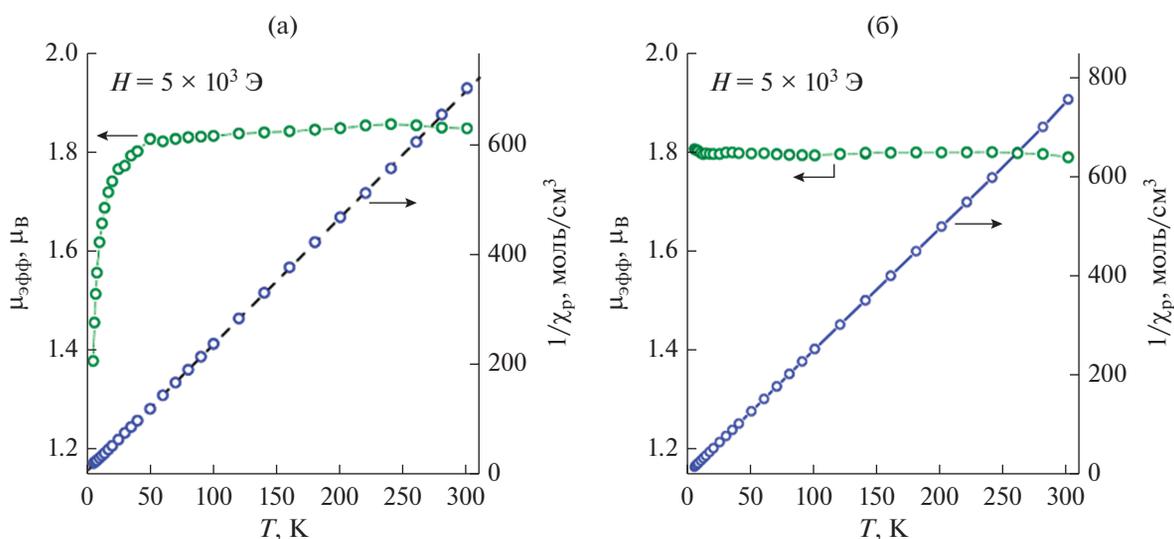


Рис. 3. Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ и $1/\chi_p$ для комплекса CuLCl_2 (а) и $[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (б). Пунктирная линия на панели (а) показывает результат обработки данных согласно зависимости Кюри–Вейсса.

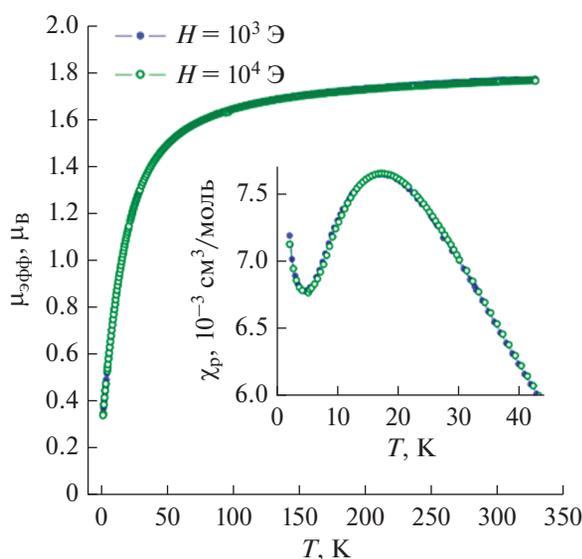


Рис. 4. Температурная зависимость $\mu_{эфф}$ для комплекса CuLBr_2 , измеренная в магнитном поле $H = 1 \text{ кЭ}$ (●) и 10 кЭ (○). На вставке показаны температурные зависимости χ_p в области низких температур.

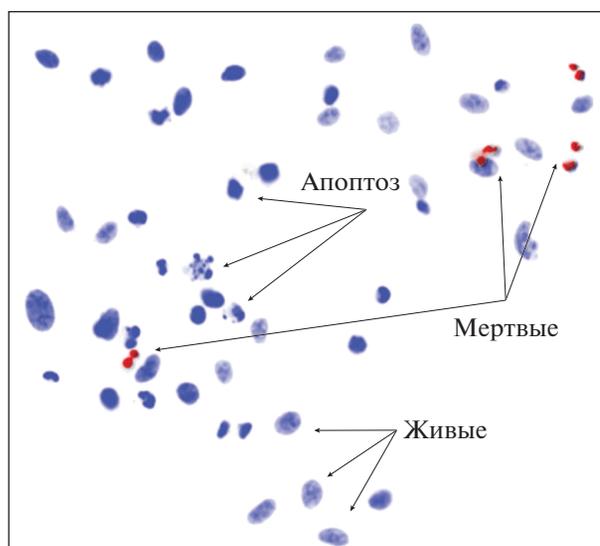


Рис. 5. Репрезентативное изображение, показывающее морфологические изменения клеток Нер-2 после инкубации с 1 мкМ CuLCl_2 (I), обнаруженные методом двойного окрашивания Hoechst 33342/PI.

В [19–21] мы изучили цитотоксичность ряда комплексов с триазоло[1,5-а]бензимидазолами, отличающимися от L наличием еще одного конденсированного гетероцикла. Отметим, что исследованные в данной работе соединения меди(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом имеют существенно более высокую цитотоксичность, чем полученные ранее (табл. 4).

Таким образом, получены новые соединения галогенидов меди(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-

ил)бензимидазолом (L) состава $[\text{CuLCl}_2]$, $[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $[\text{CuLBr}_2]$. На клеточной линии Нер-2 изучены цитотоксические свойства лиганда L и синтезированных комплексов. Полученные данные показали, что комплекс CuLCl_2 наиболее токсичен, его воздействие приводит к гибели клеток на уровне 50% (1 мкМ). Процент клеток, проявивших морфологические изменения в ядрах, характерные для апоптоза, составил 30%. Сравнение полученных данных с литератур-

Таблица 4. Значения IC_{50} для комплексов I–III, ранее изученных комплексов [14–16] и цисплатина

Соединение	IC_{50} , мкМ	Литература
CuLCl_2 (I)	1.1 ± 0.1	Настоящая работа
$[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (II)	3.6 ± 0.3	Настоящая работа
CuLBr_2 (III)	3.1 ± 0.3	Настоящая работа
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2^*$	65.4	[14]
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2^*$	65.9	[14]
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_4(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]^{**}$	17.0	[15]
$\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Cl}_2^{***}$	98.0	[16]
Цисплатин	9.2 ± 0.5	[25]

* $\text{L}^1 = 4\text{H-1,2,4-триазоло}[1,5\text{-a}]\text{бензимидазол}$; $\text{L}^2 = 4\text{-метил-1,2,4-триазоло}[1,5\text{-a}]\text{бензимидазол}$.
 ** $\text{L}^3 = 2\text{-метил-1,2,4-триазоло}[1,5\text{-a}]\text{бензимидазол}$.
 *** $\text{L}^4 = 2,4\text{-диметил-1,2,4-триазоло}[1,5\text{-a}]\text{бензимидазол}$.

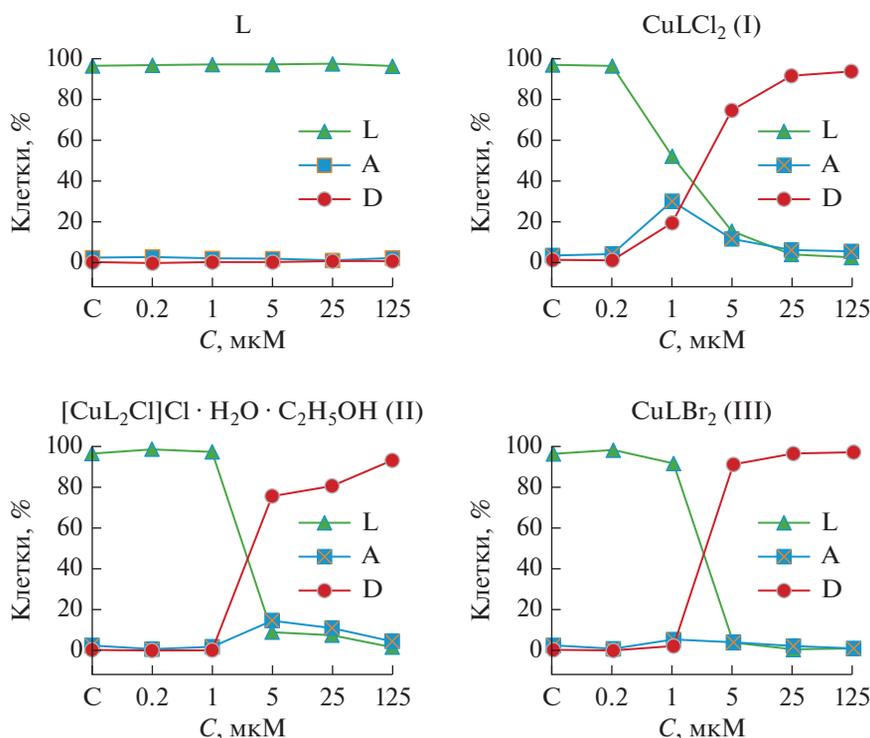


Рис. 6. Результаты обработки клеток Нер-2 растворами соединений в течение 48 ч: ▲ — живые клетки, ■ — апоптотические клетки, ● — мертвые клетки.

ными показало, что цитотоксичность CuLCl₂ сопоставима с таковой для цисплатины. Значение IC₅₀ составляет (1.1 ± 0.1) мкМ [25].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.П. Короткевич за съемку дифрактограмм и И.В. Юшину — за съемку спектров диффузного отражения.

Эксперименты по анализу цитотоксичности выполнены на базе ЦКП “Протеомный анализ” НИИ молекулярной биологии и биофизики Федерального исследовательского центра фундаментальной и трансляционной медицины (НИИМББ ФИЦ ФТМ).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46026) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8, 121031700314-5 и FENW-2020-0031 (0852-2020-0031) — госзадание Южному федеральному университету).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yurdakul S., Kurt M. // J. Mol. Struct. 2003. V. 650. P. 181.
2. Singh V.P., Katiyar A., Singh S. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 1336.
3. Gumus F., Algul O., Eren G. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2003. V. 38. P. 473.
4. Sau D.K., Butcher R.J., Chaudhuri S., Saha N. // Mol. Cell. Biochem. 2003. V. 253. P. 21.
5. Spasov A.A., Yozhitsa I.N., Bugaeva L.I., Anisimova V.A. // Pharm. Chem. J. 1999. V. 33. P. 232.
6. Gocke M., Utiku S., Gur S. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2005. V. 40. P. 135.
7. Bharti N., Shailendra M.T., Garza M.T.G. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. V. 12. P. 869.
8. Mothilal K.K., Karunakaran C., Rajendran A., Murugesan R. // J. Inorg. Biochem. 2004. V. 98. P. 322.
9. Podunavac-Kuzmanovic S.O., Cvetcovic D.M. // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72. P. 459.
10. Sączewski F., Dziemidowicz-Borys E.J., Bednarski P.J. et al. // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. P. 1389.
11. Вольхина В.Е., Шафрановская Е.В. // Вестник Витебск. гос. мед. ун-та. 2009. Т. 8. № 4. С. 1.
12. Farmer K.J., Sohal R.S. // Free Radic. Biol. Med. 1989. V. 7. P. 23.
13. Rusting R.L. // Sci. Am. 1992. V. 267. P. 88.
14. Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A., Ivanova A.D. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 4341.

15. Дюкова И.И., Кузьменко Т.А., Комаров В.Ю. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 6. С. 393 (Дюкова И.И., Кузьменко Т.А., Комаров В.Ю. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 755).
<https://doi.org/10.1134/S107032841812014X>
16. Дюкова И.И., Лавренова Л.Г., Кузьменко Т.А. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 406.
17. Клюев Н.А., Повсяной Н.В., Александров Г.Г., Гуменный В.П. // Химия гетероцикл. соед. 1983. № 1. С. 92 (Клюев Н.А., Повсяной Н.В., Александров Г.Г., Гуменный В.П. // Khim. Geterotsikl. Soed. 1983. № 1. P. 88).
18. Hawes C., Kruger P. // Supramol. Chem. 2015. V. 27. № 11–12. P. 757.
19. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
23. Lee Y.-J., Shacter E. // Blood. 1997. V. 89. P. 4480.
24. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al. // Dalton Trans. 1984. V. 7. P. 1349.
25. Makhinya A.N., Eremina J.A., Sukhikh T.S. et al. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 5866.

УДК 546.7

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРА С МЕТАЛЛООСТОВОМ $M_4^{II}M_2^{III}$ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АДДУКТА ЦИМАНТРЕНАТА МАРГАНЦА(II) КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© 2021 г. М. А. Уварова¹, С. Е. Нефедов¹, *

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

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

Поступила в редакцию 13.02.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

При взаимодействии водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в инертной атмосфере получен комплекс $[Mn(Thf)_2(OH)_2][OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2$ (I), крайне неустойчивый к влиянию кислорода воздуха и температуре аддукта, в котором анионы оказываются внешнесферными. Окисление маточного раствора после выделения монокристаллов I приводит к образованию комплекса $Mn_6(\mu_4-O)_2[\mu, \eta^2-OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2[\mu-OOC_5H_4Mn(CO)_3]_8(OH)_4 \cdot 5C_6H_6 \cdot TGF \cdot 3H_2O$ (II). По данным РСА, металлостов II – шестиядерный кластер, содержащий смешановалентные атомы металла $Mn_4^{II}Mn_2^{III}$. Помимо РСА, полученные неустойчивые комплексы охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (порошки).

Ключевые слова: карбоксилаты марганца, цимантренаты марганца(II), марганца(III), органические перекиси, тетрагидрофуран, окисление, кластеры, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21110050

Органические перекиси, образующиеся при взаимодействии некоторых растворителей (тетрагидрофуран, эфиры и др.) с кислородом воздуха на свету могут быть, подобно пероксиду водорода, удобными окислителями для комплексов металлов, приводя к оксо-, гидроксомостиковым полиядерным соединениям и кластерам [1, 2].

Так, например, для пивалатов кобальта(II) было обнаружено окисление кислородом воздуха комплекса $Co_3^{II}(\mu-OOC^tBu)_6(NEt_3)_2$ с образованием кластера $[Co_6^{III}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu-OOC^tBu)_9(OH)_2-(HOOC^tBu)](HNEt_3)$ в растворе дибензилового эфира или раствора фиолетового продукта термической реакции ацетата кобальта(II) с пивалиновой кислотой в ТГФ, приводящее к возникновению кластеров $[Co_6^{III}(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(OH)_2(\mu-OOC^tBu)_9]^+$ $(OOC^tBu)-(HOOC^tBu)$ и $Co_{14}^{III}(\mu_5-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu_3-OH)_{12}-(OH)_4(\mu-OOC^tBu)_8(OOC^tBu)_{10} \cdot 2[OC(=O)C_3H_6]-[OC(H)(OH)C_3H_6]$ [3, 4]. При этом в кристаллической ячейке последнего присутствуют по две сольватные молекулы бутиролактона и 2-гидрокситетрагидрофурана, которые являются продуктами разложения 2-гидропероксотетрагидрофурана, образующегося в результате сопряженной

реакции кислорода воздуха с ТГФ в присутствии атомов Со(II).

Похожие полиядерные карбоксилаты, оксо-, гидроксокарбоксилаты марганца хорошо известны (в Кембриджском банке структурных данных на ноябрь 2020 года известно около 7000 структурно охарактеризованных соединений карбоксилатов марганца [5]). Безусловный интерес к таким комплексам связан с использованием их во многих фундаментальных областях современной химии, включая молекулярные магнетики (получение полиядерных комплексов и кластеров с высокоспиновыми атомами металла [6–15]), катализ [16–19], бионеорганическая химия (моделирование активной части природных ферментов [20–26]) и др.

Ранее мы показали, что реакция водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле приводит к образованию комплекса $Mn[OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$ [27]. В настоящей работе сообщается о строении продуктов аналогичной реакции, но в ТГФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $Mn_2(OOCMe)_4(OH)_4$ (ACROS), цимантрен-карбоновую кислоту син-

тезировали согласно методике, приведенной в [28].

Синтез комплекса $[\text{Mn}(\text{Thf})_2(\text{OH}_2)_4][\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{-Mn}(\text{CO})_3]_2$ (I) и кластера $\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2[\mu, \eta^2\text{-OOC-C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\mu\text{-OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_8(\text{OH}_2)_4 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{ТГФ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II). К 0.2 г (0.8 ммоль) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли раствор 0.4 г (1.6 ммоль) $\text{HOOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ в 10 мл ТГФ и кипятили в инертной атмосфере (аргон) в течение 2 ч. Полученный гомогенный раствор концентрировали до ~4 мл и оставляли остывать в масляной бане до комнатной температуры. Образовавшиеся через сутки крайне неустойчивые при комнатной температуре бесцветные кристаллы комплекса I отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Через 10–15 мин в аргоне кристаллы разлагались, превращаясь в порошок. На воздухе маточный раствор быстро менял окраску (через ~30 мин). К полученному коричневому раствору добавляли 5 мл бензола и оставляли на ночь под тягой в колбе с открытыми пробками. Образовавшиеся коричневые кристаллы кластера II отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Монокристаллы II также оказались неустойчивыми при комнатной температуре.

Выход I 0.09 г (15%).

Найдено (порошок), %:	C 38.12;	H 2.87.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{Mn}_3$		
вычислено, %:	C 40.80;	H 4.21.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{Mn}_3$ – ТГФ		
$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Mn}_3\text{O}_{15}$		
вычислено, %:	C 38.11;	H 3.49.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{Mn}_3$ – 2ТГФ		
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Mn}_3$		
вычислено, %:	C 34.8;1	H 2.59.

Поскольку соединение I неустойчиво, а элементный анализ сделан для порошка, рассчитанные и экспериментальные данные плохо сходятся. Однако расчет показывает, что, по-видимому, при разложении комплекса улетает часть координированного ТГФ (это отражено в результатах элементного анализа).

ИК-спектр(порошок) 2016 с, 1911 с, 1682 сл, 1567 ср, 1480 с, 1388 с, 1363 с, 1200 ср, 1015 ср, 924 сл, 837 сл, 796 ср, 663 с, 627 с, 535 с, 489 ср, 465 ср, 440 сл, 414 сл, 405 сл.

Выход II 0.25 г (38%).

Найдено (порошок), %:	C 36.18;	H 2.04.
Для $\text{C}_{90}\text{H}_{48}\text{O}_{56}\text{Mn}_{16}$		
вычислено, %:	C 37.22;	H 1.66.
Для $\text{C}_{90}\text{H}_{54}\text{O}_{59}\text{Mn}_{16}$		
$(\text{C}_{90}\text{H}_{48}\text{Mn}_{16}\text{O}_{56} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$		
вычислено, %:	C 36.54;	H 1.84.

ИК-спектр (порошок): 2018 с, 1919 с, 1539 ср, 1481 с, 1391 с, 1361 с, 1260 сл, 1199 сл, 1029 ср, 926 сл, 838 сл, 790 ср, 665 с, 628 с, 538 с, 489 ср, 471 ср, 453 ср, 433 сл, 418 сл.

Из-за крайней неустойчивости соединений I и II получить удовлетворительные данные химического анализа не удалось.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье преобразованием “Perkin-Elmer Spectrum 65” методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Монокристаллы комплексов для проведения РСА извлекали непосредственно из маточного раствора и быстро переносили в ток испаряющегося жидкого азота.

РСА I, II выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Уточнение структур проводили с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [29–32]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода координированных молекул воды в I выявлены из разностного Фурье-ряда и уточнены изотропно, остальные атомы водорода в I и II определены геометрически и уточнены в модели “наездника”.

Кристаллографические данные и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2, 3 соответственно.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2059074 (I), 2059075 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что, в отличие от реакции водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле, взаимодействие в донорном полярном ТГФ приводит к образованию крайне неустойчивого бесцветного комплекса $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4\text{-}$

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{26}H_{32}O_{16}Mn_3$	$C_{90}H_{48}O_{56}Mn_{16} \cdot 5C_6H_6 \cdot C_4H_8O \cdot 3H_2O$
<i>M</i>	765.34	3421.01
Цвет	Бесцветный	Коричневый
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7.912(3)	14.098(4)
<i>b</i> , Å	8.033(4)	15.235(4)
<i>c</i> , Å	12.932(5)	34.435(9)
α , град	74.638(6)	89.949(4)
β , град	88.430(7)	87.331(4)
γ , град	79.108(7)	89.906(4)
<i>V</i> , Å ³	778.0(6)	7388(3)
<i>Z</i>	1	2
ρ (выч.), мг/м ³	1.633	1.538
μ , мм ⁻¹	1.272	1.401
<i>F</i> (000)	391	3432
Размеры кристалла, мм	0.24 × 0.22 × 0.20	0.16 × 0.18 × 0.20
Область сканирования по θ , град	2.62–27.99	1.44–27.57
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-17 \leq l \leq 13$	$-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 19$, $-43 \leq l \leq 43$
Число отражений	5164	32047
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3540 (0.0389)	22374 (0.0747)
GOOF	0.979	1.079
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	$R_1 = 0.0530$, $wR_2 = 0.1288$	$R_1 = 0.0957$, $wR_2 = 0.2471$
<i>R</i> (по всем рефлексам)	$R_1 = 0.0948$, $wR_2 = 0.1559$	$R_1 = 0.1301$, $wR_2 = 0.2739$
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1.452/–0.615	2.220/–1.070

(Thf)₂][OOCCH₂CH₂Mn(CO)₃]₂ (I, выход 15%). По данным РСА, в центросимметричном моноядерном комплексе I (табл. 1, 2, рис. 1) атом металла имеет искаженное октаэдрическое окружение четырех атомов кислорода экваториально-расположенных молекул воды (Mn(1)–O 2.066(3)–2.089(3) Å) и двух атомов кислорода координированных в аксиальной позиции молекул ТГФ (Mn(1)–O 2.130(4) Å). Атомы кислорода двух внешнесферных цимантрат-анионов образуют короткие связи с атомами водорода молекул воды, формируя 2D-полимер (рис. 2) (O(4)...O(2)(O(2A) 2.658 Å (2.714 Å); O(5)...O(3)(O(3A) 2.671 Å (2.714 Å)). От-

метим, что в полимере все циклопентаденильные фрагменты параллельны.

Ранее было обнаружено, что аналогичная реакция в ТГФ при нагревании до 50°C, добавлении гексана и выдерживании полученного раствора в холодильнике при 5°C образуются кристаллы гетерокарбоксилатного 1D-полимера {Mn₂[μ-OOCCH₂CH₂Mn(CO)₃]₂(μ-OOCMe)(μ-OOCCH₂CH₂Mn(CO)₃)(Thf)₂]_n (A) [33]. Можно предположить, что в реакционной смеси в полярном ТГФ при температурах, когда не происходит очевидного удаления одного из реагентов, присутствуют следующие возможные основные равновесия: Mn(OOCMe)₂(OH)₂ + HOOCCH₂CH₂Mn(CO)₃ ↔

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексе I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Mn(1)–O(2)	2.066(3)	Mn(1)–O(2) ^{#1}	2.066(3)
Mn(1)–O(3) ^{#1}	2.089(3)	Mn(1)–O(3)	2.089(3)
Mn(1)–O(1) ^{#1}	2.130(4)	Mn(1)–O(1)	2.130(4)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(2)Mn(1)O(2) ^{#1}	180.0	O(2)Mn(1)O(3) ^{#1}	93.76(13)
O(2) ^{#1} Mn(1)O(3) ^{#1}	86.24(13)	O(2)Mn(1)O(3)	86.24(13)
O(2) ^{#1} Mn(1)O(3)	93.76(13)	O(3) ^{#1} Mn(1)O(3)	180.0
O(2)Mn(1)O(1) ^{#1}	88.96(14)	O(2) ^{#1} Mn(1)O(1) ^{#1}	91.04(14)
O(3) ^{#1} Mn(1)O(1) ^{#1}	91.56(13)	O(3)Mn(1)O(1) ^{#1}	88.44(13)
O(2)Mn(1)O(1)	91.04(14)	O(2) ^{#1} Mn(1)O(1)	88.96(14)
O(3) ^{#1} Mn(1)O(1)	88.44(13)	O(3)Mn(1)O(1)	91.56(13)
O(1) ^{#1} Mn(1)O(1)	180.0	C(4)O(1)Mn(1)	122.6(3)
C(1)O(1)Mn(1)	128.2(3)		

* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ^{#1} –*x*, –*y*, –*z*.

\leftrightarrow (I) + 2HOOCMe \leftrightarrow (A) + HOOCMe + 4H₂O + HOCC₅H₄Mn(CO)₃ \leftrightarrow Mn[OCC₅H₄Mn(CO)₃]₂-(Thf)₄ (B) + 2HOOCMe + 4H₂O.

Не исключено, что образование монокристаллов одного из имеющихся в растворе комплексов определяется условиями кристаллизации, причем предполагаемый аддукт В в монокристаллическом виде выделить пока не удалось.

Заметим, что похожие равновесия присутствуют в реакционном растворе при взаимодействии водного ацетата марганца с бензойной кислотой в

горячем толуоле в ходе формирования полимера {Mn₅(OOCMe)₆(OOCPh)₄}_n [34], а также Zn(OOCMe)₂(OH₂)₂ с цимантрен-карбоновой кислотой в ацетонитриле при 50°C, когда был получен 1D-полимер {Zn[OCC₅H₄Mn(CO)₃](μ-OOCMe)(OH₂)₂}_n [35].

Бесцветный маточный раствор этой реакции в присутствии кислорода воздуха быстро становится

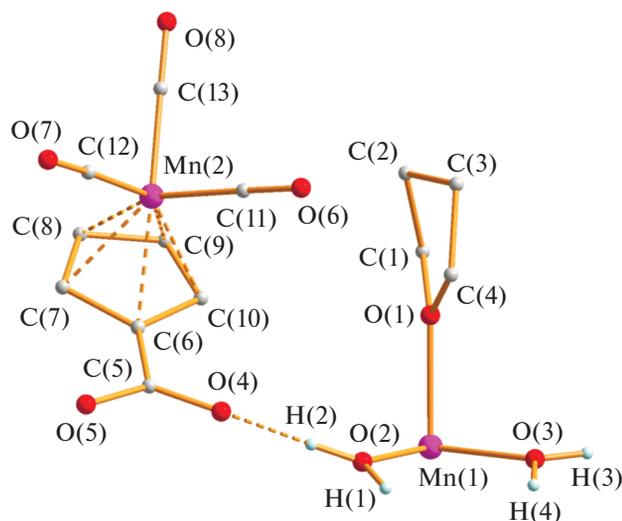
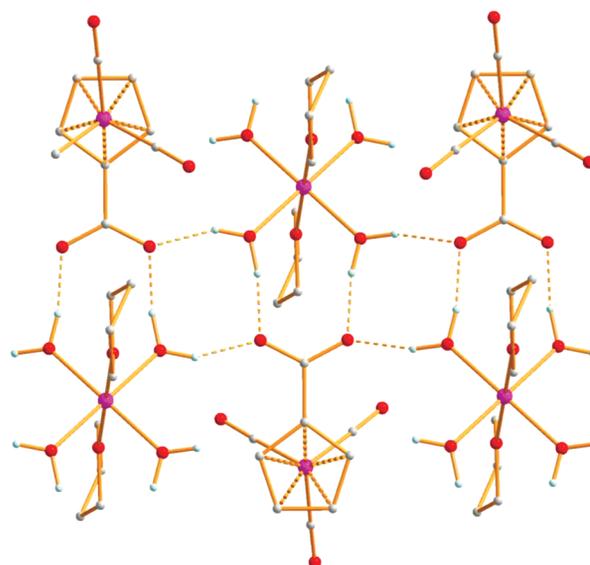
**Рис. 1.** Независимая часть комплекса I.**Рис. 2.** Фрагмент упаковки молекул комплекса I в кристалле. Цвета атомов: марганец – фиолетовый, кислород – красный, углерод – серый.

Таблица 3. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексе II

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Mn(1)–O(5)	2.113(7)	Mn(1)–O(4)	2.136(7)
Mn(1)–O(6)	2.144(7)	Mn(1)–O(1)	2.180(6)
Mn(1)–O(7)	2.215(8)	Mn(1)–O(3)	2.339(7)
Mn(1)–Mn(2)	3.177(2)	Mn(2)–O(2)	1.873(6)
Mn(2)–O(1)	1.896(6)	Mn(2)–O(9)	1.954(7)
Mn(2)–O(8)	1.972(7)	Mn(2)–O(3)	2.228(7)
Mn(2)–O(13)	2.235(7)	Mn(2)–Mn(3)	2.8220(17)
Mn(2)–Mn(4)	3.162(2)	Mn(3)–O(1)	1.869(6)
Mn(3)–O(2)	1.910(6)	Mn(3)–O(11)	1.957(7)
Mn(3)–O(12)	1.978(7)	Mn(3)–O(10)	2.220(7)
Mn(3)–O(22)	2.235(7)	Mn(3)–Mn(6)	3.160(2)
Mn(3)–Mn(5)	3.161(2)	Mn(6)–O(26)	2.110(7)
Mn(6)–O(24)	2.113(7)	Mn(6)–O(23)	2.168(7)
Mn(6)–O(1)	2.209(6)	Mn(6)–O(25)	2.226(8)
Mn(6)–O(22)	2.271(7)	Mn(5)–O(19)	2.075(7)
Mn(5)–O(18)	2.158(7)	Mn(5)–O(2)	2.192(6)
Mn(5)–O(20)	2.197(7)	Mn(5)–O(21)	2.201(7)
Mn(5)–O(10)	2.278(7)	Mn(4)–O(14)	2.120(8)
Mn(4)–O(16)	2.125(7)	Mn(4)–O(15)	2.131(7)
Mn(4)–O(2)	2.177(7)	Mn(4)–O(17)	2.230(8)
Mn(4)–O(13)	2.362(7)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(5)Mn(1)O(4)	90.9(3)	O(5)Mn(1)O(6)	99.5(3)
O(4)Mn(1)O(6)	162.4(3)	O(5)Mn(1)O(1)	91.6(3)
O(4)Mn(1)O(1)	93.0(3)	O(6)Mn(1)O(1)	100.9(3)
O(5)Mn(1)O(7)	90.1(3)	O(4)Mn(1)O(7)	83.7(3)
O(6)Mn(1)O(7)	82.1(3)	O(1)Mn(1)O(7)	176.2(3)
O(5)Mn(1)O(3)	166.0(3)	O(4)Mn(1)O(3)	82.3(3)
O(6)Mn(1)O(3)	90.3(3)	O(1)Mn(1)O(3)	76.6(2)
O(7)Mn(1)O(3)	101.2(3)	O(2)Mn(2)O(1)	83.4(2)
O(2)Mn(2)O(9)	95.1(3)	O(1)Mn(2)O(9)	172.7(3)
O(2)Mn(2)O(8)	173.7(3)	O(1)Mn(2)O(8)	95.0(3)
O(9)Mn(2)O(8)	87.3(2)	O(2)Mn(2)O(3)	96.0(3)
O(1)Mn(2)O(3)	85.2(3)	O(9)Mn(2)O(3)	87.8(3)
O(8)Mn(2)O(3)	89.9(3)	O(2)Mn(2)O(13)	86.6(3)
O(1)Mn(2)O(13)	97.4(3)	O(9)Mn(2)O(13)	89.6(3)
O(8)Mn(2)O(13)	87.6(3)	O(3)Mn(2)O(13)	176.5(2)
O(1)Mn(3)O(11)	171.6(3)	O(2)Mn(3)O(11)	95.9(3)
O(1)Mn(3)O(12)	93.8(3)	O(2)Mn(3)O(12)	171.8(3)
O(11)Mn(3)O(12)	88.3(3)	O(1)Mn(3)O(10)	98.8(3)
O(2)Mn(3)O(10)	85.3(3)	O(11)Mn(3)O(10)	89.4(3)
O(12)Mn(3)O(10)	87.6(3)	O(1)Mn(3)O(22)	85.8(3)
O(2)Mn(3)O(22)	96.8(3)	O(11)Mn(3)O(22)	86.1(3)
O(12)Mn(3)O(22)	90.5(3)	O(10)Mn(3)O(22)	175.2(2)

Таблица 3. Окончание

Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Mn(3)O(2)	83.1(2)	O(26)Mn(6)O(24)	167.5(3)
O(26)Mn(6)O(23)	98.1(3)	O(24)Mn(6)O(23)	84.3(3)
O(26)Mn(6)O(1)	101.0(3)	O(24)Mn(6)O(1)	91.2(3)
O(23)Mn(6)O(1)	89.7(3)	O(26)Mn(6)O(25)	85.6(3)
O(24)Mn(6)O(25)	82.0(3)	O(23)Mn(6)O(25)	93.7(3)
O(1)Mn(6)O(25)	172.1(3)	O(26)Mn(6)O(22)	98.1(3)
O(24)Mn(6)O(22)	82.0(3)	O(23)Mn(6)O(22)	161.0(3)
O(1)Mn(6)O(22)	77.6(2)	O(25)Mn(6)O(22)	97.3(3)
O(19)Mn(5)O(18)	170.6(3)	O(19)Mn(5)O(2)	98.0(3)
O(18)Mn(5)O(2)	91.3(3)	O(19)Mn(5)O(20)	86.7(3)
O(18)Mn(5)O(20)	83.9(3)	O(2)Mn(5)O(20)	174.0(3)
O(19)Mn(5)O(21)	97.1(3)	O(18)Mn(5)O(21)	84.1(3)
O(2)Mn(5)O(21)	90.4(3)	O(20)Mn(5)O(21)	92.6(3)
O(19)Mn(5)O(10)	97.4(3)	O(18)Mn(5)O(10)	83.3(3)
O(2)Mn(5)O(10)	77.9(2)	O(20)Mn(5)O(10)	98.0(3)
O(21)Mn(5)O(10)	162.5(3)	O(14)Mn(4)O(15)	164.6(3)
O(14)Mn(4)O(13)	93.5(3)	O(16)Mn(4)O(15)	90.8(3)
O(14)Mn(4)O(2)	100.1(3)	O(16)Mn(4)O(2)	93.9(3)
O(15)Mn(4)O(2)	92.7(3)	O(14)Mn(4)O(17)	84.5(3)
O(16)Mn(4)O(17)	90.3(3)	O(15)Mn(4)O(17)	82.1(3)
O(2)Mn(4)O(17)	173.4(3)	O(2)Mn(4)O(13)	77.0(2)
O(16)Mn(4)O(13)	167.4(3)	O(15)Mn(4)O(13)	81.1(3)
O(17)Mn(4)O(13)	98.0(3)		

коричневым, и из него после добавления бензола кристаллизуется шестиядерный кластер $Mn_6(\mu_4-O)_2-(\mu, \eta^2-OOCC_5H_4Mn(CO)_3)_2(\mu-OOCC_5H_4Mn(CO)_3)_8-(OH_2)_4 \cdot 5C_6H_6 \cdot TGF \cdot 3H_2O$ (II, выход 35%).

Согласно РСА, в II (табл. 3, рис. 3, 4) шесть атомов марганца соединены двумя тетраэдратно-мостиковыми атомами кислорода (O(1)–Mn(1) 2.180(6), O(1)–Mn(2) 1.896(6), O(1)–Mn(3) 1.869(6), O(1)–Mn(6) 2.209(6) Å; O(2)–Mn(2) 1.873(6), O(2)–Mn(3) 1.910(6), O(2)–Mn(4) 2.177(7), O(2)–Mn(5) 2.192(6) Å). Распределение длин связей M–O позволяет предположить, что атомы Mn(2) и Mn(3) имеют степень окисления +3 (более сильные кислоты Льюиса), остальные атомы металла +2. Такое предположение подтверждается заметным различием длин связей металл–атом кислорода мостикового аниона (Mn^{II}(1)–O 2.113(7)–2.339(7); Mn^{III}(2)–O 1.954(7)–2.235(7); Mn^{III}(3)–O 1.957(7)–2.235(7); Mn^{II}(4)–O 2.120(8)–2.362(7); Mn^{II}(5)–O 2.158(7)–2.278(7); Mn^{II}(6)–O 2.110(7)–2.271(7) Å) и, соответственно, расстояний M...M (Mn^{III}(2)...Mn^{III}(3) 2.8220(17), Mn^{III}(2),(3)...Mn^{II} 3.160(2)–3.502(3); Mn^{II}...Mn^{II} 3.781(3)–4.709(3) Å).

В итоге каждый атом Mn^{III} имеет искаженное октаэдрическое окружение атомов кислорода мостиковых анионов, а для атомов Mn^{II} оно дополнено атомами кислорода координированных молекул воды (Mn–O 2.215(8)–2.230(8) Å) (табл. 3, рис. 4).

Необходимо отметить, что три выявленных сольватных молекулы воды связаны водородными связями между собой, с атомами кислородов координированной H₂O и мостикового аниона, а остальные сольватные молекулы не имеют заметных контактов с атомами кластера II.

Шестиядерные карбоксилаты смешановалентного $Mn_4^II L_4(\mu_4-O)_2 Mn_2^III(OOCR)_{10}$ (L = координированный атомами марганца(II) двухэлектронный донор) хорошо известны [36], причем они были получены самыми разными способами: реакциями солей марганца(II) (хлориды, карбонаты) с солями натрия или калия карбоновых кислот, лигандным обменом анионов в ацетате марганца на анионы кислоты с последующим окислением кислородом воздуха в полярных растворителях (H₂O, MeCN, TGF), перекисью водорода или соединениями марганца в высоких степенях окисления (MnO₄⁻) [37–52].

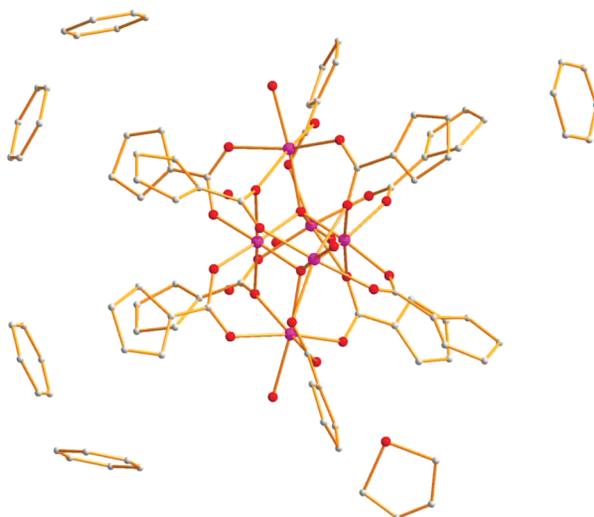


Рис. 3. Общий вид кластера II с сольватными молекулами бензола и ТГФ (разупорядоченные молекулы воды не показаны). Для ясности фрагменты $\text{Mn}(\text{CO})_3$ не показаны. Цвета атомов: марганец – фиолетовый, кислород – красный, углерод – серый.

Таким образом, в ходе проведенных исследований обнаружено, что в отличие от реакции водного ацетата марганца(II) с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле, когда образуется устойчивый по отношению к кислороду воздуха аддукт $\text{Mn}[\text{OOC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$ с четырьмя координированными молекулами спирта, аналогичная реакция в ТГФ дает моноядерный комплекс $[\text{Mn}(\text{OH})_4(\text{Thf})_2][\text{OOC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$, в

котором анионы оказываются внешнесферными, причем последний легко окисляется в ТГФ на воздухе, приводя к шестиядерному кластеру, содержащему атомы марганца в разных степенях окисления. Отметим, что при этом атомы металла, входящие в металлоорганическую часть молекулы, не окисляются.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

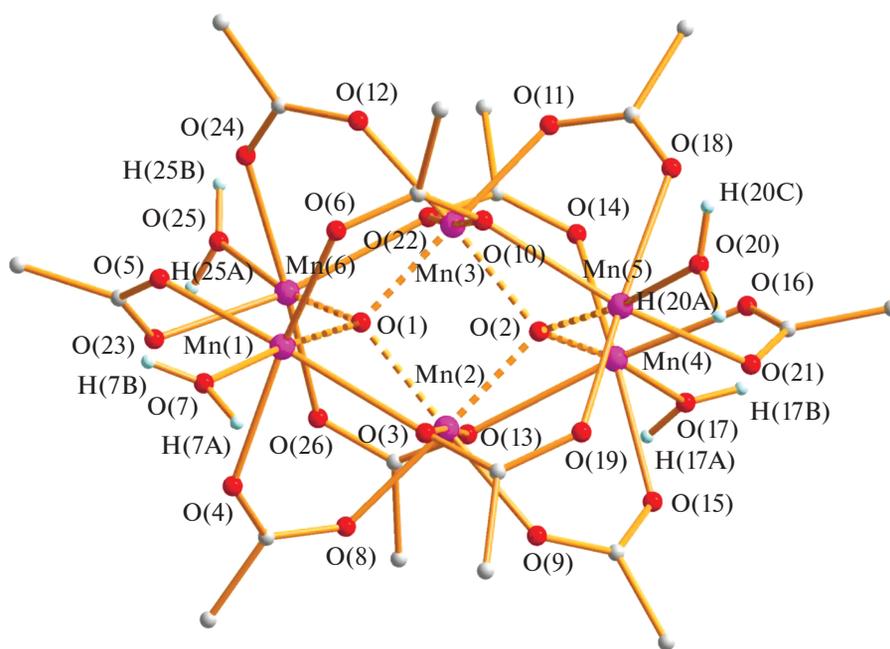


Рис. 4. Металлоостов кластера II (показаны только опорные углероды фрагментов $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$).

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карножицкий В. Органические перекиси / Пер. с франц. М.: ИЛ, 1961. С. 77.
2. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции / Пер. с англ. М.; Л.: Химия, 1964. С. 269.
3. Неведов С.Е., Уварова М.А., Голубничая М.А. и др. // Коорд. химия. Т. 40. № 6. С. 338 (Nefedov S.E., Uvarova M.A., Golubichnaya M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 358).
<https://doi.org/10.7868/S0132344X14060048>
4. Неведов С.Е., Денисова Т.О. // Журн. неорган. химии. Т. 51. № 9. С. 1496 (Nefedov S.E., Denisova T.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1404).
<https://doi.org/10.1134/S0036023606090063>
5. CSD. Version 5.42 (November 2020).
6. Friedman J.R., Sarachik M.P. // Annu. Rev. Cond. Mat. 2010. № 1. P. 109.
<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104053>
7. Kittilstved K.R., Liu W.K., Gamelin D.R. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 291.
<https://doi.org/10.1038/nmat1616>
8. Wernsdorfer W., Aliaga-Alcalde N., Hendrickson D.N., Christou G. // Nature. 2002. V. 416. P. 406.
<https://doi.org/10.1038/416406a>
9. Martin J.D., Hess R.F. // Chem. Commun. 1996. V. 288. P. 2419.
<https://doi.org/10.1039/CC9960002419>
10. Liu S., Bremer M.T., Lovaasen J. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1568
<https://doi.org/10.1021/ic7020879>
11. Geier S., Mason J.A., Bloch E. et al. // Chem. Sci. 2013. P. 2054.
<https://doi.org/10.1039/C3SC00032J>
12. Aromí G., Brechin E.K. // Structure and Bonding: Single-Molecule Magnets and Related Phenomena, Springer-Verlag / Ed. Winpenney R. Berlin; Heidelberg, 2006. V. 122. P. 1.
13. Inglis R., White F., Piligkos S. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 3090.
<https://doi.org/10.1039/c0cc05750a>
14. Abasi P., Quinn K., Alexandropoulos D.I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 15644.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b10130>
15. Mishra A., Wernsdorfer W., Abboud K.A., Christou G. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 10197.
<https://doi.org/10.1021/ic061334d>
16. de Boer J.W., Brinksma J., Browne W.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7990.
<https://doi.org/10.1021/ja050990u>
17. Talsi E.P., Bryakov K.P. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 13–14. P. 1418.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.005>
18. Castaman S.T., Nakagaki Sh., Ribeiro R.R. et al. // J. Mol. Catal. A. 2009. V. 300. № 1–2. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.037>
19. Waiba S., Maji B. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1891.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201902180>
20. Lippard S.J., Berg J.M. Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA): Univ. Science Books, 1994. P. 199.
21. Kanady J.S., Tsui E.Y., Day M.W., Agapie T. // Science. 2011. V. 333. P. 733.
<https://doi.org/10.1126/science.1206036>
22. Larson V.A., Battistella B., Ray K. et al. // Nat. Rev. Chem. 2020. V. 4. P. 404.
<https://doi.org/10.1038/s41570-020-0197-9>
23. Tsui E.Y., Kanady J.S., Agapie T. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 24. P. 13833.
<https://doi.org/10.1021/ic402236f>
24. Lee H.B., Marchiori D.A., Chatterjee R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 8. P. 3753.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b1037>
25. Reed Ch.J., Agapie T. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 34. P. 10900.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b06426>
26. Beal N.J., O'Malley P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 13. P. 4358.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b02600>
27. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Журн. неорган. химии. Т. 60. № 9. С. 1181 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. 60. P. 1074).
<https://doi.org/10.1134/S003602361509020X>
28. Несмеянов А.Н., Анисимов К.Н., Колобова Н.Е., Макаров Ю.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. P. 683 (Nesmeyanov A.N., Anisimov K.N., Kolobova N.E., Makarov Y.V. // Bull. Acad. Sciences USSR. Div. Chem. Science. 1968. P. 672).
29. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
30. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
31. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
33. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Журн. неорган. химии. Т. 60. № 11. С. 1473 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1348).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615110212>

34. Liu Sh., Bremer M.T., Lovaasen J. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1568.
<https://doi.org/10.1021/ic7020879>
35. Уварова М.А., Агешина А.А., Гринева А.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 633 (Uvarova M.A., Ageshina A.A., Grineva A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 566).
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15050189>
36. Baca S.G. // Advances in Chemistry Research / Ed. Taylor J.C. New York: Nova Science Publishers, 2018. V. 43. P. 81.
37. Wemple M.W., Tsai H.-L., Wang S. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 6437.
<https://doi.org/10.1021/ic9603013>
38. Malaestean I.L., Ellern A., Leusen J. et al. // CrystEngComm. 2014. V. 1. P. 6523.
<https://doi.org/10.1039/C4CE00504J>
39. Kornowicz A., Komorski S., Wrobel Z. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3048.
<https://doi.org/10.1039/C3DT53211A>
40. Halcrow M.A., Streib W.E., Folting K., Christou G. // Acta Crystallogr. C. 1995. V. 51. P. 1263.
<https://doi.org/10.1107/S0108270194013764>
41. Kushch L.A., Shilov G.V., Morgunov R.B., Yagubskii E.B. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.05.021>
42. Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Timco G.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 604.
43. Malaestean I.L., Kravtsov V.Ch., Speldrich M. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 7764.
<https://doi.org/10.1021/ic100541m>
44. Schake A.R., Vincent J.B., Li Qiaoying et al. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 1915.
45. Karsten P., Strähle J. // Acta Crystallogr. C. 1998. V. 54. P. 1403.
<https://doi.org/10.1107/S0108270198005861>
46. Kohler K., Roesky H.W., Noltemeyer M. et al. // Chem. Ber. 1993. V. 126. P. 921.
<https://doi.org/10.1002/cber.19931260411>
47. Stamatatos T.C., Foguet-Albiol D., Perlepes S.P. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 1737.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.11.019>
48. Kiskin M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 524.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.03.005>
49. Kar P., Haldar R., Gomez-Garcia C.J., Ghosh A. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 4265.
<https://doi.org/10.1021/ic2027362>
50. Gerbier P., Ruiz-Molina D., Gomez J. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 1951.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00158-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00158-X)
51. Darii M., Filippova I., Hauser J. et al. // Crystals. 2018. V. 8(2). 100.
<https://doi.org/10.3390/cryst8020100>
52. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 3332.
<https://doi.org/10.1021/ic049859y>

УДК 54-386+546.571+546.593+543.442.3+544.016.2

СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА(III) ИЗ РАСТВОРОВ КЛАСТЕРОМ $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$: ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И САМООРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ДВОЙНОГО КОМПЛЕКСА $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$)

© 2021 г. Е. В. Корнеева¹, Е. В. Новикова¹, О. В. Лосева¹, А. И. Смоленцев^{2,3}, А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Установлена способность *цикло*-гексаметилендитиокарбамата серебра(I) к концентрированию золота(III) из растворов, характеризующихся высоким уровнем солености (5.15 M NaCl), в твердую фазу. В качестве индивидуальной формы связывания анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ препаративно выделен двойной Au(III)–Ag(I) сольватированный хлороформом комплекс $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (I). Состав ионных структурных единиц соединения I указывает на то, что связывание золота(III) из раствора в твердую фазу сопровождается полным перераспределением лигандов HmDtc между координационными сферами Ag(I) и Au(III). Комплекс I, охарактеризованный методами ИК-спектроскопии, СТА и РСА (CIF file CCDC № 2051654), обнаруживает супрамолекулярную структуру, включающую две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы. Комплексные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ и анионы $[\text{AgCl}_2]^-$ (в соотношении 2 : 1) за счет вторичных взаимодействий $\text{Ag}\cdots\text{S}$ (3.2613 Å) и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ (3.2765 Å) формируют сложно организованную катион-анионную псевдополимерную ленту $(\{\text{Au}(\text{HmDtc})_2\}\cdots[\text{AgCl}_2]\cdots[\text{Au}(\text{HmDtc})_2\})_n^+$, состоящую из двух рядов катионов и ряда анионов. Внешнесферные хлорид-ионы объединяют сольватные молекулы хлороформа двумя эквивалентными водородными связями $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$, образуя анион-молекулярные триады $[\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{Cl}\cdots\text{HCCl}_3]^-$, участвующие в построении супрамолекулярной ленты за счет вторичных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3.4058 Å) между неэквивалентными атомами хлора ближайших сольватных молекул. Исследование термического поведения I позволило установить характер протекания термолитиза и условия количественной регенерации связанного золота.

Ключевые слова: двойные комплексы золота(III)–серебра(I), псевдополимерные соединения, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные взаимодействия ($\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X2109005X

Дитиокарбаматные (Dtc) комплексы серебра(I) являются удобными прекурсорами как при получении пленок и нанопорошков акантита ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) [1–4], так и наночастиц Януса $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^0$ (включающих комбинацию металла и его сульфида) [5, 6], которые представляют практический интерес для микроэлектроники. Поскольку Ag_2S характеризуется низким уровнем токсичности и высокой устойчивостью в биологических средах, его использование перспективно также в медицине при создании биосовместимых нанозондов [7, 8]. При этом важно отметить, что в сравнении с другими металлами для серебра и его соединений низкий

уровень токсичности в отношении клеток млекопитающих уникально сочетается с высокой токсичностью для микроорганизмов [9]. Кроме того, ранее мы обнаружили способность диалкилдитиокарбаматов серебра(I) к связыванию золота(III) из растворов в твердую фазу с образованием псевдополимерных гетерометаллических Au(III)–Ag(I) соединений ионного типа со сложноорганизованными супрамолекулярными структурами [10, 11]. Соединения такого рода могут представлять интерес как прекурсоры наночастиц и тонких пленок золота, имеющих потенциал практиче-

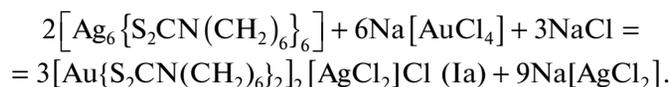
ского использования в различных областях [12–15], а также наночастиц Януса типа $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Au}^0$ [16].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие шестиядерного *цикло*-гексаметилендитиокарбаматного (**HmDtc**) кластера серебра(I), строение которого установлено ранее [17], с AuCl_3 в 5.15 М растворе NaCl . В качестве формы связывания золота(III) из продуктов реакции препаративно выделен сольватированный хлороформом хлорид-дихлороаргентат(I) *бис*(*N,N*-*цикло*-гексаметилендитиокарбамато-S,S') золота(III) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**I**). Структурная организация, термическое поведение и спектральные характеристики соединения **I** изучены методами РСА, синхронного термического анализа (СТА) и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-*цикло*-гексаметилендитиокарбамат натрия, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием гексаметиленмина (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [18]. Исходный комплекс серебра(I) состава $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ получали по методике [17].

Синтез комплекса I проводили взаимодействием свежесажженного $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ с AuCl_3 в 5.15 М растворе NaCl (что близко к условиям насыщения при 20°C). Принимая во внимание установленный состав и строение комплекса **I**, гетерогенную реакцию связывания золота(III) из раствора в твердую фазу с образованием промежуточного вещества **Ia** можно представить следующим образом:



К 100 мг (0.059 ммоль) свежесажженного $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ приливали 10 мл раствора $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, содержащего 34.9 мг (0.177 ммоль) золота(III), и перемешивали в течение 1 ч при 60°C. В первые минуты взаимодействия осадка с раствором его зеленовато-желтый цвет быстро изменялся на красно-оранжевый и далее на насыщенный желто-оранжевый, при одновременном обесцвечивании раствора золота(III). Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 99.89%, что указывает на образование в твердой фазе новых соединений. (Остаточное содержание золота в растворе после экстракции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы “Hitachi”, модель 180–50.) Полученный осадок **Ia** отделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали на фильтре. Монокристаллы **I**, пригодные для РСА, получали растворением осадка в смеси ацетон–хлороформ (1 : 1) с последующим медленным испарением растворителей при комнатной температуре. Выход желто-оранжевых призматических кристаллов **I** 79.4%.

Найдено, %: C 23.47; H 3.41; N 3.53.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_9\text{AgAu}_2$
вычислено, %: C 23.33; H 3.26; N 3.62.

ИК-спектры **I** (KBr; ν , cm^{-1}): 2926 с, 2885 с, 2844 с, 1542 о.с, 1459 с, 1438 с, 1365 с, 1358 с, 1346 с, 1290 с, 1276 с, 1206 с, 1162 с, 1094 с, 1058 с, 1007 с, 993 с, 978 с, 959 с, 902 с, 879 с, 847 с, 829 о.с, 825 о.с, 810 с, 750 с, 743 с, 657 с, 625 с, 563 с, 459 с; и **Ia** (KBr; ν , cm^{-1}): 2920 с, 2849 с, 1542 с, 1492 с, 1473 с, 1441 с, 1421 с, 1362 с, 1344 с, 1270 с, 1242 с, 1194 с, 1160 с,

1092 с, 1056 с, 1045 с, 1004 с, 994 с, 973 с, 938 с, 904 с, 877 с, 846 с, 823 с, 745 с, 623 с, 568 с, 461 с.

ИК-спектры полученных веществ, запрессованных в таблетках с KBr, регистрировали при комнатной температуре на интерференционном ИК-спектрометре ФСМ–1201 с Фурье-преобразованием в диапазоне $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (программное обеспечение FSpec, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО Мониторинг, Россия).

РСА выполнен с призматического монокристалла **I** на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150(2) К. Сбор данных проведен по стандартной методике: φ - и ω -сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [19]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов с использованием программы SHELXL-2018/3 [20]. Положения атомов водорода в лигандах **HmDtc** и сольватных молекулах CHCl_3 рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **I** приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей $\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{Cl}$ и вторичных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ – в табл. 3.

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2051654 (**I**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение **I** изучали методом СТА, включающим параллельную регистрацию

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{30}H_{50}N_4S_8Cl_9AgAu_2$
<i>M</i>	1544.07
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P2/c</i>
<i>a</i> , Å	20.0396(6)
<i>b</i> , Å	6.06430(10)
<i>c</i> , Å	20.4313(6)
β , град	92.8030(10)
<i>V</i> , Å ³	2479.97(11)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	2.068
μ , мм ⁻¹	7.143
<i>F</i> (000)	1488
Размер кристалла, мм ³	0.12 × 0.10 × 0.02
Область сбора данных по θ , град	2.00–27.60
Интервалы индексов отражений	$-26 \leq h \leq 25,$ $-7 \leq k \leq 6,$ $-25 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	15977
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	5702 (0.0388)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4629
Переменных уточнения	245
GOOF	0.954
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0.0277, <i>wR</i> ₂ = 0.0514
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0423, <i>wR</i> ₂ = 0.0545
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–0.709/1.263

кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°C/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.528–7.840 мг. Точность измерения температуры ±0.6°C, изменения массы ±1 × 10⁻⁴ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температуры плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлабор-прибор).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сильное взаимодействие колебаний связей С–Н, С–С и С–N в лигандах HmDtc определяет сложную ИК-спектральную картину комплекса I и вещества Ia. Поэтому при анализе их спектров дополнительно привлекали ИК-спектральные данные для исходного кластера $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$

[17], дигидрата цикло-гексаметилендитиокарбамата натрия, $Na\{S_2CN(CH_2)_6\} \cdot 2H_2O$ [21], гексаметиленимина, $C_6H_{12}NH$ [22], циклогептана, C_7H_{14} [23] и хлороформа $CHCl_3$ ¹. В ИК-спектрах I/Ia наблюдаются полосы поглощения при 2926/2920 и 2844/2849 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями $\nu_{as}(CH_2)$ и $\nu_s(CH_2)$ соответственно; деформационным (ножничным) колебаниям δ_s групп –CH₂– отвечает среднеинтенсивная полоса поглощения при 1459/1473 см⁻¹; валентным колебаниям связей N–CH₂ соответствует высокоинтенсивная полоса при 1162/1160 см⁻¹. Близкие положения соответственных полос поглощения в ИК-спектрах дигидрата HmDtc натрия, комплекса I и вещества Ia указывают на сохранение основных структурных особенностей периферийного циклического фрагмента –N(CH₂)₆ при комплексообразовании. Наиболее заметные различия характерны для валентных колебаний

¹ Для регистрации ИК-спектра $CHCl_3$ (3018 ср, 1219 с, 772 о.с, 668 ср/см⁻¹) использовали метод жидкой пленки [24], в котором капля исследуемой жидкости сжимается между двумя пластинками из KBr.

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре I*

Катион			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.3465(10)	N(2)–C(9)	1.474(4)
Au(1)–S(2)	2.3333(10)	N(2)–C(14)	1.482(4)
Au(1)–S(3)	2.3333(10)	C(2)–C(3)	1.530(5)
Au(1)–S(4)	2.3442(10)	C(3)–C(4)	1.522(6)
Au(1)⋯Cl(1)	3.2765(9)	C(4)–C(5)	1.530(5)
S(1)–C(1)	1.738(4)	C(5)–C(6)	1.536(5)
S(2)–C(1)	1.739(4)	C(6)–C(7)	1.507(5)
S(3)–C(8)	1.737(4)	C(9)–C(10)	1.523(5)
S(4)–C(8)	1.727(4)	C(10)–C(11)	1.518(5)
N(1)–C(1)	1.294(5)	C(11)–C(12)	1.521(5)
N(1)–C(2)	1.472(4)	C(12)–C(13)	1.536(5)
N(1)–C(7)	1.490(5)	C(13)–C(14)	1.512(6)
N(2)–C(8)	1.306(5)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Au(1)S(2)	75.25(3)	Au(1)S(1)C(1)	86.76(13)
S(1)Au(1)S(3)	104.58(3)	Au(1)S(2)C(1)	87.04(13)
S(1)Au(1)S(4)	177.53(3)	Au(1)S(3)C(8)	86.83(13)
S(2)Au(1)S(3)	179.61(3)	Au(1)S(4)C(8)	86.70(13)
S(2)Au(1)S(4)	104.85(3)	S(1)C(1)S(2)	110.6(2)
S(3)Au(1)S(4)	75.31(3)	S(3)C(8)S(4)	111.1(2)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–173.5(2)	Au(1)S(3)S(4)C(8)	–177.8(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–174.1(2)	S(3)Au(1)C(8)S(4)	–178.1(2)
S(1)C(1)N(1)C(2)	0.2(5)	S(3)C(8)N(2)C(9)	0.6(4)
S(1)C(1)N(1)C(7)	176.0(3)	S(3)C(8)N(2)C(14)	179.7(2)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–178.2(3)	S(4)C(8)N(2)C(9)	–178.3(2)
S(2)C(1)N(1)C(7)	–2.3(5)	S(4)C(8)N(2)C(14)	0.7(5)
C(4)C(3)C(2)N(1)	–77.2(4)	C(11)C(10)C(9)N(2)	73.0(4)
C(5)C(6)C(7)N(1)	–50.6(5)	C(12)C(13)C(14)N(2)	42.9(4)
C(4)C(5)C(6)C(7)	87.8(4)	C(11)C(12)C(13)C(14)	–86.9(4)
C(3)C(4)C(5)C(6)	–68.1(4)	C(10)C(11)C(12)C(13)	67.2(4)
Анион			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Ag(1)–Cl(1)	2.3497(11)	Ag(1)⋯S(2) ^b	3.2613(10)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Cl(1)–Ag(1)–Cl(1) ^a	179.38(5)	Cl(1)–Ag(1)⋯S(2) ^c	101.53(3)
Cl(1)–Ag(1)⋯S(2) ^b	78.98(3)	S(2) ^b ⋯Ag(1)⋯S(2) ^c	73.07(2)

* Симметрические преобразования: ^a $-x, y, 1/2 - z$; ^b $x, y - 1, z$; ^c $-x, y - 1, 1/2 - z$.

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ взаимодействия в комплексе I

Контакт D–X⋯A	Расстояние, Å			Угол D–X⋯A, град
	D–X	X⋯A	D⋯A	
C(15)–H(15)⋯Cl(5)	1.00	2.34	3.341(4)	176
C(15)–Cl(4)⋯Cl(3) ^a	1.765(4)	3.4058(15)	5.158(4)	171.7(1)
C(15) ^a –Cl(3) ^a ⋯Cl(4)			4.433(4)	114.2(1)

* Симметрические преобразования: ^a $x, y - 1, z$.

групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$, непосредственно связанных с комплексообразователем, и для частично двойной связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$. Так, при связывании лигандов HmDtc комплексообразователем, относительная интенсивность полос при 1058/1056 и 978/973 cm^{-1} , обусловленных колебаниями $\nu_{as}(\text{CS}_2)$ и $\nu_s(\text{CS}_2)$ соответственно, существенно понижается, что может быть связано с возрастанием вклада ковалентной составляющей в обсуждаемые связи (понижение их полярности) за счет смещения электронной плотности с металла на атомы серы. Тогда как наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах I и Ia, обусловленные валентными колебаниями связей $\text{N}-\text{C}$ в дитиокарбаматных группах, значительно смещены в высокочастотную область (1542 и 1542 cm^{-1}), в сравнении с исходным кластером $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ (1494 cm^{-1} [17]) и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1485 cm^{-1} [21]). Таким образом, все обсуждаемые полосы поглощения лежат между диапазонами частот колебаний ординарных, $\nu(\text{C}-\text{N})$ (1350–1250 cm^{-1}) и двойных связей $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1690–1640 cm^{-1}), что указывает на существенный вклад двоевязанности в формально ординарные связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ [25]. Однако, согласно полученным данным, для комплекса I ожидаются значительно более короткие связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, чем в исходном комплексе серебра(I) – 1.335 Å [17].

Присутствие сольватных молекул хлороформа в структуре I отражается поглощениями в двух областях ИК-спектра (~ 3000 и $\sim 800-600$ cm^{-1}): а) полоса при 2885 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{H})$ (следует отметить, что обычно относительно слабая полоса поглощения метиновой группы в спектре I обнаруживает высокую интенсивность, что обусловлено значительной полярностью связи $\text{C}-\text{H}$ и наличием дипольного момента у молекулы CHCl_3); б) две (1 : 1) близко лежащие высокоинтенсивные полосы $\nu_{as}(\text{C}-\text{Cl})$ при 750 и 743 cm^{-1} и среднеинтенсивная полоса $\nu_s(\text{C}-\text{Cl})$ при 657 cm^{-1} .

Для установления структурной организации сольватированного гетероядерного $\text{Au}(\text{III})-\text{Ag}(\text{I})$ комплекса I был использован прямой метод PCA. Элементарная ячейка исследуемого соединения включает две формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (рис. 1). Таким образом, структурными единицами комплекса являются нецентросимметричные катио-

ны $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (рис. 2а); анионы $[\text{AgCl}_2]^-$ (рис. 2б), геометрия которых практически линейна (*sp*-гибридное состояние атома серебра); внешне-сферные анионы Cl^- и сольватные молекулы CHCl_3 , включающие по три неэквивалентных атома хлора: Cl(2), Cl(3), Cl(4).

В комплексном катионе золота(III) координация двух неэквивалентных лигандов HmDtc, близкая к S, S' -изобидентатной (длина связей $\text{Au}-\text{S}$ лежит в диапазоне 2.3333–2.3465 Å), приводит к формированию бициклической системы $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$, включающей два четырехчленных металлоцикла с общим атомом металла. Однако значения торсионных углов $\text{Au}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$ и $\text{S}-\text{Au}-\text{C}-\text{S}$ (табл. 2) свидетельствуют, что в одном из обсуждаемых металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ атомы практически копланарны, тогда как для второго цикла характерно некоторое тетраэдрическое искажение, вследствие которого диагональный угол $\text{S}(1)-\text{Au}-\text{S}(4)$ несколько отклоняется от 180°. Геометрия хромофора $[\text{AuS}_4]$ близка к плоско-тетрагональной, что указывает на внутрIORбитальное dsp^2 -гибридное состояние атома золота. Как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в комплексе I (1.294 и 1.306 Å) значительно короче, чем в исходном кластере серебра(I) [17]. При этом структурные фрагменты $\text{S}_2\text{C}-\text{NC}_2$ в лигандах HmDtc практически плоские, о чем свидетельствуют значения соответствующих торсионных углов, близкие к 0° или 180° (табл. 2). Специфической особенностью катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (рис. 2а) является пространственная локализация семичленных циклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ по одну сторону от средней плоскости центрального бициклического фрагмента (*цис*-ориентация). Несмотря на существующие различия в геометрических характеристиках семичленных гетероциклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ неэквивалентных лигандов HmDtc (см. значения соответственных торсионных углов в табл. 2), оба они могут быть аппроксимированы конформациями “скошенное кресло” [26–28].

Соединение I характеризуется сложной супрамолекулярной структурой, включающей две псевдополимерные подсистемы, формирование которых осуществляется за счет вторичных взаимодействий ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$) [29] и водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. В катион-анионной

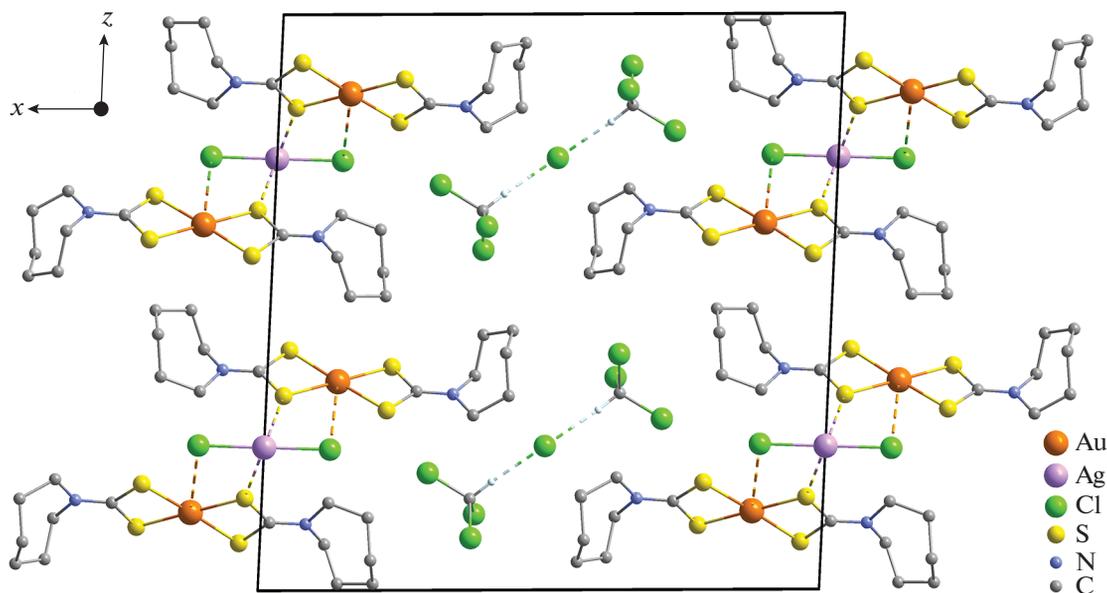


Рис. 1. Проекция структуры I на плоскость xz . В лигандах HmDtc атомы водорода не приведены. Пунктирными линиями показаны вторичные взаимодействия Au...Cl, Ag...S и водородные связи C–H...Cl.

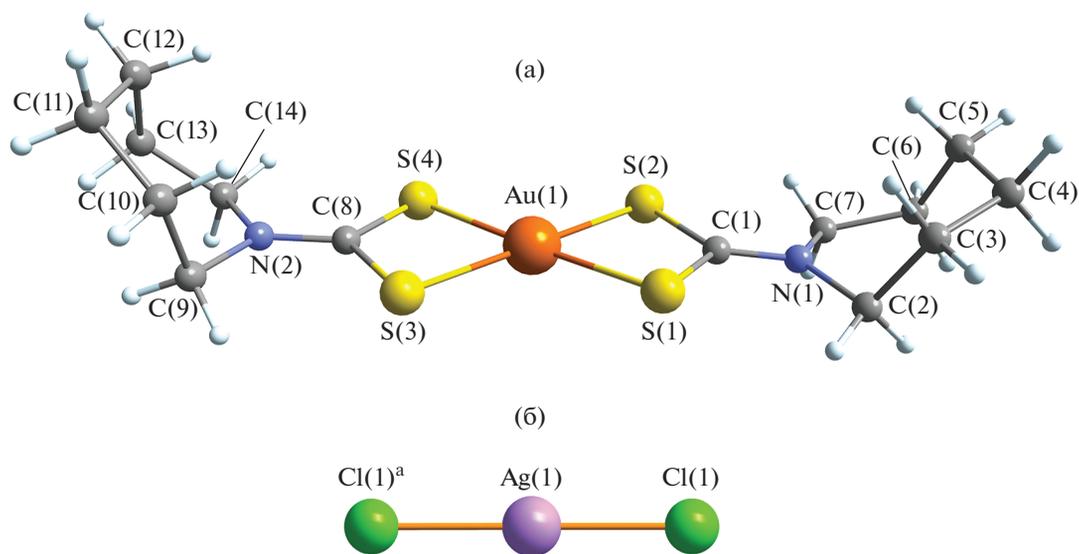


Рис. 2. Структура комплексного катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (а) и линейного аниона $[\text{AgCl}_2]^-$ (б). Симметрические преобразования: $^a - x, y, 1/2 - z$.

подсистеме $(\{[\text{Au}(\text{HmDtc})_2]_2[\text{AgCl}_2]^+\}_n$ (рис. 3) каждый дихлороаргентат(I)-ион взаимодействует с четырьмя ближайшими катионами золота(III), образуя две пары эквивалентных вторичных связей $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(2)^{b/c}$ (3.2613 Å) и $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(1)$, $\text{Au}(1)^a\cdots\text{Cl}(1)^a$ (3.2765 Å); сумма ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов (3.52 и 3.41 Å [30]) заметно превышает длину приведенных вторичных связей. В свою очередь, каждый катион $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ связан вторичными взаимодействиями с двумя анионами $[\text{AgCl}_2]^-$, фор-

мируя таким образом супрамолекулярную ленту, направленную вдоль оси y и включающую два ряда комплексных катионов золота(III) и ряд анионов серебра(I).

В образовании второй псевдополимерной подсистемы принимают участие внешнесферный ион Cl^- и сольватные молекулы хлороформа. Обе молекулы CHCl_3 сольватируют хлорид-ион с образованием эквивалентных водородных связей $\text{C}(15)\text{--H}(15)\cdots\text{Cl}(5)$ и $\text{C}(15)^b\text{--H}(15)^b\cdots\text{Cl}(5)$, результатом чего является построение анион-моле-

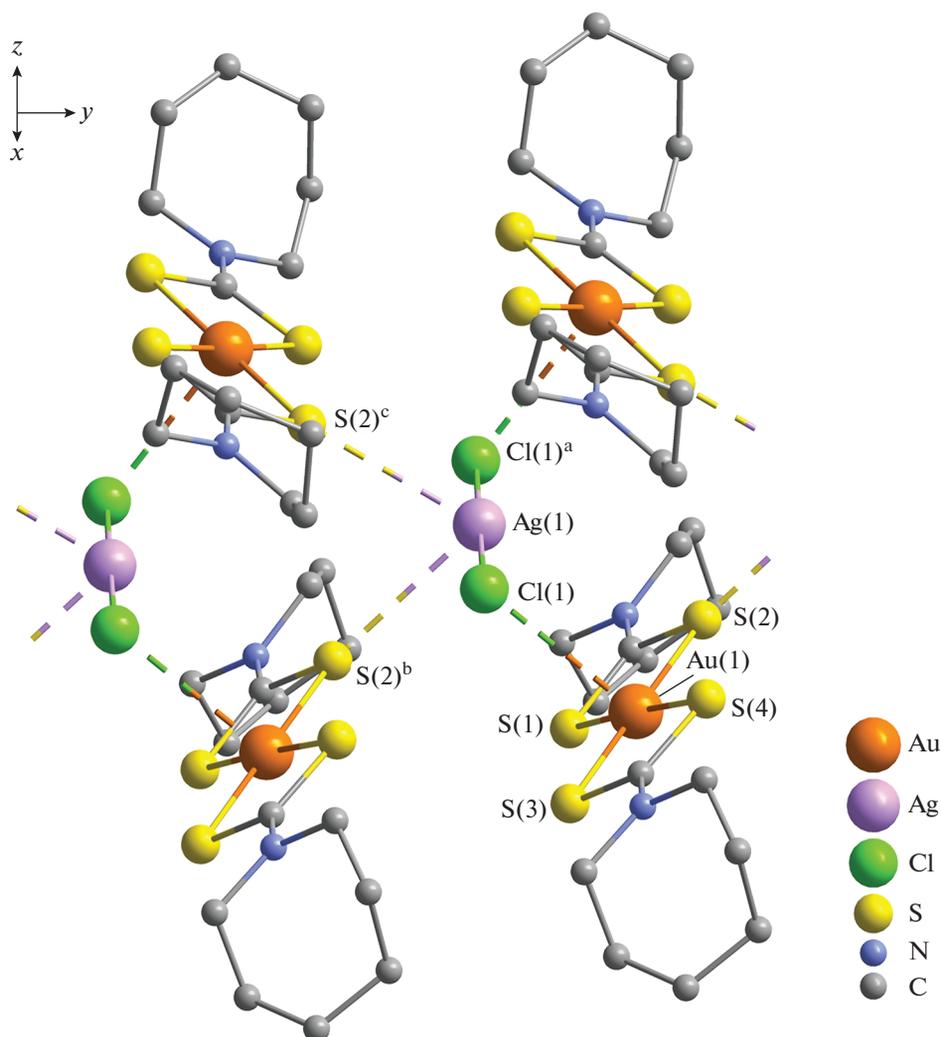


Рис. 3. Фрагмент катион-анионной псевдополимерной ленты $(\{[Au(HmDtc)_2][AgCl_2]\}^+)_n$, ориентированной вдоль оси y . Пунктирными линиями показаны вторичные связи $Au \cdots Cl$ и $Ag \cdots S$. Симметрические преобразования: $^a -x, y, 1/2 -z$; $^b x, y - 1, z$; $^c -x, y - 1, 1/2 -z$.

кулярной триады $[Cl_3C-N \cdots Cl \cdots N-CCl_3]^-$ (рис. 4, табл. 3). Между соседними триадами, в свою очередь, реализуются межмолекулярные парные вторичные взаимодействия² $Cl \cdots Cl$, в которые вовлекаются атомы $Cl(3)$ и $Cl(4)$ каждой из молекул $CHCl_3$ (рис. 5, табл. 3); расстояние $Cl(4) \cdots Cl(3)^a$, $Cl(4)^b \cdots Cl(3)^c$ составляет 3.4058 \AA , что на 0.1 \AA меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсова радиуса атома хлора (3.50 \AA [30]). Совокупность обсуждаемых взаимодействий приводит к формированию второй, анион-молекулярной, псевдополимерной ленты состава $([Cl_3C-N \cdots Cl \cdots N-CCl_3]^-)_n$. Таким образом, супрамолекулярная структура соединения **I** включает две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы.

² В основе обсуждаемых взаимодействий лежит различный характер поляризации участвующих атомов хлора [31].

В литературе [31–33] рассматривается два основных типа вторичных межгалогенных взаимодействий, различающихся геометрией соответствующего структурного фрагмента. Первый характеризуется примерным равенством углов $C_1-X \cdots X$ и $C_2-X \cdots X$ ($\theta_1 \approx \theta_2$) в структурном фрагменте $C_1-X \cdots X-C_2$, который может принимать как *цис*-, так и *транс*-конфигурацию. Для второго типа угол $\theta_1 \approx 180^\circ$, тогда как угол $\theta_2 \approx 90^\circ$. В нашем случае структурный фрагмент $C(15)-Cl(4) \cdots Cl(3)^a-C(15)^a$ принимает конфигурацию, близкую к L-образной: углы $\theta_1 = 171.7^\circ$ и $\theta_2 = 114.2^\circ$, что соотносится со вторым типом взаимодействий $Cl \cdots Cl$. Следует также отметить существование межгалогенных взаимодействий, в которых участвуют пары разнородных атомов галогенов (гетеровзаимодействие) [34, 35].

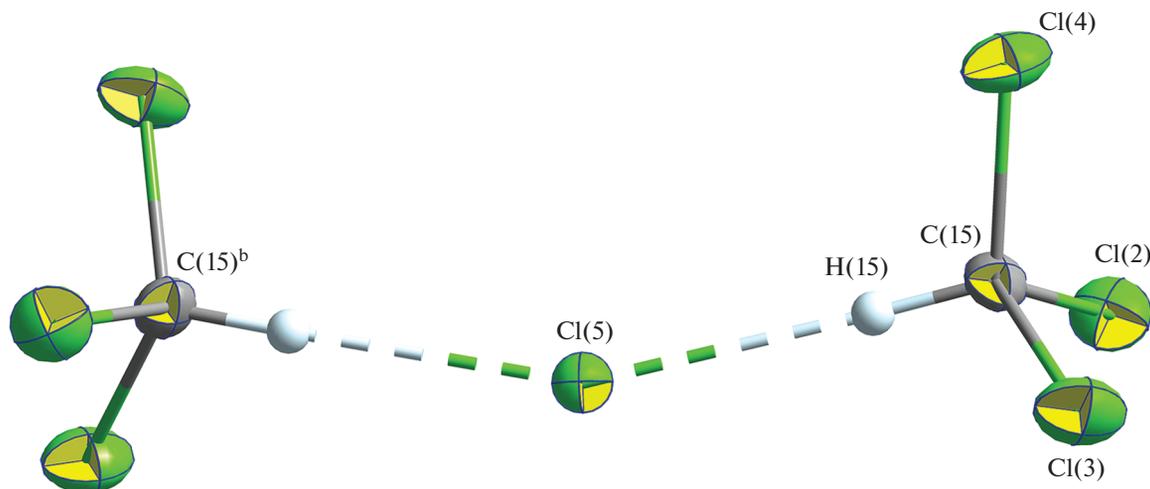


Рис. 4. Триада состава $[\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{CCl}_3]^-$, образованная внешнесферным анионом Cl^- и сольватными молекулами CHCl_3 . Эллипсоиды 50%-ной вероятности. Симметрические преобразования: $^b 1-x, y, 1/2-z$.

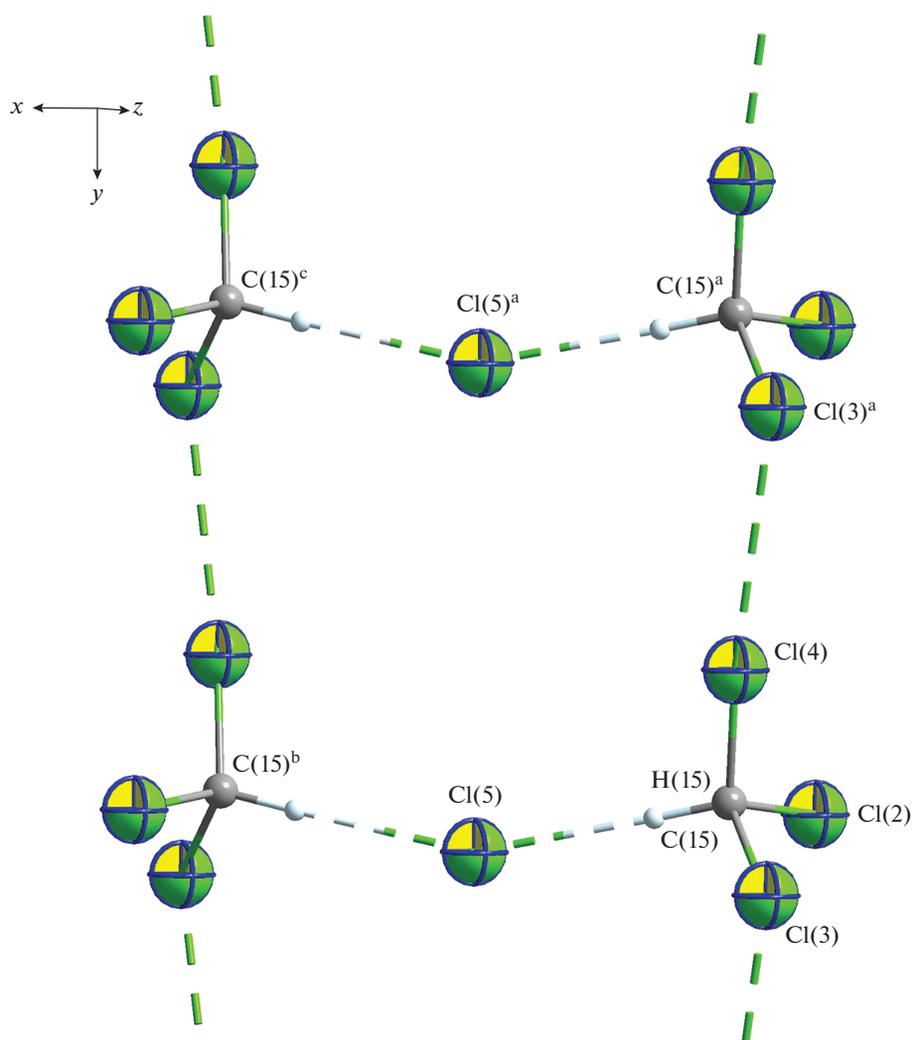


Рис. 5. Фрагмент анион-молекулярной псевдополимерной ленты $([\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{CCl}_3]^-)_n$, сформированной сольватированным анионом Cl^- ; пунктиром показано $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ взаимодействие и водородная связь между молекулами CHCl_3 и внешнесферным анионом Cl^- . Эллипсоиды 50%-ной вероятности. Симметрические преобразования: $^a x, y-1, z$; $^b 1-x, y, 1/2-z$; $^c 1-x, y-1, 1/2-z$.

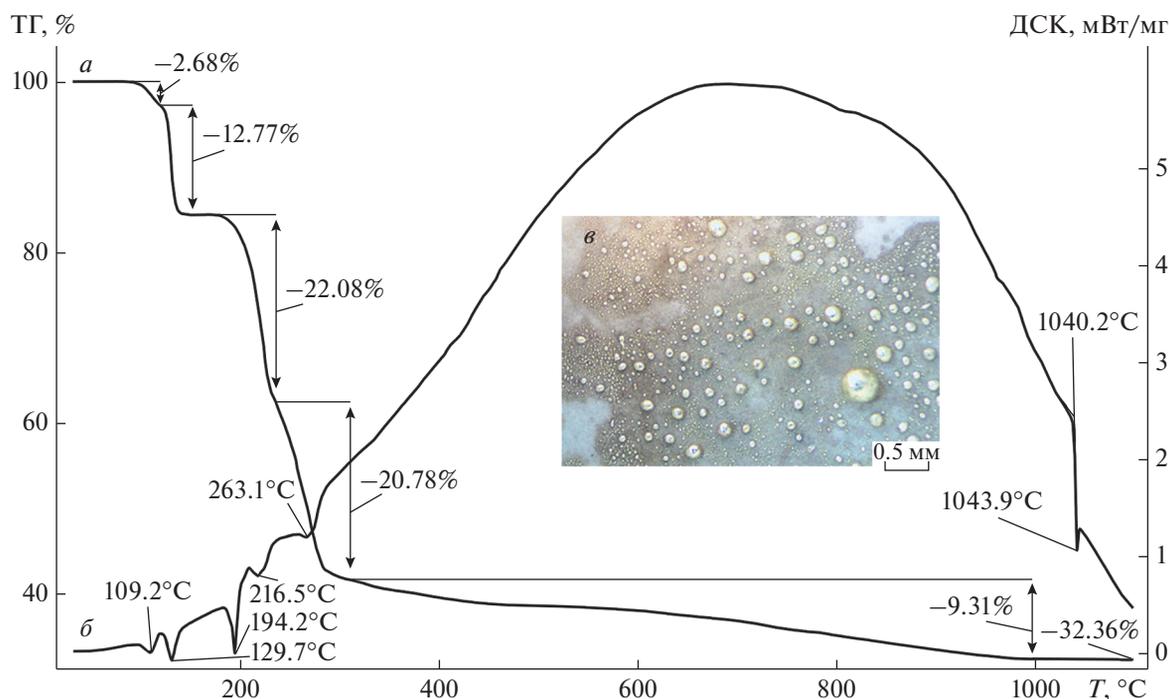


Рис. 6. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I. Укрупненный план дна тигля после завершения термоллиза (в).

Исследование термического поведения комплекса I проводили методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 6). Соединение термически устойчиво до $\sim 89^\circ\text{C}$. Кривая ТГ отображает многоступенчатую потерю массы, которая свидетельствует о многостадийном процессе термодеструкции (рис. 6а). Первая ступень ($\sim 89\text{--}144^\circ\text{C}$) потери массы в 15.45% соответствует полной десольватации комплекса I (расч. 15.46%). Точка перегиба при 118°C разделяет обсуждаемую ступень на два неравных участка: более пологий и крутопадающий, указывая на скачок в возрастании скорости потери массы, что может быть связано с плавлением образца. В обсуждаемом температурном интервале кривая ДСК (рис. 6б) включает два эндоэффекта с экстремумами при 109.2°C и 129.7°C . Первый отнесен к плавлению образца (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 98.0^\circ\text{C}$), второй обусловлен высвобождением сольватных молекул $SNCl_3$ (экстраполированная температура процесса 122.3°C).

Участок кривой ТГ в интервале $\sim 144\text{--}172^\circ\text{C}$ характеризуется стабилизацией массы образца с последующим выходом на крутопадающую ступень термоллиза несольватированной формы комплекса ($\sim 172\text{--}311^\circ\text{C}$). Самому началу новой стадии потери массы на кривой ДСК соответствует эндоэффект при 194.2°C , который отнесен к плавлению несольватированной формы комплекса I (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 190.0^\circ\text{C}$; при независимом определении в капилляре плавление установлено в диапазоне $190.0\text{--}192.0^\circ\text{C}$). На обсуждаемом

участке кривой ТГ, имеющем точку перегиба при 236.0°C , суммарная потеря массы составляет 42.86%, указывая на сложный характер протекания термоллиза исследуемого соединения: одновременно по катионной и анионной частям, что сопровождается восстановлением золота до элементного состояния и выделением $AgCl$ (расч. значение 47.45%). Соответствующий фрагмент кривой ДСК фиксирует два эндоэффекта при 216.5 и 263.1°C , обусловленные последовательными термическими превращениями вещества (экстраполированные температуры процессов 207.8 и 261.8°C).

Финальный участок кривой ТГ ($\sim 311\text{--}1000^\circ\text{C}$) отражает плавную потерю массы (9.31%) за счет десорбции летучих продуктов термоллиза (7.01%) и восстановления элементного серебра из $AgCl$ (2.30%). По завершении термоллиза при 1100°C остаточная масса, составляющая 32.36%, хорошо согласуется с расчетным значением для восстановленных металлов – золота и серебра (32.50%). При вскрытии тигля на дне обнаружены мелкие шарики светло-желтого цвета, представляющие собой золото-серебряный сплав (рис. 6в). В высокотемпературной области кривой ДСК регистрируется эндоэффект с экстремумом при 1043.9°C , обусловленный плавлением восстановленных металлов (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 1040.2^\circ\text{C}$). Последнее значение ложится в диапазоне между температурами плавления золота и серебра (1064.18 и 961.78°C соответственно [36]). При этом анализ диаграммы состояния двойной металлической системы $Au\text{--}Ag$ [37] позволяет сделать более

определенный вывод, что вышеприведенная экстраполированная $T_{пл}$ соответствует сплаву с атомным отношением компонентов Au : Ag = 2 : 1.

Таким образом, для шестиядерного цикло-гексаметилендитиокарбамата серебра(I) установлена эффективная способность к связыванию золота(III) в твердую фазу из растворов с высоким уровнем солености (5.15 М раствор NaCl). Из ацетон-хлороформного (1 : 1) раствора продуктов гетерогенной реакции в качестве формы связывания $[AuCl_4]^-$ окристаллизован двойной Au(III)–Ag(I) сольватированный комплекс состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_2[AgCl_2]Cl \cdot 2CHCl_3$ (I). По данным РСА, полученное соединение характеризуется сложной супрамолекулярной структурой, включающей две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы ($\{[Au(HmDtc)_2][AgCl_2]\}^+$)_n и ($\{Cl_3C-N\cdots Cl\cdots N-CCl_3\}^-$)_n, в формировании которых определяющую роль играют вторичные взаимодействия (Ag \cdots S, Au \cdots Cl и Cl \cdots Cl), а также водородные связи C–H \cdots Cl. Исследование термического поведения I позволило установить характер протекания его термолиза и условия количественной регенерации металлов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108 в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hussain S.T., Bakar S.A., Saima B.V., Muhammad B. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 9610.
- Ehsan M.A., Khaledi H., Tahir A.A. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 124.
- Mothes R., Petzold H., Jakob A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 429. P. 227.
- Mothes R., Jakob A., Waechter T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. № 10. P. 1726.
- Jiang F., Tian Q., Tang M. et al. // CrystEngComm. 2011. V. 13. № 24. P. 7189.
- Liu W., Zhang J., Peng Z. et al. // Coll. Surf. A. 2018. V. 544. P. 111.
- Li C., Zhang Y., Wang M. et al. // Biomaterials. 2014. V. 35. № 1. P. 393.
- Zhang Y., Hong G., Zhang Y. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 5. P. 3695.
- Zhao G.J., Stevens S.E. // Biomaterials. 1998. V. 19. № 1. P. 27.
- Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361 (Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680). <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
- Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 40 (Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
- Teske C.L., Hansen A.-L., Wehrich R. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 27. P. 6763.
- Berillo D. // J. Clean. Prod. 2020. V. 247. 119089.
- Pohanka M. // Mini-Rev. Med. Chem. 2021. V. 21. № 9. P. 1085.
- Mäkelä M., Hatanpää T., Mizohata K. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 14. P. 6130.
- Yang J., Ying J.Y. // Chem. Commun. 2009. № 22. P. 3187.
- Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260 (Korneeva E.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642). <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
- Бырью В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
- АРЕХ2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker. AXS Inc., 2004.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604). <https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
- John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=5Zceg8XzL6u <https://spectrabase.com/compound/5Zceg8XzL6u> (дата обращения 21.12.2020).
- John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=DiJQuAXLpJE <https://spectrabase.com/compound/DiJQuAXLpJE> (дата обращения 21.12.2020).
- Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
- Fabretti A.C., Forghieri F., Giusti A. et al. // Spectrochim. Acta. A. 1984. V. 40. № 4. P. 343.
- Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
- Entrena A., Campos J., Gómez J.A. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
- Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
- Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
- Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
- Reddy C.M., Kirchner M.T., Gundakaram R.C. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2222.
- Awwadi F.F., Willett R.D., Peterson K.A., Twamley B. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 35. P. 8952.
- Hathwar V.R., Roopan S.M., Subashini R. et al. // J. Chem. Sci. 2010. V. 122. № 5. P. 677.
- Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. 119932.
- Podsiadko M., Katrusiak A. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 17. P. 5355.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 180 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.