-

_

Том 48, номер 5, 2022

Синтез, строение и свойства бис-хелатных комплексов Zn(II), Cu(II), Co(II) и Ni(II) на основе 2,4,9,11-тетра- <i>трет</i> -бутилбензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазин-1-ола	
М. Г. Чегерев, О. П. Демидов, П. А. Князев, Н. И. Макарова, А. Г. Стариков, Е. П. Ивахненко, В. И. Минкин	259
Слоистые <i>транс</i> -1,4-циклогександикарбоксилаты двухвалентных металлов: синтез, кристаллическая структура и термические свойства	
П. А. Демаков, В. П. Федин	269
Гетерометаллические комплексы германия(IV) на основе N-фенилзамещенного <i>о</i> -амидофенолятного лиганда	
А. В. Пискунов, К. В. Арсеньева, А. В. Климашевская, А. В. Черкасов	277
Синтез и структура нового 3D координационного полимера на основе тетрапиридильного производного тиакаликс[4]арена в конфигурации 1,3-альтернат и гексаядерных кластеров одновалентного серебра	
А. С. Овсянников, И. А. Литвинов, Д. Р. Исламов, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин	287
Синтез и структурное разнообразие 1-(<i>о</i> -метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенильных комплексов гадолиния	
Д. А. Бардонов, К. А. Лысенко, И. Э. Нифантьев, Д. М. Ройтерштейн	296
Синтез, строение и фотолюминесценция комплексов цинка(II) и серебра(I) с 2-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидином	
К. А. Виноградова, М. И. Рахманова, Е. Б. Николаенкова, В. П. Кривопалов, М. Б. Бушуев, Н. В. Первухина, Д. Ю. Наумов, С. А. Мартынова	302
Синтез и строение <i>бис</i> (аренсульфонатов) <i>трис</i> (фторфенил)сурьмы $(3-FC_6H_4)_3Sb(OSO_2R)_2$ (R = Ph, C ₆ H ₃ Me ₂ -2,4) и (4-FC ₆ H ₄) ₃ Sb(OSO ₂ Ph) ₂	
В. В. Шарутин, О. К. Шарутина	314

УДК 546.57:546.47:547.867.6:541.49

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА бис-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II), Cu(II), Co(II) И Ni(II) НА ОСНОВЕ 2,4,9,11-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛБЕНЗО[5,6][1,4]ОКСАЗИНО[2,3-b]ФЕНОКСАЗИН-1-ОЛА

© 2022 г. М. Г. Чегерев^{1,} *, О. П. Демидов², П. А. Князев¹, Н. И. Макарова¹, А. Г. Стариков¹, Е. П. Ивахненко¹, В. И. Минкин¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

²Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия *e-mail: mchegerev@sfedu.ru Поступила в редакцию 12.10.2021 г. После доработки 21.10.2021 г. Принята к публикации 24.10.2021 г.

Синтезирована серия *бис*-хелатных комплексов цинка, меди, кобальта и никеля (I–IV) с 2,4,9,11тетра-*тетра-терет*-бутилбензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазин-1-олом (LH) общей формулы ML₂. Пространственное и электронное строение полученных координационных соединений исследовано методом теории функционала плотности DFT B3LYP/6-311++g(d,p). Молекулярное строение аддукта комплекса меди с пиридином (II · Py) установлено методом PCA (CIF file CCDC № 2113818). Определены спектральные характеристики лиганда и синтезированных на его основе комплексов.

Ключевые слова: гетеропентацены, хелатные комплексы, переходные металлы, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0132344X22050036

Поиск новых эффективных люминофоров и изучение процессов трансформации энергии в области органических светодиодов (OLED) являются актуальными задачами современной химии и материаловедения [1–5]. Широкое применение в качестве фото- и электролюминесцентных материалов имеют комплексы металлов главных групп с лигандами оксихинолинового типа [6–8]. Среди наиболее часто используемых комплексов для получения органических электронных устройств можно выделить хелатные *трис*(8-оксихинолин)алюминий и *бис*(8-оксихинолин)цинк, способные выполнять роль эмиссионных и электрон-транспортных материалов [9–13].

Структурными аналогами оксихинолинов являются производные 4-гидроксиакридина и 1-гидроксифеназина, включающие хелатный фрагмент гидроксихинолина и π-расширенную ароматическую систему. В литературе имеется несколько работ, описывающих строение и люминесцентные свойства металлокомплексов на основе подобных лигандов [14–19]. Модификация рассмотренных выше лигандных систем путем введения в углеродный скелет дополнительных гетероатомов (О или N) приводит к классу редокс-активных феноксазинонов. К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных изучению строе-

ния и свойств комплексов металлов (как переходных, так и непереходных) на основе феноксазинонов в различных редокс-состояниях (нейтральных и ион-радикальных) [20–31]. В исследованных системах обнаружены явления обратимого переноса электрона между металлом и лигандом, а также обменные взаимодействия между парамагнитными центрами различной природы.

В последние годы значительное внимание химиков уделено замещенным трифенодиоксазинам (TPDO) [32, 33], являющихся перспективными материалами для использования в полевых транзисторах [34–36], люминесцентных материалах [37] и в качестве красителей для создания эффективных солнечных батарей [38, 39]. Подобные соединения являются структурными аналогами пентаценов, однако, в отличие от последних, содержат гетероатомы (O, N, S) в углеродном скелете, что позволяет получать лигандные системы с тонко настраиваемыми электронными и структурными свойствами [40].

Настоящая работа посвящена синтезу новых комплексов Zn(II), Cu(II), Co(II) и Ni(II) на основе пространственно-затрудненного 2,4,9,11-тетра*трет*-бутилбензо-[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазин-1-ола (LH) и исследованию физико-химических свойств полученных соединений. Лиганд LH является гетеропентаценом, содержащим O,N-оксихинолиновый фрагмент, за счет которого возможно образование хелатных металлокомплексов. Изучение подобного класса соединений позволит расширить представления о пространственном и электронном строении комплексов, содержащих хелатные гетеропентаценовые лиганды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе перхлоратные соли металлов являются коммерчески доступными. Лиганд LH получали согласно методике [33]. Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам.

Элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario El cube. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker EMX Plus. В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (g_i = 2.0037). Симуляцию спектров ЭПР проводили при помощи программного пакета Easyspin для Matlab [41]. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали лля 2×10^{-5} М растворов на спектрофотометре Agilent 8453, снабженном термостатируемой кюветой. Все спектры записывали в стандартной 1 см кварцевой кювете при комнатной температуре. Флуоресцентные измерения проводили на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Для приготовления растворов использовали дихлорметан (Acros Organics) спектральной степени чистоты. ИК-спектры снимали на спектрометре Varian Excalibur 3100 FTIR.

Синтез ZnL₂ (I). К суспензии лиганда (0.05 г, 0.095 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавляли небольшое количество Et₃N (0.1 мл). К полученной смеси добавляли 0.017 г (0.047 ммоль) Zn(ClO₄)₂ · 6H₂O. Полученную реакционную смесь нагревали на водяной бане (70°С) в течение 1 ч. Окраска реакционной смеси изменялась с красной на интенсивную сине-фиолетовую. После добавления к реакционной смеси этанола (10 мл) выпадал мелкодисперсный порошок. Осадок отфильтровывали на воздухе и промывали небольшими порциями этанола и дистиллированной воды. Выход комплекса I в виде темно-фиолетового порошка 81%.

Найдено, %:	C 73.21;	Н 7.33;	N 5.07.
Для C ₆₈ H ₈₂ N ₄ O ₆	Zn		
вычислено, %:	C 73.13;	H 7.40;	N 5.02.

Спектр ЯМР ¹Н (ТГФ-d₈; 20°С; δ, м.д.; *J*, Гц): 7.33 (д., 1Н, 2.3, Н_{арил}); 7.29 (д. 1Н, 2.3, Н_{арил}); 7.17 (с. 1Н, Н_{арил}); 6.89 (с., 1Н, Н_{арил}); 6.59 (с. 1Н, Н_{арил}); 1.34 (с., 9H, *t*-Bu); 1.40 (с., 9H, *t*-Bu); 1.49 (с., 9H, *t*-Bu); 1.46 (с., 9H, *t*-Bu).

ИК-спектр (v, см⁻¹): 637 с, 725 ср, 755 сл, 781 сл, 808 сл, 851 ср, 879 сл, 915 ср, 994 сл, 1008 сл, 1033 сл, 1081 с, 1164 с, 1193 ср, 1217 ср, 1234 ср, 1255 ср, 1281 ср, 1359 ср, 1380 ср, 1401 ср, 1445 сл, 1467 ср, 1539 с, 1557 ср, 1598 ср, 1634 сл, 2867 ср, 2904 ср, 2950 ср.

Синтез CuL₂ (II) осуществляли по аналогичной методике с использованием $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.017 г, 0.047 ммоль) в качестве источника ионов меди(II). Выход 79%.

Найдено, %:	C 74.35;	H 7.30;	N 5.11.
Для C ₆₈ H ₈₂ N ₄ O ₆	Cu		
вычислено, %:	C 73.25;	H 7.41;	N 5.03.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 638 с, 725 ср, 756 сл, 780 сл, 808 сл, 851 ср, 878 сл, 915 ср, 995 сл, 1008 сл, 1031 сл, 1081 с, 1163 с, 1193 ср, 1219 ср, 1234 ср, 1257 ср, 1280 ср, 1357 ср, 1379 ср, 1402 ср, 1444 сл, 1466 ср, 1538 с, 1559 ср, 1598 ср, 1633 сл, 2867 ср, 2906 ср, 2950 ср.

Синтез CoL₂ (III) осуществлялся по аналогичной методике с использованием Co(ClO₄)₂ · $6H_2O$ (0.017 г, 0.047 ммоль) в качестве источника ионов кобальта(II). Выход 75%.

Найдено, %:	C 73.44;	H 7.50;	N 5.10.
Для C ₆₈ H ₈₂ N ₄ O ₆	Co		
вычислено, %:	C 73.56;	H 7.44;	N 5.05.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 636 с, 724 ср, 754 сл, 780 сл, 809 сл, 851 ср, 878 сл, 916 ср, 995 сл, 1009 сл, 1031 сл, 1080 с, 1162 с, 1193 ср, 1218 ср, 1235 ср, 1258 ср, 1280 ср, 1357 ср, 1377 ср, 1403 ср, 1442 сл, 1465 ср, 1538 с, 1559 ср, 1599 ср, 1633 сл, 2866 ср, 2905 ср, 2951 ср.

Синтез NiL₂ (IV) осуществляли по аналогичной методике с использованием Ni(ClO₄)₂ · $6H_2O$ (0.017 г, 0.047 ммоль) в качестве источника ионов никеля(II). Выход 84%.

Найдено, %:	C 73.43;	H 7.51;	N 5.12.
Для C ₆₈ H ₈₂ N ₄ O ₆	Ni		
вычислено, %:	C 73.57;	H 7.45;	N 5.05.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 634 с, 723 ср, 754 сл, 780 сл, 810 сл, 851 ср, 878 сл, 912 ср, 998 сл, 1009 сл, 1034 сл, 1082 с, 1162 с, 1193 ср, 1215 ср, 1235 ср, 1259 ср, 1280 ср, 1356 ср, 1377 ср, 1402 ср, 1442 сл, 1464 ср, 1538 с, 1558 ср, 1597 ср, 1633 сл, 2867 ср, 2902 ср, 2950 ср.

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программного пакета Gaussian 16 [42] методом теории функционала плотности (**DFT**) с применением функционала B3LYP [43] и базисного набора 6-311++g(d,p) для всех атомов.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

Эффекты растворителя (CH_2Cl_2) учитывали с использованием модели СРСМ [44].

РСА аддукта II · Ру проведен при 293 К на дифрактометре Agilent SuperNova при использовании микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из Си и координатным ССDдетектором Atlas S2. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 171.41.93a [45]. Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT [46], уточнены по программе ShelXL [47].

Соединение II · Ру кристаллизуется в пространственной группе I2/a (a = 23.1152(3), b = 9.63830(10), c = 31.4930(4) Å, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta =$ $= 111.0930(10)^{\circ}, \gamma = 90^{\circ}, V = 6546.25(14) \text{ Å}^3, Z = 4,$ ρ (расч.) = 1.212 г/см³, μ = 0.903 мм⁻¹). Измерено 35698 отражений, 6819 независимых отражений $(R_{int} = 0.0238)$ использованы для решения структуры и последующего уточнения 397 параметров полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в II · Ру помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\mu_{30}} = 1.2U(C)_{_{3KB}}$ $(U(H)_{_{\rm H30}} = 1.5U(C)_{_{\rm 3KB}}$ для метильных групп). После финального уточнения $wR_2 = 0.1244$ и $S(F^2) =$ = 1.054 для всех отражений ($R_1 = 0.0402$ для всех отражений, удовлетворяющих условию $I > 2\sigma(I)$).

Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.34/-0.25 \ e/Å^{-3}$.

Структура аддукта II · Ру депонирована в Кембриджский банк структурных данных (ССDС № 2113818; ccdc.cam.ac.uk/structures/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная методика получения бис-хелатных комплексов ZnL₂ (I), CuL₂ (II), CoL₂ (III), NiL₂ (IV) с 2,4,9,11-тетра-*трет*-бутил-бензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазин-1-олом (LH) представляет собой взаимодействие перхлоратных солей соответствующих металлов с лиганлом в соотношении 1:2 в среде ТГФ. В качестве депротонирующего агента использован Et₃N. Поскольку представленный гетеропентаценовый лиганд является потенциально редокс-активным, синтез проводился с использованием вакуумной линии с целью исключения влияния кислорода воздуха на механизм и продукты реакции. Кипячение реакшионных смесей в течение часа приводит к изменению окраски растворов с красной на сине-фиолетовую. Добавление небольшого количества этанола приводит к выпадению осадка. Комплексы I-IV выделены фильтрацией на воздухе в виде темно-фиолетовых порошков с высоким выходом (~80%). Полученные соединения устойчивы к действию кислорода и влаги воздуха (схема 1).





В качестве альтернативной методики получения комплексов рассмотрен синтез с использованием ацетатов металлов с LH в соотношении 1 : 2 в среде изопропилового спирта на воздухе. Реакционную смесь кипятили на воздухе с обратным холодильником в течение 1 ч. Окраска изменялась с красной на сине-фиолетовую. Данный подход приводит к получению идентичных соединений I–IV, однако характеризуется меньшими выходами конечных продуктов (~65%). Спектр ЯМР¹Н, измененный в ТГ Φ -d₈, характеризуется одним набором сигналов координированного лиганда, что указывает на эквивалентность хелатных лигандов в полученном комплексе. Сигналы от пяти протонов при ароматических кольцах находятся в диапазоне 7.33–6.59 м.д., в то время как сигналы от протонов четырех *трет*-бутильных заместителей проявляются в характерной области 1.46–1.34 м.д.



Рис. 1. Молекулярная структура аддукта II · Ру (а); фрагмент координационного окружения иона меди(II) (б); межатомные расстояния в пентациклическом лиганде (Å) (в). Для ключевых атомов тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для ясности.

Все исследуемые комплексы показали слабую тенденцию к образованию монокристаллов. Однако при медленном упаривании раствора комплекса II в смеси толуол-пиридин (1:1) в течение 1 месяца были выделены игольчатые монокристаллы, пригодные для РСА. На рис. 1 приведена молекулярная структура аддукта II · Ру. Согласно рентгеноструктурным данным, комплекс II взаимодействует с молекулой пиридина с образованием пентакоординированного аддукта II · Ру. Координационное окружение иона меди представляет собой тригональную бипирамиду, в основании которой лежат атомы азота N двух O,N-хелатных лиганов и молекулы пиридина, в то время как в апикальных позициях находятся атомы кислорода. Для анализа координационной сферы пентакоординированных комплексов используется геометрический параметр τ_5 ; в случае идеальной квадратной пирамиды $au_5 = 0$, а в случае идеальной тригональной бипирамиды $\tau_5 = 1$ [48]. В соединении II · Ру вычисленная величина $\tau_5 = 0.71$ соответствует тетрагонально-искаженному тригонально-бипирамидальному окружению иона меди.

В кристаллической упаковке аддукта II · Ру наблюдаются межмолекулярные взаимодействия различной природы: CH···apeн (~2.8 Å) и π - π - стэкинг-взаимодействия (3.3–3.9 Å) между сопряженными системами гетеропентаценовых лигандов соседних молекул.

Длины связей Cu-O(3) 1.897 и Cu-N(1) 2.196 Å входят в диапазон, характерный для близких по структуре О.N-хелатных комплексов меди [48-51]. Расстояние между атомом меди и атомом азота (N(3)) координированной молекулы пиридина составляет 2.081 Å. Оба пентациклических лиганда имеют идентичное строение и структурные параметры. Длины связей C(1)–C(6) и C(13)–C(18) в шестичленных кольцах, содержащих трет-бутильные заместители, близки к ароматическим (1.40 Å), в то время как в центральной части пентациклического лиганда наблюдается значительное хиноидное искажение, характеризующееся чередованием длинных и коротких связей С-С (рис. 1). Расстояния C(6)-N(1) 1.396(2) и C(18)-N(2) 1.389(2) Å характерны для одинарных связей углерод-азот, в то время как C(7)-N(1) 1.316(2) и C(10)-N(2) 1.307(2) Å заметно короче, что указывает на их кратную (C=N) природу. Таким образом, на основании имеющихся структурных данных можно заключить, что в аддукте II · Ру пентациклические лиганды находятся в моноанионной диамагнитной форме.



Рис. 2. Оптимизированная геометрия комплекса II (DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)). Длины связей приведены в ангстремах. Атомы водорода и метильные заместители *трет*-бутильных групп не показаны для ясности.

Данное заключение хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Оптимизированная геометрия (DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)) аддукта II · Ру характеризуется слегка увеличенными длинами связей Cu-O и Cu-N и демонстрирует заметное тетрагонально-пирамидальное искажение координационного полиэдра. Это обусловлено тем фактом, что при оптимизации геометрии единичной молекулы не учитываются эффекты кристаллической упаковки. Отсутствие спиновой плотности (q_s) на атомах сопряженной системы лиганда подтверждает заключение о его моноанионной природе, в то время как один неспаренный электрон делокализован между ионом двухвалентной меди ($q_s^{Cu} = 0.60$) и донорными атомами N ($\Sigma q_s = 0.21$) и O ($\Sigma q_s = 0.19$).

С целью установления молекулярного и электронного строения выполнена оптимизация геометрии тетракоординированных комплексов I-IV (DFT/B3LYP/6-311++g(d,p)). Согласно расчетам, координационное окружение центрального иона металла в I-IV, составленное из атомов О и N хелатирующего лиганда, занимает промежуточное положение между плоско-квадратным и тетраэдрическим. Для количественной характеристики искажения полиэдра был использован геометрический параметр τ_4 , равный нулю в случае плоско-квадратной и единице в случае тетраэдрической геометрий [51]. В качестве примера на рис. 2 приведено строение комплекса II. Вычисленная величина τ₄ для II составила 0.35, что позволяет описать геометрию комплекса как тетраэдриче-

ски-искаженную плоско-квадратную. В табл. 1 приведены избранные длины связей металл-донорный атом для серии I-IV. Длины связей С-С и С-N в пентациклических лигандах близки к полученным ранее для аддукта II · Ру, что указывает на их моноанионную форму. На основании полученных данных, несмотря на потенциальную редокс-активность пентациклического лиганда, электронное строение всей серии тетракоординированных комплексов I-IV можно описать следующим образом: ион двухвалентного металла (M²⁺), координированный двумя O,N-хелатными моноанионными лигандами (L⁻). Спиновая плотность в комплексе II, как и в аддукте II · Ру, делокализована между атомом меди ($q_s^{Cu} = 0.58$) и донорными атомами хелатного узла ($\Sigma q_s = 0.41$).

Вследствие высокой электронной лабильности ионов кобальта(II) и никеля(II), способных существовать как в низко- (ls), так и в высокоспиновых (hs) состояниях, квантово-химически исследованы возможные изомеры комплексов III и IV на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Согласно расчетам, псевдотетраэдрическое высокоспиновое (S = 3/2) состояние комплекса III, hs-Co(II) является основным, а низкоспиновый изомер (S = 1/2), содержащий ls-Co(II), дестабилизирован относительно него на 12.5 ккал/моль. Последний характеризуется значительно искаженной (близкой к плоско-квадратной) геометрией координационного узла. Рассчитанное значение q_s на ионе кобальта в hs-Co(II) изомере комплекса III состав-

Комплекс	Связь	τ	
	М-О	M–N	4
Ι	1.943	2.082	0.76
II	1.934	2.024	0.35
ш	1.936 (hs)	2.094 (hs)	0.72
	1.883 (ls)	1.988 (ls)	0.31
IV	1.923 (hs)	2.045 (hs)	0.71
	1.875 (ls)	1.926 (ls)	0.15

Таблица 1. Избранные длины связей (Å) исследуемых комплексов I–IV согласно DFT B3LYP/6-311++g(d,p).

ляет 2.705, что несколько ниже ожидаемой для свободного иона высокоспинового кобальта(II) $(q_s^{\text{Co}} = 3)$. Данный факт обусловлен частичной делокализацией спиновой плотности между донорными атомами кислорода и азота координированных лигандов.

В случае комплекса NiL₂ (IV) предсказана потенциальная возможность конфигурационной изомерии (**КИ**), заключающейся в обратимом взаимопревращении плоско-квадратного изомера с тетраэдрическим [52, 53]. Согласно расчетам, основным состоянием соединения IV является парамагнитный псевдотетраэдрический изомер,



Рис. 3. Спектры ЭПР комплекса II в толуоле (a) и в пиридине (δ) при 330 К.

содержащий ион двухвалентного никеля в высокоспиновом состоянии (S = 1). С другой стороны, диамагнитный плоскоквадратный изомер (S = 0) дестабилизирован относительно основного состояния всего на 3 ккал/моль, что указывает на высокую вероятность реализации КИ. Анализ распределения спиновой плотности в высокоспиновом изомере показал слегка заниженное значение ($q_s^{\rm Ni} = 1.618$) на ионе металла (hs-Ni(II)), что, как и в соединении III, обусловлено ее частичной делокализацией в хелатных фрагментах.

Для соединения II (S = 1/2) зарегистрирован изотропный спектр ЭПР (рис. 3а) в растворе толуола при 330 К, демонстрирующий анизотропно уширенный квартет, обусловленный сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с магнитными изотопами меди ($^{63, 65}$ Cu, I = 3/2). Данная форма спектра является характерной для подобного типа тетракоординированных комплексов меди(II) [49, 50, 54]. Необходимо отметить, что наиболее интенсивная и высокопольная компонента спектра демонстрирует сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную СТВ неспаренного электрона с двумя эквивалентными магнитными ядрами атома азота (14 N, I = 1) координированных хелатных лигандов. Экспериментально определенные величины констант СТВ и g-фактора составляют: $a_i(^{63, 65}Cu) = 66.5 \Im, a_i(^{14}N) = 10 \Im$ и $g_i = 2.14$.

Замена растворителя на пиридин приводит к значительным изменениям в спектре ЭПР комплекса II (рис. 36), обусловленным дополнительной координацией молекулы пиридина с образованием аддукта II · Ру. При этом происходит значительное изменение геометрии координационного полиэдра с искаженной плоско-квадратной на тригонально-пирамидальную. Величина константы СТВ с ^{63, 65}Си составила 140 Э ($g_i = 2.24$). На основании имеющихся данных можно заключить, что координация молекулы пиридина сопровождается изменением электронной структуры центрального



Рис. 4. Электронные спектры поглощения LH и I–IV в дихлорметане при T = 293 К ($c = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, 1 = 1 см).

иона меди, что находит отражение в значительном изменении формы и параметров спектра ЭПР.

С целью изучения влияния природы металла на спектральные свойства координационных соединений I–IV проведено сравнительное исследование оптических и фотолюминесцентных свойств в растворе дихлорметана при комнатной температуре. На рис. 4 приведены ЭСП растворов лиганда LH и полученных на его основе комплексов I–IV. Экспериментальные данные систематизированы в табл. 2.

В спектральном диапазоне 400–1000 нм ЭСП лиганда LH характеризуется интенсивной структурированной полосой поглощения с двумя максимумами при 496 и 529 нм и молярными коэффициентами экстинкции – 49900 и 59700 М⁻¹ см⁻¹ соответственно (табл. 2, рис. 4.). Для установления природы наблюдаемых электронных переходов выполнены TD-DFT (Time Dependent DFT) расчеты теоретических ЭСП, которые показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Вычисленные интенсивные полосы в области 490–530 нм отвечают π – π -переходам между ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь). НСМО в основном локализована на центральном *пара*-хиноновом фрагменте гетеропентацена, в то время как ВЗМО на ароматических кольцах аминофенолятных частей лиганда (рис. 5).

В отличие от лиганда LH, для комплексов I–IV в том же спектральном диапазоне, наряду с полосой при 530-550 нм ($\epsilon = 64200 - 85800 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). наблюдается новая полоса поглощения с максимумами в районе 625-800 нм ($\epsilon = 11000-26900 \text{ M}^{-1}$ см⁻¹) (табл. 2, рис. 4). Комплексообразование приводит к значительному батохромному смещению максимумов полос длинноволнового поглошения координационных соединений I-IV относительно лиганда на 96-271 нм, что визуально проявляется в углублении окраски растворов комплексов в сравнении с лигандом от оранжевой до темно-фиолетовой. Согласно результатам TD-DFT расчетов, полоса поглощения в спектрах соединений I-IV в области 530-550 нм имеет ту же природу, что и наблюдаемая в свободном лиганде LH, в то время как новая полоса в диапазо-

Соединение	Поглощение λ_{max} , нм (ϵ , 10 ³ M ⁻¹ см ⁻¹)
LH	254 (41.9), 286 (18.1), 496 (49.9), 529 (59.7)
Ι	249 (71.0), 309 (19.2), 545 (85.8), 625 пл (21.6)
II	249 (96.3), 309 (29.2), 550 (82.5), 630 пл (26.9)
III	250 (80.8), 305 пл (23.7), 530 (64.2), 700 пл (21.6)
IV	250 (89.3), 287 пл (30.6), 536 (70.6), 800 пл (11.0)

Таблица 2. Спектральные данные для LH и комплексов I–IV в дихлорметане при 293 К



Рис. 5. Формы граничных орбиталей LH и комплекса I, участвующих в переходах при 500-530 и 625 нм соответственно.

не 625–800 нм обусловлена переносом заряда с O,N-хелатных металлоциклов молекулы (B3MO) на центральные *пара*-хиноновые (HCMO) фрагменты лигандов. На рис. 5 приведена форма граничных орбиталей LH и комплекса I, участвующих в обсуждаемых переходах.

Анализ спектральных характеристик исследуемых соединений показывает, что комплексы цинка и меди обладают практически одинаковыми оптическими свойствами, что подтверждается близкими по форме, положению и интенсивности полосами поглощения (табл. 2, рис. 4). Батохромное смещение максимумов полос длинноволнового поглощения комплексов I и II по сравнению с лигандом LH составляет 96 и 101 нм соответственно. В то же время комплексы кобальта III и никеля IV демонстрируют значительное смещение поглощения ($\Delta\lambda = 75-175$ нм) в ближнюю ИК-область спектра в сравнении с аналогичными по составу комплексами меди и цинка. Из литературных данных известно, что близкие к использованному в работе по структуре гетеропентаценовые лиганды демонстрируют интенсивную флуоресценцию и характеризуются высокой фотостабильностью [33]. В то же время исследование фотофизических свойств LH и комплексов I–IV на его основе показало, что как лиганд, так полученные на его основе комплексы не проявляют достаточно заметных фотолюминесцентных свойств в растворах при комнатной температуре.

Таким образом, синтезирована серия *бис*-хелатных комплексов цинка, меди, кобальта и никеля с 2,4,9,11-тетра-*тере*-бутилбензо[5,6][1,4]оксазино[2,3-b]феноксазин-1-олом. Геометрические и электронные характеристики полученных соединений исследованы методом теории функционала плотности. Тетракоординированные комплексы характеризуются искаженной геометрией координационного полиэдра, промежуточной между псевдотетраэдрической и плоско-квадратной. Молекулярное строение пентакоординированного аддукта комплекса меди с пиридином установлено методом PCA. Анализ структурных параметров указывает на диамагнитную моноанионную форму гетеропентаценового лиганда во всех полученных соединениях. Изучены оптические свойства лиганда и синтезированных комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen C.H., Shi J. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 171. P. 161.
- Mitschke U., Bauerle P. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1471.
- 3. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications. Buckley A. Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, PA, 2013.
- 4. OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes / Eds Gaspar D.J., Polikarpov E. Boca Raton (FL, USA): Taylor & Francis Group, 2015.
- Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 1048.
- Tsuboi T., Nakai Y., Torii Y. // Centr. Eur. J. Phys. 2012. V. 10. P. 524.
- Shen L., Li F.Y., Sha Y.W. et al. // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 3961.
- Monzon L.M.A., Burke F., Coey J.M.D. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 9182.
- Hamada Y., Sano T., Fujita M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 2. 1993. V. 32. P. L514.
- Sapochk L.S., Benincasa F.E., Schofield R.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6119.
- 11. Dumur F. // Synth. Met. 2014. V. 195. P. 241.
- 12. *Hopkins T.A., Meerholz K., Shaheen S. et al.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 344.
- 13. *Mishra A., Nayak P.K., Periasamy N. //* Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 6265.
- 14. *Mastropietro T.F., Szerb E.I., Deda M.L. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 2188.
- 15. Balashova T.V., Polyakova S.K., Arsenyev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 1441.
- Balashova T.V., Arsenyev M.V., Polyakova S.K. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1229. P. 129798.
- 17. Miozzo L., Papagni A., Casalbore-Miceli G., Del Buttero P. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 5124.
- Aiello I., Aiello D., Ghedini M. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 3351.
- 19. Ukwitegetse N., Femia D., Sylvinson Muthiah Ravinson D. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 866.

- Stegmann H.B., Scheffler K. // Chem. Ber. 1968. V. 101. P. 262.
- 21. Whalen A.M., Bhattacharya S., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 347.
- 22. Speier G., Whalen A.M., Csihony J., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1355.
- 23. Ivakhnenko E.P., Starikov A.G., Minkin V.I. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 7022.
- 24. Антипин М.Ю., Ивахненко Е.П., Кощиенко Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 8. С. 1744 (Antipin M.Yu., Ivakhnenko E.P., Koshchienko Yu.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. Р. 1744).
- 25. Romanenko G.V., Ivakhnenko E.P., Minkin V.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 418. P. 66.
- 26. Ivakhnenko E.P., Starikov A.G., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 410. P. 144.
- 27. Ranis L.G., Werellapatha K., Pietrini N.J. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 10203.
- Ивахненко Е.П., Кощиенко Ю.В., Князев П.А. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 4. С. 221 (Ivakhnenko E.P., Koshchienko Yu.V., Knyazev P.A. et al // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 509). https://doi.org/10.1134/S1070328416040011
- 29. Ivakhnenko E.P., Romanenko G.V., Simakov V.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 458. P. 116.
- Galley S.S., Pattenaude S.A., Gaggioli C.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 2356.
- Чегерев М.Г., Арсеньева К.В., Черкасов А.В., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 11. С. 672 (Chegerev M.G., Arsenyeva K.V., Cherkasov A.V. Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. Р. 746). https://doi.org/10.1134/S1070328420110019
- 32. Seidel P. // Chem. Ber. 1890. V. 23. P. 182.
- Ivakhnenko E.P., Romanenko G.V., Makarova N.I. et al. // Dyes Pigments. 2020. V. 176. P. 108174.
- Chong-an D., Li J., Yu G. et al. // Org. Lett. 2008. V. 10. P. 3025.
- 35. *Nicolas Y., Castet F., Devynck M. et al.* // Org. Electron. 2012. V. 13. P. 1392.
- Gruntz G., Lee H., Hirsch L. et al. // Adv. Electron. Mater. 2015. P. 1500072.
- 37. *Tanaka T, Ashida T, Matsumoto S.* // Chem. Lett. 2011. V. 40. P. 573.
- Allama N.Y., Lepeltier F., Massin M. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 3678.
- 39. Gong X., Han P., Wen H. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2017. P. 3689.
- 40. Miao Q. // Synlett. 2012. V. 23. P. 326.
- 41. *Stoll S., Schweiger A.J.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. P. 42.
- 42. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2019.
- 43. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
- 44. Barone V, Cossi M. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 1995.
- CrysAlisPro. Version 171.41.93a. Rigaku Oxford Diffraction. 2015. https://www.rigaku.com/products/crystallography/crysalis
- 46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.

- 47. Sheldrick, G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 48. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. P. 1349.
- 49. *Lada Z.G., Sanakis Y., Raptopoulou C.P. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 8458.
- 50. Ivakhnenko E.P., Knyazev P.A., Vitkovskaya Y.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. P. 2055.
- 51. Yang L., Powell D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. Is. 9. P. 955.
- 52. Ernst R.E., O'Connor M.J., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 6104.
- 53. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. P. 1.
- 54. Antholine W.E., Bennett B., Hanson G.R. // Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance / Ed. Misra S.K. Wiley-VCH Verlag, 2011. P. 647.

УДК 546.46,546.41

СЛОИСТЫЕ *транс*-1,4-ЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОКСИЛАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. П. А. Демаков¹, В. П. Федин^{1, *}

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

*e-mail: cluster@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 12.11.2021 г. После доработки 29.11.2021 г. Принята к публикации 30.11.2021 г.

Реакцией нитрата магния с *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислотой (H₂Chdc) в растворителях N,N-диметилформамиде (DMF) и N-метилпирролидоне (NMP) получены новые координационные полимеры [Mg₃(DMF)₄(Chdc)₃] (I), [Mg₃(DMF)₂(NMP)₂(Chdc)₃] (II) и [Mg₃(NMP)₄(Chdc)₃] (III). Из ацетата кальция и H₂Chdc в NMP получен координационный полимер [Ca₃(NMP)₄(Chdc)₃] (IV). Реакцией нитрата кадмия с H₂Chdc и уротропином (Ur) в DMF получен координационный полимер [Cd(Ur)(DMF)(Chdc)] (V). Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов (CIF files CCDC № 2120662 (I), 2120666 (II), 2120664 (III), 2120663 (IV), 2120665 (V)). Координационные полимеры шелочноземельных металлов I–IV построены на основе трехъядерных карбоксилатных блоков {M₃(OOC)₆}, связанных мостиковыми дикарбоксилатными линкерами в слои тригональной геометрии. Соединение кадмия V построено на основе одноядерных фрагментов {Cd(N_{Ur})₂(DMF)(OOC)₂}, связанных мостиковыми *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами и молекулами уротропина также в полимерные слои. Соединения I–III охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализов.

Ключевые слова: щелочноземельные металлы, кадмий, координационные полимеры, металл-органические каркасы, синтез, алифатические лиганды, слоистые соединения, рентгеноструктурный анализ, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132344X22050048

Металл-органические координационные полимеры (**МОКП**) активно исследуются в последние два десятилетия как перспективные сорбенты, катализаторы, люминофоры, сенсоры. Значительная часть МОКП построена на основе полиядерных фрагментов или кластеров, использование которых позволяет задавать топологию, связность и необходимые физико-химические свойства координационной решетки [1–7], в то время как варьирование длины и природы мостикового лиганда открывает возможность управления пористостью и сорбционными свойствами полимера [8–13].

Синтез и исследование низкоразмерных координационных полимеров представляют большой интерес для получения функциональных пленок, мембран и каталитически активных материалов [14–18]. Использование топологически "плоских" металлоцентров, в том числе и полиядерных, является методом направленной генерации двумерных структур. Большой интерес для синтеза МОКП представляют катионы легких металлов (Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Sc³⁺). Низкая атомная масса металлоцентра позволяет максимизировать удельные физикохимические характеристики [19–26]. Соли легких щелочноземельных металлов легкодоступны и дешевы, а МОКП на их основе получено сравнительно немного. С другой стороны, Cd²⁺, несмотря на свою высокую токсичность, широко используется в химии МОКП благодаря интересным оптическим и люминесцентным свойствам его координационных соединений [27–32].

В настоящей работе проведены синтез, установление кристаллической структуры и физикохимическая характеризация пяти новых слоистых *mpaнc*-1,4-циклогександикарбосилатов двухвалентных щелочноземельных металлов и кадмия – $[Mg_3(DMF)_4(Chdc)_3]$ (I), $[Mg_3(DMF)_2(NMP)_2(Chdc)_3]$ (II), $[Mg_3(NMP)_4(Chdc)_3]$ (III), $[Ca_3(NMP)_4(Chdc)_3]$ (IV) и [Cd(Ur)(DMF)(Chdc)] (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные вещества использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали N,N-диметилформамид (DMF) квалификации "х. ч.", N-метилпирролидон (NMP) квалификации "ч. д. а." и смесь DMF с NMP соответственно.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см⁻¹ регистрировали в таблетках с КВг на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Термогравиметрический анализ (**TГА**) проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов в атмосфере Не со скоростью 10 град мин⁻¹. Элементный анализ выполнен на CHNSанализаторе varioMICROcube.

Синтез [Mg₃(DMF)₄(Chdc)₃] (I). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 375 мг (1.45 ммоль) гексагидрата нитрата магния, 250 мг (1.45 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 12.5 мл N.N-диметилформамида. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 5 мин и нагревали при 120°C в течение 24 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали DMF (2 × 10 мл), затем ацетоном (5 мл) и сушили на воздухе. Строение продукта установлено методом РСА. Выход 147 мг (35%). ИК-спектр (КВг: v. см⁻¹): 3440 ш.сл v(O-H), 2916 ср v(Csp³-H), 2854 ср $v(Csp^3-H)$, 1660 c v(C=O), 1616 c v(C=O), 1570 cp v_{as}(COO), 1417 с v_s(COO). ТGА: потеря массы в интервале ~240-280°C $\Delta m = 33\%$ (расчет на 4DMF).

Найдено, %:	C 49.4;	Н 6.7;	N 6.4.
Для C ₃₆ H ₅₄ O ₁₆ M	g ₃		
вычислено, %:	C 49.4;	Н 6.7;	N 6.4.

Синтез $[Mg_3(DMF)_2(NMP)_2(Chdc)_3]$ (II). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 375 мг (1.45 ммоль) гексагидрата нитрата магния, 250 мг (1.45 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 6.25 мл N-метилпирролидона (NMP) и 6.25 мл N,N-диметилформамида. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 5 мин и нагревали при 120°C в течение 24 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали На бумажном пористом фильтре, промывали DMF (2 × 10 мл), затем ацетоном (5 мл) и сушили на воздухе. Строение продукта установлено методом PCA. Выход 148 мг (33%).

ИК-спектр (КВг; v, см⁻¹): 3430 ш.о.сл v(O–H), 2940, 2913 ср v(Csp³–H), 2853 ср v(Csp³–H), 1661 с v(C=O), 1614 с v(C=O), 1563 ср v_{as}(COO), 1416 с v_s(COO). TGA: потеря массы при ~220°C $\Delta m = 16\%$ (расчет на 2DMF); в интервале $280-380^{\circ}$ С $\Delta m = 21\%$ (расчет на 2NMP).

Найдено, %:	C 51.3;	Н 6.2;	N 6.1.
Для C ₄₀ H ₅₈ O ₁₆ Mg ₃			
вычислено, %:	C 51.8;	Н 6.7;	N 6.0.

Синтез [Mg₃(NMP)₄(Chdc)₃] (III). В стеклянной банке с завинчиваюшейся крышкой смешивали 100 мг (0.39 ммоль) гексагидрата нитрата магния. 67 мг (0.39 ммоль) *транс*-1.4-шиклогександикарбоновой кислоты и 5.00 мл NMP. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин и нагревали при 120°С в течение 48 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали NMP (2 × 10 мл), затем ацетоном (5 мл) и сушили на воздухе. Строение продукта установлено методом РСА. Выход 102 мг (27%). ИК-спектр (КВг; v, см⁻¹): 3420 ш.сл v(О–Н), 2941, 2910 c v(Csp³-H), 2853 cp v(Csp³-H), 1665 cp v(C=O), 1562 cp $v_{as}(COO)$, 1412 c $v_{s}(COO)$. TGA: потеря массы при ~190°С $\Delta m = 21\%$ (расчет на 2NMP); в интервале $200-350^{\circ}C \Delta m = 20\%$ (расчет на 2NMP).

Найдено, %:	C 54.8;	Н 6.9;	N 5.9.
Для C ₄₄ H ₆₂ O ₁₆ Mg ₃			
вычислено, %:	C 53.9;	H 6.8;	N 5.7.

Синтез [Ca₃(NMP)₄(Chdc)₃] (IV). В стеклянной ампуле смешивали 16.0 мг (0.101 ммоль) ацетата кальция, 17.0 мг (0.099 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 1.00 мл N-метилпирролидона. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин, ампулу запаивали и нагревали при 130°С в течение 24 ч. Полученные крупные кристаллы отбирали для PCA. Строение и состав продукта установили методом PCA.

Синтез [Cd(Ur)(DMF)(Chdc)] (V). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 30.0 мг (0.097 ммоль) тетрагидрата нитрата кадмия, 17.0 мг (0.099 ммоль) *тетрагидрата* нитрата кадмия, 17.0 мг (0.099 ммоль) *тетрагидрата* нитрата кадмия, 17.0 мг (0.099 ммоль) *тетрагидрата* и итрата кадмия, 17.0 мг (0.216 ммоль) 30.0 мг (0.214 ммоль) уротропина, 1.00 мл N,N-диметилформамида и 20.0 мкл (0.216 ммоль) 65%-ного водного раствора HClO₄. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 5 мин и нагревали при 90°С в течение 48 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали DMF (3×2 мл) и сущили на воздухе. Строение и состава продукта установили методом PCA. Выход 6.7 мг (14%).

ИК-спектр (КВг; v, см⁻¹): 3394 ш.с v(O–H), 2990 сл v(Csp²–H), 2934, 2917 с v(Csp³–H), 2853 ср

271

 $v(Csp^3-H)$, 1650 c v(C=O), 1556 c $v_{as}(COO)$, 1412 c $v_s(COO)$.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов соединений I-IV получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) =$ = 0.71073 Å, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [33]. Дифракционные данные для монокристаллов соединения V накоплены на станции "Белок" Курчатовского источника синхротронного излучения (детектор Rayonix SX165; $\lambda = 0.79272$ Å). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программного пакета XDS [34]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [35] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [36]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CIF files CCDC № 2120662 (I), 2120666 (II), 2120664 (III), 2120663 (IV), 2120665 (V); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk), а также могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения магния I–III получены в сходных сольвотермальных условиях реакцией между гексагидратом нитрата магния и *mpaнc*-1,4-циклогександикарбоновой кислотой (H₂Chdc) при 120°С. Соединения I и II изоструктурны друг другу и кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ и Z = 2. Неожиданно полученное в NMP соединение III не является изоструктурным его аналогам I и II, полученным в присутствии DMF, и кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой *Pbca* и Z = 4.

Независимая часть структур I—III включает по два атома магния. Ион Mg(1) занимает частное положение и находится в близком к правильному октаэдрическом окружении, состоящем из двух атомов О координированных молекул амидных растворителей, двух атомов О от двух мостиковых карбоксильных групп и двух атомов О хелатирующей карбоксильной группы. Длины связей Mg(1)–O_{амил}

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

лежат в интервале 2.0344(12)...2.1332(11) Å. Длины связей Mg(1)-O_{COO} составляют от 2.0141(11) до 2.182(3) Å. Ион Mg(2) находится в общем положении и принимает правильное октаэдрическое окружение шестью атомами О от шести карбоксильных групп с длинами связей $Mg(2)-O_{CQO}$, лежащими в интервале 2.0256(19)-2.1272(10) Å. Два иона Mg(1) и один ион Mg(2) объединены в трехъядерные карбоксилатные блоки {Mg₃(O)₄- $(\kappa^{1},\kappa^{1}-OOCR)_{4}(\kappa^{1},\kappa^{2}-OOCR)_{2}$ (рис. 1а–1в), весьма распространенные для Mg²⁺ и ряда двухвалентных катионов переходных металлов, таких как Zn²⁺, Co²⁺ и Mn²⁺ [37–42]. Блоки соединены мостиковыми *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами в тригональные слои (рис. 2а, 2б) с однослойной (АА) упаковкой в случаях I, II и двухслойной (ABAB) упаковкой в случае III. Кристаллическая структура соединений I-III является плотноупакованной и не содержит пустот.

Соединение IV получено реакцией между ацетатом кальция и H_2 Chdc в NMP при 130°C. Оно не изоструктурно магниевым І-ІІІ и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$ и Z = 4. Независимая часть включает три атома кальция. Координационная геометрия Ca(1) и Ca(3) принимает вид одношапочного октаэдра с КЧ 7 за счет смены типа координации еще одной карбоксильной группы с κ^1, κ^1 на κ^1, κ^2 . Длины связей Ca(1/3)-O_{амил} лежат в интервале 2.287(2)-2.363(3) Å. Длины связей Ca(1/3)-О_{соо} составляют от 2.308(2) до 2.509(2) Å. Ион Са(2) принимает октаэдрическое окружение с длинами связей Ca(2)-O_{COO}, лежащими в интервале 2.284(2)-2.348(2) Å. Увеличение КЧ терминальных Ca²⁺ с 6 до 7 приводит, таким образом, к трехъядерным блокам {Ca₃(O)₄(κ^1,κ^1 -OOCR)₂(κ^1,κ^2 -OOCR)₄} (рис. 1г). Несмотря на различие в типе координации, блоки сохраняют связность 6 и формируют аналогичные тригональные слои, включающие мостиковые *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами (рис. 2в). Слои имеют упаковку АВАВ. Кристаллическая структура IV также является плотной и не содержит пустот.

Соединения I–III являются первыми известными примерами *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов магния. В литературе ранее был описан один *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат кальция [Ca(H₂O)₂(Chdc)] \cdot H₂O [43], имеющий трехмерную структуру, построенную на основе полимерных металл-карбоксилатных цепочек, и полученный в водной среде. По всей видимости, химическая природа амидного растворителя (DMF или NMP) является определяющим фактором в образовании новых координационных полимеров щелочноземельных металлов I–IV.

Соединение V получено реакцией между тетрагидратом нитрата кадмия, H₂Chdc и уротропи-

ДЕМАКОВ, ФЕДИН

Параметр	Значение				
Параметр	Ι	II	III	IV	V
Брутто-формула	$C_{36}H_{58}N_4O_{16}Mg_3$	$C_{40}H_{62}N_4O_{16}Mg_3$	$C_{44}H_{66}N_4O_{16}Mg_3$	C44H66N4O16Ca3	$C_{17}H_{29}N_5O_5Cd$
М	875.79	927.86	979.93	1027.24	495.85
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_{1}/n$	Pbca	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/n$
a, Å	14.1965(12)	14.3851(12)	9.7689(4)	27.4596(10)	11.464(2)
b, Å	9.8578(8)	9.7670(6)	17.7212(7)	10.4047(3)	9.728(2)
<i>c</i> , Å	16.8763(14)	17.1475(13)	27.0559(13)	17.7601(6)	17.056(3)
α, град	90	90	90	90	90
β, град	111.143(10)	112.257(9)	90	104.697(4)	92.82(3)
ү, град	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2202.8(3)	2229.7(3)	4683.8(3)	4908.2(3)	1899.8 (6)
Ζ	2	2	4	4	4
ρ(выч.), гсм ⁻³	1.320	1.382	1.390	1.390	1.734
μ, мм ⁻¹	0.14	0.14	0.14	0.41	1.57
<i>F</i> (000)	932	988	2088	2184	1016
Размер кристалла, мм	$0.30 \times 0.07 \times 0.07$	$0.30 \times 0.13 \times 0.04$	$0.52 \times 0.49 \times 0.05$	$0.26 \times 0.25 \times 0.08$	$0.24 \times 0.24 \times 0.04$
Область сканирования по θ, град	3.31-25.35	3.31-25.35	3.45-29.46	3.45-25.35	2.3-28.5
Диапазон	$-17 \le h \le 17,$	$-14 \le h \le 17,$	$-13 \le h \le 8,$	$-32 \le h \le 33,$	$-13 \le h \le 3,$
индексов hkl	$-8 \le k \le 11,$ $-20 \le l \le 16$	$-11 \le k \le 11,$ $-20 \le l \le 17$	$-24 \le k \le 15,$ $-21 \le l \le 33$	$-10 \le k \le 12,$ $-21 \le l \le 21$	$-11 \le k \le 11,$ $-20 \le l \le 20$
Измерено отражений/ независимых (<i>R_{int}</i>)	10 118/4000 (0.0366)	10238/4058 (0.0291)	16873/5627 (0.0230)	24 119/8956 (0.0327)	12057/3459 (0.0621)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3177	3283	4618	7932	3023
GOOF	1.122	1.019	1.031	1.230	1.038
<i>R</i> -факторы (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	$R_1 = 0.0700$, $wR_1 = 0.154$	$R_1 = 0.0595,$ $wR_1 = 0.1428$	$R_1 = 0.0414,$ $wR_1 = 0.0934$	$R_1 = 0.0600,$ $wR_1 = 0.1195$	$R_1 = 0.0321,$ $wR_1 = 0.0725$
<i>R</i> -факторы (по всем	$R_2 = 0.0883$,	$R_2 = 0.0786$,	$R_2 = 0.0556$,	$R_2 = 0.0694$,	$R_2 = 0.0382$,
отражениям)	$wR_2 = 0.1610$	$wR_2 = 0.1560$	$wR_2 = 0.0986$	$wR_2 = 0.1223$	$wR_2 = 0.0750$
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	0.69/-0.52	0.86/-0.88	0.43/-0.39	0.61/-0.56	0.57/-0.68

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали рентгеноструктурного эксперимента структур I–V

ном Ur в среде DMF при 90°С. Для полного растворения реагентов производили добавление сильной хлорной кислоты $HClO_4$ в эквимолярном отношении к основанию Ur. Соединение V кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ и Z = 4. Независимая часть включает один атом кадмия. Его координационное окружение состоит из двух атомов азота от двух бидентатно-мостиковых молекул уротропина, одного атома кислорода координированного растворителя DMF и четырех атомов O от двух бидентатно-хелатирующих карбоксильных групп. Длины связей Cd–N составляют 2.342(2) и 2.487(2) Å. Длина связи Cd–O_{DMF} равна

2.406(2) Å. Длины связей Cd $-O_{COO}$ лежат в интервале 2.3190(18)-2.4857(19) Å. Координационное число Cd(II), таким образом, равно 7. Металлоцентры (узлы), показанные на рис. За, являются четырехсвязными и соединены *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами вдоль кристаллографической оси *с* в зигзагообразные цепочки. Цепочки соединены мостиковыми лигандами Ur вдоль оси *b* с образованием двумерных координационных слоев (рис. 36). Двуслойная (ABAB) упаковка слоев в трехмерной кристаллической структуре V также является плотной и не содержит пустот.

Три *транс*-1,4-циклогександикарбоксилата кадмия, полученные без использования дополнитель-



Рис. 1. Трехъядерные карбоксилатные блоки {M₃(амид)₄(OOCR)₆} в структурах I (а), II (б), III (в) и IV (г). Вторые позиции разупорядоченных молекул DMF и NMP изображены полупрозрачными. (На рис. 1–3 атомы М – зеленый, N – синий, О – красный; атомы водорода не показаны.)

273



Рис. 2. Координационные слои $\{M_3(aмид)_4(Chdc)_3\}$ в структурах I (а), III (б) и IV (в). Показана только одна из возможных позиций DMF и NMP.



Рис. 3. Фрагмент {Cd(DMF)(Ur)₂(OOCR)₂} в V и его связывание с соседними атомами Cd(II) (a). Координационный слой в V, вид вдоль оси a (б).

ных N-донорных лигандов, были известны ранее. Цепочечное соединение $[Cd(H_2O)_2(C_8H_{10}O_4)]$, построенное на основе одноядерных фрагментов, было получено в водной среде [38] с использованием пиперидина как модулятора основности среды. Трехмерный МОКП [Cd(H_2O)(Chdc)] $\cdot 0.5CH_3CN$, построенный на основе полимерных металлкарбоксилатных цепочек, был получен нами ранее в смеси воды и ацетонитрила с использованием 1,4диазабицикло[2.2.2]октана (Dabco) как модулятора основности [44]. В DMF без использования модуляторов был получен трехмерный каркас $[Cd_2(DMF)(Chdc)_2]$, также построенный на основе полимерных карбоксилатных цепочек [45]. По всей видимости, уротропин в среде DMF является достаточно сильным лигандом для образования координационных решеток с его участием, в отличие от рассмотренных выше случаев пиперидина в воде и Dabco в водно-ацетонитрильных смесях. Подобные примеры проявления двойственной природы уротропина (основание—лиганд) в синтезе МОКП были опубликованы ранее [40, 44, 46—48].

Термическая стабильность соединений магния I—III охарактеризована методом ТГА (рис. 4). Соединение $[Mg_3(DMF)_4(Chdc)_3]$ (I) теряет координированный растворитель при 240—280°С. Масса твердого остатка при 600°С составляет 21% и соответствует оксиду магния (теор. 17%) с примесью углерода, возникающей, по всей видимости, из-за неполного улетучивания органических линкеров. Соединение $[Mg_3(DMF)_2(NMP)_2(Chdc)_3]$ (II) сту-



Рис. 4. Графики ТГА для соединений I-III.

пенчато теряет координированный растворитель при 220°C (DMF) и в интервале 280-380°C (NMP). Масса твердого остатка при 600°С составляет 20% и соответствует оксиду магния (теор. 13%) с продуктами термического разложения органических лигандов. Соединение [Mg₃(NMP)₄-(Chdc)₃] (III) ступенчато теряет координированный растворитель при 190°С (2NMP) и в интервале 200-350°С (2NMP). Масса твердого остатка при 600°C составляет 17% и также соответствует оксиду магния (теор. 12%) с продуктами термического разложения органических лигандов. Снижение термической стабильности в ряду I > II > III, находящееся в необычной обратной зависимости растворителя температуры кипения OT $(T_{\text{KMI}}(\text{DMF}) = 153^{\circ}\text{C} < T_{\text{KMI}}(\text{NMP}) = 202^{\circ}\text{C}), \text{ Bepo$ ятно, связано с увеличением молекулярного размера растворителя, приводящим к "разрыхлению" кристаллической структуры координационных полимеров, выражаемому рядом V/Z: 1101.4 Å^3 (I) < 1114.9 Å^3 (II) < 1171.0 Å^3 (III).

Таким образом, в работе получены и структурно охарактеризованы пять новых слоистых металл-органических координационных полимеров — *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов двухвалентных металлов. Соединения магния I-III и кальция IV построены на основе карбоксилатных трехъядерных блоков $\{M_3(OOCR)_6\}$, которые формируют шестисвязанные координационные слои тригональной геометрии. Соединение кадмия V построено на основе одноядерных фрагментов {Cd(N_{Ur})₂-(DMF)(OOCR)₂}, однако также является слоистым за счет мостиковой координации дитопных уротропина и Chdc²⁻. Соединения I-III охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

анализов. По данным ТГА получен необычный ряд термической стабильности структурно близких МОКП магния $[Mg_3(DMF)_4(Chdc)_3] >$ > $[Mg_3-(DMF)_2(NMP)_2(Chdc)_3] > [Mg_3(NMP)_4 (Chdc)_3], находящейся в обратной зависимости$ от температуры кипения координированногорастворителя. Подобный эффект отнесен к увеличению молекулярного размера растворителя,приводящему к "разрыхлению" упаковки координационных решеток в кристалле.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ha J., Lee J.H., Moon H.R.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 12.
- Sapianik A.A., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 443. https://doi.org/10.1134/S1070328420060093
- Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1264.
- Ji Q.-S., Wen W.-F., Liu S.Z. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 519. P. 120278.
- 5. *Lyszczek R., Rusinek I., Ostasz A. et al.* // Materials. 2021. V. 14. 4871.
- Grebenyuk D., Zobel M., Polentarutti M. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8049.
- Kalmutzki M.J., Hanikel N., Yaghi O.M. // Sci. Adv. 2018. V. 4. 9180.
- Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5074.
- 9. Demakov P.A., Volynkin S.S., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. 2020. V. 25. 4396.
- Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
- 11. Yuan R., Chen H., Zhu Q.-Q. et al. // J. Solid. State Chem. 2021. V. 297. 122036.
- Jiang H., Alezi D., Eddaoudi M. // Nat. Rev. Mater. 2021. V. 6. P. 466.
- He T., Kong X.-J., Li J.-R. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. P. 3083.
- 14. *Tan Y.C., Zeng H.C.* // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3138.
- 15. Koshevoi E.I., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 431.
- Warfsmann J., Tokay B., Champness N.R. // CrystEng-Comm. 2020. V. 22. P. 1009.
- Demakov P.A., Yudina Y.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 403.
- Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Matyukhina A.K. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1209.

- 19. Marakulin A.V., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 360.
- 20. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 6295.
- 21. Xian S., Lin Y., Wang H. et al. // Small. 2021. V. 17. P. 2005165.
- 22. *Rambabu D., Lakraychi A.E., Wang J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 11641.
- Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 409. https://doi.org/10.1134/S1070328421060099
- 24. Steinke F., Javed A., Wöhlbrandt S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13572.
- 25. Barsukova M.O., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2996.
- Wang T., Chang M., Yan T. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 5976.
- 27. *Guo X.-Z., Chen S.-S., Li W.-D. et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 11540.
- Marchenko R.D., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2020. V. 177. 114330.
- 29. Zhang L.-Y., Lu L.-P., Zhu M.-L. // J. Chem. Cryst. 2020. V. 50. P. 122.
- Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 857.
- Zhang Y.-N., Chen J.-L., Su C.-Y. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 302. P. 122407.
- 32. Smirnova K.S., Sukhikh T.S., Adonin S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 718.
- 33. CrysAlisPro Software system. Version 1.171.40.84a. 2020.

- 34. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
- 35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Williams C.A., Blake A.J., Hubberstey P. et al. // Chem. Commun. 2005. V. 43. P. 5435.
- 38. *Thirumurugan A., Avinash M.B., Rao C.N.R.* // Dalton Trans. 2006. V. 1. P. 221.
- Wang L., Wang L., Song T. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 208.
- 40. Demakov P.A., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 490. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2098-3
- Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 793.
- 42. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. 2021. V. 26. 1269.
- Wang X., San L.K., Nguyen H. et al. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. P. 826.
- 44. Demakov P.A., Bogomyakov A.S., Urlukov A.S. et al. // Materials. 2020. V. 13. 486.
- 45. *Yoon M., Sun H.J., Lee D.H. et al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. P. 3111.
- 46. Sapchenko S.A., Saparbaev E.S., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 549. https://doi.org/10.1134/S1070328413080071
- 47. Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P. // Polyhedron. 2013. V. 55. P. 179.
- 48. Sapchenko S.A., Barsukova M.O., Nokhrina T.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 461.

УДК 546.289+547.79

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) НА ОСНОВЕ N-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО *о*-АМИДОФЕНОЛЯТНОГО ЛИГАНДА

© 2022 г. А. В. Пискунов^{1, *}, К. В. Арсеньева¹, А. В. Климашевская¹, А. В. Черкасов¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия *e-mail: pial@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г. После доработки 03.11.2021 г. Принята к публикации 06.11.2021 г.

Новые биметаллические комплексы ^{Ph}APGe[M(CO)_nCp]₂ (^{Ph}AP = 3,5-ди-*трет*-бутил-N-(фенил)*о*-амидофенолятный дианион; M = Fe, n = 2 (II); M = W, n = 3 (III)) получены в ходе реакции внедрения O,N-гетероциклического гермилена ^{Ph}APGe (I) по связи металл–металл в димерах [Fe(CO)₂Cp]₂ и [W(CO)₃Cp]₂. Окисление соединений II и III трифлатом серебра(I) приводит к образованию парамагнитных *о*-иминосемихинолятов Ge(IV), зафиксированных методом спектроскопии ЭПР. Окислительное присоединение 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона к гермилену I протекает с окислением низковалентного центра до четырехвалентного состояния и сопровождается симметризацией с образованием соответствующих *бис-о*-амидофенолятного и *бис*-катехолатного производных германия(IV). Дигермиленоксид Ia, полученный гидролизом исходного гермилена I, выступает окислителем в реакции с димером циклопентадиенилкарбонила никеля и формирует в соединении (CpNi)₂[^{Ph}APGeOGe^{Ph}AmP]₂ (^{Ph}AmP = 3,5-ди-*трет*-бутил-N-(фенил)-*о*-аминофенолятный анион) (IV) восьмичленный металлоцикл, содержащий четыре донорно-акцепторные связи Ge(II)–Ni(II). Молекулярные структуры соединений II–IV установлены методом PCA (CIF files CCDC № 2118153–2118155).

Ключевые слова: германий, окислительное присоединение, PCA, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0132344X22050073

Координационные и металлоорганические соединения, содержащие в своем составе редокс-активные лиганды, являются одной из перспективных точек развития современной химии и находят применение в целом ряде областей исследования, таких как каталитические превращения малых молекул, молекулярная электроника и молекулярный магнетизм [1–4]. Интерес к этому типу лигандов обусловлен способностью к обратимому окислительно-восстановительному превращению, сохраняя при этом связь с металлом. Химия комплексов металлов, содержащих этот тип лигандов интенсивно развивается преимущественно на примере производных переходных металлов [5-8]. Некоторые из них обладают уникальными магнитными и электронными свойствами [9–13]. Парамагнитные анион-радикальные формы редокс-активных лигандов могут успешно применяться в качестве спин-меченых лигандов [14]. Спектры ЭПР таких соединений обладают высокой информативностью и могут дать различные сведения об их структуре и механизме превращения в растворе [15-21].

направления, включающего элементы главных подгрупп в комплексы с редокс-активными лигандами. Данное сочетание позволяет вовлечь такие соединения в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования без изменения степени окисления комплексообразователя [1, 22-24], а также наблюдать слабые магнитные взаимодействия, не осложненные присутствием парамагнитного иона переходного металла [25]. Целый ряд исследовательских групп предпринимает попытки получения гетерометаллических производных на основе редокс-активных лигандных систем, с непосредственным формированием связи металл-металл. При этом атом непереходного металла преимушественно 13 [26-32] или 14 [33-38] групп в таких соединениях ковалентно связан с переходным металлом или лантанидом [29, 39-41]. Подавляющее число таких исследований выполнено на примере дииминовых редокс-активных лигандов. Известно лишь несколько работ, где атом непереходного металла при этом хелатирован диолатным [35, 42] или

В последние годы наметилось развитие нового

амидофенолятным [43, 44] лигандами. Необходимо отметить, что окислительно-восстановительные свойства соединений такого типа, демонстрирующие редокс-свойства органических лигандов, как правило, не изучались.

В настоящем исследовании мы синтезировали и охарактеризовали органобиметаллические производные со связями Ge–M (M = Fe, Ni, W), с участием редокс-активного 3,5-ди-*трет*-бутил-N-(фенил)-*о*-амидофенолята (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов германия проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [45]. Применяли коммерческий реактив [CpFe(CO)₂]₂. *о*-Амидофенолят германия (гермилен) I и оксид *о*-аминофенолята германия (Ia) синтезировали в соответствии с методиками, описанными в [43, 46]. Димеры циклопентадиенилакарбонилов никеля [47] и вольфрама [48] получали согласно известным процедурам.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Вruker Avance Neo 300 МГц. Спектры ЭПР фиксировали на спектрометре Bruker EMX. В качестве стандарта при определении *g*-фактора использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (g = 2.0037). Для определения точных параметров спектр ЭПР симулировали с помощью программы WinEPR Sim-Fonia (Bruker).

Синтез комплексов (^{Ph}AP)Ge[Fe(CO)₂Cp]₂ (II) и (^{Ph}AP)Ge[W(CO)₃Cp]₂ (III). К навеске [CpM(CO)_n]₂ (0.4 ммоль; M = Fe (n = 2), 0.14 г; M = W (n = 3), 0.27 г) добавляли бледно-желтый раствор гермилена I (0.4 ммоль, 0.15 г) в ТГФ. Практически моментально произошло изменение цвета на интенсивно бордовый. Реакционную смесь оставляли на 12 ч при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Комплексы II и III выделяли в виде диамагнитных кристаллических веществ темно-красного цвета из концентрированного раствора в гексане при комнатной температуре.

Комплекс II. Выход 0.22 г, 0.31 ммоль (78%). Спектр ЯМР ¹Н (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.; *J*, Гц): 7.6 (д., 2H, H_{Ph}, *J*_{H,H} = 7.7); 7.52 (д., 1H, H_{AP}, *J*_{H,H} = 2.2); 7.1 (д., 1H, H_{AP}, *J*_{H,H} = 2.2); 7.33 (м., 2H, H_{Ph}); 6.95 (м., 1H, H_{Ph}); 4.2 (с., 10H, Cp); 1.8 (с., 9H, *t*-Bu); 1.38 (с., 9H, *t*-Bu). Спектр ЯМР ¹³С (C₆D; 20°С; δ , м.д.; *J*, Гц): 214.3, 213.3 (C=O); 152.4, 148.4, 139.6, 122.0, 121,1 (C_{Ph}); 139.2 (N–C_{Ph}); 133.5 (C–N); 129.4 (C– O); 83.3 (Cp); 34.9, 34.2 (С_{четв}); 29.8, 31.8 (С_{*t*-Bu}).

Комплекс III. Выход 0.26 г, 0.25 ммоль (63%). Спектр ЯМР¹Н (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.; J, Гц): 7.63 (д., 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.2); 7.61 (д., 1H, H_{AP}, J_{H,H} = 2.2); 7.44 (с., 1H, H_{Ph}); 7.34 (м., 2H, H_{Ph}); 7.01 (м., 2H, H_{Ph}); 4.81 (с., 10H, Cp); 1.82 (с., 9H, *t*-Bu); 1.38 (с., 9H, (*t*-Bu). Спектр ЯМР ¹³С (С₆D₆; 20°С; δ, м.д.; *J*, Гц): 220.4, 217.7, 217.5 (С≡О); 151.6, 147.7, 140.3, 123.2, 121,8 (С_{Ph}); 139.8 (N–С_{Ph}); 133.5 (С–N); 129.5 (С– О); 90.23 (Ср); 34.95, 34.48 (С_{четв}); 31.8, 30.1 (С_{*t*-Bu}).

Синтез комплекса (CpNi)₂[^{Ph}APGeOGe^{Ph}AmP]₂ (IV). К раствору оксида дигермилена Ia (0.138 ммоль), полученного *in situ*, в толуоле (10 мл) добавляли раствор [CpNiCO]₂ (0.042 г, 0.138 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 2 сут. За это время цвет раствора изменился на коричневый. Комплекс IV выделяли в виде желтого кристаллического порошка после смены растворителя на гексан. Выход 0.22 г (0.07 ммоль) (52%).

Спектр ЯМР ¹Н (C₆D₆; 20°С; δ , м.д.; *J*, Гц): 7.71 (д., 1H, H_{AP}, *J*_{H,H} = 2.2); 7.59 (д., 1H, H_{AP}, *J*_{H,H} = 2.0); 7.35–6.66 (м., 12H, H_{Ph}, NH); 6.65 (д., 1 H, H_{AP}, *J*_{H,H} = 2.2), 6.44 (д., 1 H, H_{AP}, *J*_{H,H} = 2.0), 4.99 (с., 10H, Cp), 1.47 (с., 9H, *t*-Bu), 1.34 (с., 9H, *t*-Bu), 1.19 (с., 9 H, *t*-Bu), 1.04 (с., 9 H, *t*-Bu).

Реакция комплекса I с 3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохиноном. К раствору гермилена I (0.2 г, 0.54 ммоль) в толуоле (10 мл) медленно приливали раствор хинона (0.119 г, 0.54 ммоль) в тетрагидрофуране (10 мл). Реакционная смесь быстро приобретала коричневый цвет. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в хлористом метилене. Добавление в полученную смесь гексана приводило к выпадению белого кристаллического осадка, который, по данным спектрокопии ЯМР ¹Н и ¹³С, является *бис*-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)германий(IV)дитетрагидрофуранатом(V), описанным ранее [49]. Выход 0.095 г (0.18 ммоль) (34%).

РСА соединений II, III и IV проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest (ω -сканирование, Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [50], SADABS [51] и SHELX [52]. Структуры решены с помощью алгоритма dual-space [53] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода H(1A) в IV найден из разностного синтеза Фурье электронной плотности. Все остальные водородные атомы в II, III и IV помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\mu_{30}} = 1.2U(C)_{_{3KB}} (U(H)_{_{\mu_{30}}} = 1.5U(C)_{_{3KB}}$ для метильных фрагментов). Кристаллографиче-

ские данные и параметры рентгеноструктурных

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV)

Габлица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур І	ſ, III и IV
---	-------------

Порематр	Значение				
Параметр	II	III	IV		
Брутто-формула	C ₃₄ H ₃₅ NO ₅ Fe ₂ Ge	C ₃₆ H ₃₅ NO ₇ GeW ₂ , 1/2C ₆ H ₁₄	C ₉₀ H ₁₁₂ N ₄ Ni ₂ Ge ₄ O ₆ , C ₆ H ₁₄		
Μ	721.92	1077.02	1839.78		
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная		
Пр. группа	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/c$	$P\overline{1}$		
<i>Т</i> , К	100	120	100		
<i>a</i> , Å	13.7818(5)	13.1443(5)	10.0556(9)		
<i>b</i> , Å	12.4681(4)	17.8359(8)	12.9106(11)		
<i>c</i> , Å	18.7331(6)	16.8068(7)	19.0244(16)		
α, град	90	90	75.069(3)		
β, град	105.074(2)	104.8300(10)	75.495(3)		
ү, град	90	90	79.371(3)		
$V, Å^3$	3108.20(18)	3808.9(3)	2291.3(3)		
Ζ	4	4	1		
ρ(выч.), г/см ³	1.543	1.878	1.333		
μ, мм ⁻¹	1.925	6.858	1.751		
Размер кристалла, мм	$0.34 \times 0.21 \times 0.05$	$0.19 \times 0.11 \times 0.04$	$0.26 \times 0.09 \times 0.03$		
Область сканирования θ, град	2.12-30.20	2.10-26.10	2.17-25.08		
Количество измеренных/ независимых отражений	33210/9204	45580/7552	25909/8064		
R _{int}	0.0565	0.0676	0.0756		
Количество независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6944	5955	5652		
Число уточняемых параметров/ ограничений	394	488	682		
$R\left(I \ge 2\sigma(I)\right)$	$R_1 = 0.0429,$ $wR_2 = 0.0901$	$R_1 = 0.0401,$ $wR_2 = 0.0646$	$R_1 = 0.0606,$ $wR_2 = 0.1008$		
<i>R</i> (по всем данным)	$R_1 = 0.0709,$	$R_1 = 0.0614,$	$R_1 = 0.1030,$		
$\mathbf{S}(\mathbf{F}^2)$	$mn_2 = 0.0990$ 1 016	1020	1.056		
S(r)	0.00/ 0.50	1.020	0.84/ 0.68		
электронной плотности, <i>е</i> Å ⁻³	0.99/-0.30	1.41/-0.91	0.84/-0.08		

экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2118153 (II), 2118154 (III), 2118155 (IV); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внедрение низковалентных производных элементов группы 14 по связи металл-металл это достаточно надежный и распространенный способ для синтеза гетерометалических производных со связью переходный металл-тетрилен [35, 54]. Мы обнаружили, что взаимодействие мономерного амидофенолята германия(II) I с циклопентадиенилкарбонилами переходных металлов $[CpM(CO)_n]_2$ (M = Fe, n = 2; M = W, n = 3) приводит к формированию новых биметаллических комплексов (II, III) с хорошими выходами согласно схеме 1. Реакция полностью заканчивается за 24 ч при комнатной температуре в растворе толуола. Конечные соединения были выделены в качестве твердых кристаллических продуктов красно-коричневого цвета. Соединения II и III стабильно ведут себя на воздухе в кристаллических дней, одна-

ко их растворы медленно разлагаются в аэробной атмосфере. Необходимо отметить, что реакция гермилена I с участием соединения никеля [CpNi(CO)]₂ в аналогичных условиях не сопро-

вождается видимым изменением цвета реакционной смеси. Нам не удалось выделить и охарактеризовать индивидуальные вещества из данной реакционной смеси.





Образование диамагнитных амидофенолятных комплексов II и III подтверждается данными спектроскопии ЯМР ¹Н и ¹³С. Спектры демонстрируют хорошее разрешение при комнатной температуре, в них наряду с протонами о-амидофенолятного фрагмента наблюдается единственный дополнительный сигнал, отвечающий циклопентадиенильным заместителям. Спектр ЯМР ¹³С в диагностической области карбонильных атомов углерода показывает только два пика для II и три пика для III. Это указывает на эквивалентность двух фрагментов с переходными металлами в координационной сфере атома Ge в растворах комплексов II и III.

Мы провели рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов комплексов II и III. Согласно полученным данным, координационные полиэдры атомов германия в этих соединениях представляют собой искаженные тет-



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $^{Ph}APGe[CpFe(CO)_2]_2$ (II). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

раэдры. Молекулярные структуры II и III схожи между собой и представлены на рис. 1. 2 соответственно, а избранные длины связей и величины углов в этих комплексах приведены в табл. 2. В каждом из этих комплексов амидофенолятный фрагмент ^RАрGe связан с двумя фрагментами $CpM(CO)_n$ (M = Fe, n = 2 для II; M = W, n = 3 для III) за счет связи Ge-M. Углы OGeN 87.09(8)° (II) и 86.4(2)° (III) типичны для подобных производных Ge(IV) [55] и лишь немногим больше аналогичного угла в исходном комплексе I ($(85.95(9)^\circ)$) [43]. Длины связей С-О 1.367(2) (II), 1.371(7) (III) и C-N 1.414(3) (II), 1.395(8) (III) в амидофенолятных лигандах лежат в характерном диапазоне 1.35-1.42 Å и сопоставимы с аналогичными величинами в амидофенолятах четырехвалентных металлов. В целом геометрические параметры этого лиганда типичны для О, N-координированных амидофенолятных дианинов [55–58]. Угол WGeW 127.06(2)° в III несколько больше, чем FeGeFe 123.02(2)° в II и, по-видимому, обусловлен более высокой стерической загрузкой координационной сферы германия за счет более объемных металлоорганических фрагментов CpW(CO)₃ по сравнению с СрFe(СО)₂. Длины связей Ge-Fe в II равны 2.3782(4), 2.3867(4) Å. Расстояния Ge–W (2.6987(7), 2.7027(7) Å) в III лишь немногим отличаются от таковых в [CpW(CO)₃]₂GeCl₂ [59].

Мы показали [46], что гермилен I не вступает во взаимодействие с электронно ненасыщенным ванадоценом. В то же время данный металлоцен легко реагирует с дигермиленоксидом Ia, образующимся при осторожном гидролизе I. Взаимодействие Ia, синтезированного *in situ* по известной методике [46], и [CpNiCO]₂ протекает медленно при комнатной температуре в мягких условиях (схема 2). В процессе реакции интенсивно красный цвет [CpNiCO]₂ меняется на желто-коричневый. В результате из реакционной смеси удалось выделить германий-никелевый комплекс IV в виде желтого кристаллического вещества.



Рис. 2. Молекулярная структура комплекса ^{Ph}APGe[CpW(CO)₃]₂ (III). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

|--|

Char	II	III		
Связь	<i>d</i> , Å			
Ge-N	1.921(2)	1.909(5)		
Ge–O	1.849(2)	1.854(4)		
C(1)–O	1.367(3)	1.371(7)		
C(2)–N	1.414(3)	1.395(8)		
C(1)–C(2)	1.403(3)	1.395(8)		
C(2)–C(3)	1.385(3)	1.412(8)		
C(3)–C(4)	1.401(3)	1.399(9)		
C(4)–C(5)	1.391(3)	1.374(9)		
C(5)–C(6)	1.406(3)	1.407(8)		
C(6)–C(1)	1.403(3)	1.396(8)		
Ge–W(1)		2.6987(7)		
Ge–W(2)		2.7027(7)		
Ge-Fe(1)	2.3782(4)			
Ge-Fe(2)	2.3867(4)			
Угол	ω, Γ	рад		
OGeN	87.09(8)	86.4(2)		
OGeM(1)	106.63(5)	112.1(2)		
NGeM(1)	113.96(6)	111.5(2)		
OGeM(2)	107.85(5)	100.8(2)		
NGeM(2)	111.75(6)	111.5(2)		
M(1)GeM(2)	123.02(2)	127.06(2)		



Рис. 3. Молекулярная структура комплекса (CpNi)₂[^{Ph}APGeOGe^{Ph}AmP]₂ (IV). Тепловые эллипсоиды избранных атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.





Молекулярная структура IV приведена на рис. 3 и представляет собой димерный гетеробиметаллический комплекс никеля(II) и германия(II), в котором каждый из атомов никеля связан с одним циклопентадиенильным лигандом и двумя дигермиленоксидными анионными лигандами. В данной реакции ион Ni⁺ (схема 2) восстанавливает один из аминофенолятных протонов дигермилена Ia, окисляясь при этом до иона Ni²⁺. Как следствие, один из аминофенолятных фрагментов переходит в амидофенолятное состояние, в то время как второй германиевый центр дигермиленоксида остается неизменным. Формальные KЧ_{Ge(II)} и KЧ_{Ni(II)} в IV равны 4 и 5 соответственно.

В образованном восьмичленном металлоцикле, имеющем *твист*-конформацию, оба атома низковалентного германия(II) связаны с катионными центрами никеля за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Расстояния Ni–Ge в IV сопоста-

вимы между собой: длина связи $Ge(2) \rightarrow Ni$, формируемой анионным гермиленом с депротонированным органическим лигандом, равна 2.2129(9) Å и лишь немногим короче расстояния Ge(1)-Ni (2.2229(9) Å). Таким образом, распределение длин связей Ni-Ge в металлоцикле свидетельствует о делокализации электронной плотности по фрагменту GeNiGe. Важно отметить, что длины связей Ge-Ni в IV заметно короче величин, наблюдаемых для известных структур, содержащих фрагмент Ge-Ni-Cp (~2.3 Å) [60, 61]. При этом они существенно длиннее донорно-акцепторной связи (2.08 Å), образованной в ходе взаимодействия циклопентидиенилникелевого центра с N,Nгетероциклическим диамидогермиленом [62]. Наблюдаемое различие обусловлено более высоким значением КЧ_{Ge} в IV по сравнению с комплексом никеля [62].

Между двумя германиевыми фрагментами в IV четко видна существенная разница в геометрии (сравнительный анализ ллин связей в этих фрагментах приведен в табл. 3). В то время как в металлоцикле Ge(1)O(1)C(1)C(2)N(1) протонированного аминофенолятного фрагмента ^{Ph}AmP наблюдается перегиб по линии О... N (двугранный угол между двумя плоскостями O(1)Ge(1)N(1) и O(1)C(1)C(2)N(1) равен 26.1(2)°), металлоцикл в амидофенолятном фрагменте практически плоский $(6.6(2)^{\circ})$. Кроме того, протонированный атом азота N(1) имеет характерное тетраэдрическое окружение по сравнению с амидофенолятным N(2). Координационная связь Ge(1)–N(1) (2.124(5) Å) заметно длиннее ковалентной Ge(2)-N(2) (1.887(4) Å). При этом расстояния Ge-O практически равны между собой (1.834(3), 1.837(3) Å) и значительно превышают аналогичные расстояния в тетраэдрическом бис-амидофеноляте германия(IV) [55]. Все это подтверждает сохранение низкой степени окисления у атомов германия в IV.

Каждый из атомов никеля в IV имеет искаженное плоско-тригональное координационное окружение; в вершинах располагаются атомы германия и центроид циклопентадиенильного лиганда. Отклонение Ni(II) от плоскости Ge(1)Ср_{центр}Ge(2) составляет 0.34 Å. Расстояние между атомами никеля в IV равно 6.036(2) Å, что исключает наличие валентных взаимодействий между ними. Длина

Таблица 3. Избранные длины связей в амидофенолятных (^{Ph}AP) и аминофенолятных (^{Ph}AmP) фрагментах IV

Свазь	PhAP	^{Ph} AmP
СБАЗБ	<i>d</i> ,	Å
Ge–N	1.887(4)	2.124(5)
Ge–O	1.837(3)	1.838(3)
С-О	1.364(6)	1.368(6)
C–N	1.409(7)	1.473(7)
Ge–Ni	2.2289(9)	2.2129(9)
Ge–O _{оксид}	1.787(3)	1.745(3)

связи Ni–Cp_{центр} равна 1.714(2) Å и значительно короче аналогичных расстояний в никелоцене (2.14-2.18 Å).

Гетерометаллический комплекс IV имеет хорошо разрешенный спектр ЯМР ¹Н, где протоны циклопентадиенильных групп выходят синглетом при 4.99 м.д., спектр ¹³С получить не удалось в виду недостаточной растворимости комплекса IV.

В ходе исследования было установлено, что соединения II и III могут подвергаться одноэлектронному окислению трифлатом серебра по амидофенолятному редокс-активному лиганду с образованием парамагнитных *о*-иминосемихиноновых производных Ge(IV) (схема 3).



Взаимодействие сопровождается осаждением металлического серебра и изменением цвета реакционной смеси с темно-красного на интенсивно-фиолетовый. При этом в спектре ЭПР наблюлаются интенсивные сигналы. свидетельствующие об окислении амидофенолятного лиганда до парамагнитной формы (рис. 4). Сверхтонкая структура спектра (дублет (1:1) триплетов (1:1:1)) обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с одним протоном и одним атомом азота о-иминосемихинонового лиганда. Однако интенсивно окрашенная реакционная смесь достаточно быстро теряет окраску и парамагнитные биметаллические производные разлагаются в растворе. Выделить их в индивидуальном состоянии не представилось возможным.

При этом в случае соединения вольфрама VII даже на первых этапах реакции наблюдаются примесные сигналы в спектре ЭПР, что свидетельствует о его большей лабильности в сравнении с менее стерически-загруженным комплексом VI.

Производные германия(II) и олова(II) на основе редокс-активных лигандов способны вступать в окислительно-восстановительные реакции как с участием органического фрагмента, так и низковалентного центра тетрилена [57, 58]. Ожидалось, что окислительное присоединение 3,6ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона к низковалентному металлоцентру гермилена I позволит получить смешанолигандное производное четырехвалентного германия, содержащее два типа редокс-ак-



Рис. 4. Экспериментальный (*1*) и симулированный (*2*) изотропный спектр ЭПР соединения VI в толуоле. Параметры спектра: $a_i(H) = 4.7$ Гс, $a_i({}^{14}N) = 6.9$ Гс, $g_i = 2.0032$.

тивных дианионов — катехолатного и *о*-амидофенолятного. Реакция протекает в растворе тетрагидрофурана со скоростью смешения реагентов (схема 4). Однако кристаллизацией из реакционной смеси удалось выделить лишь симметричный *бис*-тетрагидрофуранат *бис*(3,6-ди-*тере*-бутилкатехолато)германия(IV) (V). Структурные и спектральные характеристики соединения V соответствуют опубликованным ранее [49]. Это свидетельствует о симметризации в растворе промежуточного несимметричного производного с образованием соединений VIII и V.





Таким образом, новые гетерометаллические комплексы со связью Ge-M (M = Fe, W, Ni) были получены в ходе реакции внедрения по связи M-M в димерах циклопентадиенилкарбонилов переходных металлов низковалентного производного германия(II), содержащего 3,5-ди-*трет*-бутил-N-фенил-*о*-амидофенолятный лиганд. Одноэлектронное окисление новых органобиметаллических соединений трифлатом серебра дает нестабильные парамагнитные *о*-иминосемихинолятные производные германия(IV). При двухэлектронном окислении гермилена *о*-хиноном образуется неустойчивый

смешанолигандный интермедиат, который претерпевает симметризацию.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (уникальный идентификатор RF 2296.61321Х0017, № соглашения 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393.
- Luca O.R., Crabtree R.H. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 42. № 4. P. 1440.
- 3. *Bas de Bruin, Gualco P., Paul N.D.* Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis. John Wiley & Sons, Ltd., 2016. P. 448.
- 4. Schulz S. // Chem. Eur. J. 2010. № 16. V. 22. P. 6416.
- 5. Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
- 6. Kaim W. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9752.
- 7. Старикова А.А., Минкин В.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1049.
- Фоменко И.С., Гущин А.Л. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 966.
- 9. Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L. // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37. P. 827.
- Markevtsev I.N, Monakhov M.P., Platonov V.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e407.
- 11. Sato O. // J. Photochem. Photobiol. 2004. V. 5. P. 203.
- Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2434.
- 13. *Pierpont C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 99.
- 14. Абакумов Г.А. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 17. С. 156.
- 15. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K. et al. // Dalton Trans. 2004. P. 2957.
- 16. Пискунов А.В., Цыс К.В., Чегерев М.Г., Черкасов А.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 527 (Piskunov A.V., Tsys K.V., Cherkasov A.V., Chegerev M.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. Р. 626). https://doi.org/10.1134/S0132344X19090068
- 17. Meshcheryakova I.N., Arsenyeva K.V., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 5. P. 592.
- Bubnov M.P., Kozhanov K.A., Skorodumova N.A. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 878.
- Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Teplova I.A. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1147. P. 541.
- Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Abakumov G.A., Cherkasov V.K. // J. Magn. Reson. 2012. V. 225. P. 62.
- Bubnov, M.P., Teplova, I.A., Kozhanov, K.A. et al. // J. Magn. Reson. 2011. V. 209. № 2. P. 149.
- Ершова И., Пискунов А. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 132 (Ershova I.V., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 154). https://doi.org/10.1134/S1070328420030021
- 23. Чегерев М., Пискунов А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 109 (Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J.

Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 258). https://doi.org/10.1134/S1070328418040036

- 24. Broere D.L., Plessius R., van der Vlugt J.I. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6886.
- 25. Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1157.
- 26. Dange D., Choong S.L., Schenk C. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9304.
- 27. Protchenko A.V., Saleh L.M.A., Vidovic D. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 8546.
- Федюшкин И.Л., Соколов В.Г., Макаров В.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1495.
- 29. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 3628.
- Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10108.
- Jones C., Mills D.P., Rose R.P., Stasch A., Woodul W.D. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2410.
- 32. Bonello O., Jones C., Stasch A., Woodul W.D. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 4914.
- 33. *Gendy C., Mansikkamaki A., Valjus J. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2019. V. 58. P. 154.
- Protchenko A.V., Dange D., Schwarz A.D. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3841.
- 35. Piskunov A.V., Lado A.V. Ilyakina E.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 1. P. 128.
- 36. *Klosener J., Wiesemann M., Niemann M. et al. //* Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 4412.
- Veith M., Stahl L., Huch V. // Organometallics. 1993.
 V. 12. № 5. P. 1914.
- 38. *Neto J.L., de Lima G.M., Porto A.O. et al.* //J. Mol. Struct. 2006. V. 782. № 2–3. P. 110.
- Jones C., Stasch A., Woodul W.D. // Chem. Commun. 2009. V. 1. P. 113.
- 40. *Sanden T., Gamer M.T., Fagin A.A. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 11. P. 4331.
- 41. Arnold P.L., Liddle S.T., McMaster J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 17. P. 5360.
- 42. *Hsueh-Ju Liu, Ziegler M.S., Don Tilley T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. № 54. P. 6622.
- 43. Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. 121524.
- 44. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 875.
- 45. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. Р. 543.
- 46. Arsenyeva K.V., Chegerev M.G., Cherkasov A.V. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 330.
- 47. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1986. Т. 6. С. 1994.
- Piper T.S., Wilkinson G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956.
 V. 3. P. 104.
- 49. Ладо А.В., Пискунов А.В., Жданович И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. С. 251 (Lado A.V., Piskunov A.V., Zhdanovich I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. Т. 34. № 4. С. 251). https://doi.org/10.1134/S1070328408040027
- 50. Smart. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.

- 51. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
- 52. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 53. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 54. Holt M.S., Wilson W.L., Nelson J.H. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 11.
- 55. Piskunov A.V., Aivaz'yan I.A., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 9. P. 1435.
- Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087.

- 57. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3813.
- 58. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Pashanova K.I. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 220.
- 59. Filippou A.C., Winter J.G., Kociok-Köhn G., Hinz I. // Dalton Trans. 1998. V. 12. P. 2029.
- 60. *Titova S.N., Bychkov V.T., Domrachev G.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1980. V. 18. № 2. P. 167.
- 61. Pankratov L.V., Nevodchikov V.I., Zakharov L.N. et al. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 429. № 1. P. 13.
- 62. *Veith M., Stahl L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 1. P. 106.

УДК 547.821.2;547.639.5;546.571;54-386

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО 3D КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРИДИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА В КОНФИГУРАЦИИ 1,3-АЛЬТЕРНАТ И ГЕКСАЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

© 2022 г. А. С. Овсянников^{1, *}, И. А. Литвинов¹, Д. Р. Исламов¹, С. Е. Соловьева¹, И. С. Антипин¹

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

*e-mail: osaalex2007@rambler.ru Поступила в редакцию 01.10.2021 г. После доработки 03.11.2021 г. Принята к публикации 06.11.2021 г.

Взаимодействие тетрадентатного лиганда на основе тетрапиридильного производного по нижнему ободу тиакаликс[4]арена (β-изомер) с нитратом серебра(I) привело в кристаллической фазе к образованию 3D-координационного полимера, в котором роль связующих звеньев выполняют полиядерные кластеры. В результате проведения монокристального рентгеноструктурного анализа (CIF file CCDC № 2112467) установлено, что нитрат-анионы наравне с S-атомами и N-атомами тиакаликсаренового лиганда принимают участие в стабилизации полученных кластеров. Полученный результат демонстрирует уникальную склонность полидентантных лигандов на основе тиакаликс[4]арена образовывать полиядерные координационные полимеры высокой размерности с катионами серебра, что может быть использовано для создания новых функциональных материалов.

Ключевые слова: тиакаликс[4]арен, кластеры катионов серебра, координационные полимеры, пиридильные производные, инженерия кристаллов, молекулярная структура, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22050061

Как известно, одним из ключевых факторов, влияющих на структуру материалов, полученных по принципу "снизу вверх", а также их свойства, является дизайн молекул-строительных блоков. Пара-трет-бутилкаликс[4]арен (L^1) [1] и его структурные аналоги, такие как *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арен (L^2) [2] и *n-трет*-бутилтетрамеркаптотиакаликс[4]арен (L^3) [3] (схема 1), представляют собой макроциклические соединения, которые, благодаря легкости получения, функционализации и возможности существования в различных стереоизомерных формах, являются перспективными платформами для получения новых молекулярных строительных блоков. Ранее в литературе была продемонстрирована уникальная способность данного семейства макроциклов, содержащих различные координирующие N- и О-донорные центры в структуре заместителей нижнего/верхнего обода, образовывать протяженные 1D-3D-структуры координационных полимеров (КП) в кристаллической фазе, будучи зафиксированными в стереоизомерной форме 1,3-альтернат, а также конус [4]. При этом было установлено, что варьированием формы лиганда, гибкости спейсера, объемных заместителей можно контролировать размерность КП на их основе [5-8]. Следует также отметить значительную роль, которую играют дополнительные мягкие центры связывания, как правило, S-эфирные, фосфиновые и пиридильные группы, входящие в состав лигандов. Эти группы, участвуя в координационном взаимодействии с мягкими катионами металлов, такими как Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , способны вести к образованию функциональных металлокластеров, включая как дискретные комплексы [9-14], так и координационные полимеры [15-17], что может быть использовано для создания новых материалов, обладающих настраиваемыми оптическими и каталитическими свойствами [18, 19]. На схеме 1 приведена структурная формула линандов: *п-трет*-бутилкаликс[4]арена (L¹), *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена $(L^2),$ п-трет-бутилтетрамеркаптотиакаликс[4]арена (L³), тетра-(4-циано)бензильного (L^4) тетрапиридильного (β -изомер) (L^5), тетрапиридильного (β-изомер) производного *n-трет*-бутилтетрамеркаптотиакаликс[4]арена (L⁶), тетра-(4-нитро)фенилентриазолильного (L^7) и иминопиридильного (α-изомер) (L⁸) производных *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена.







На примере тетрацианобензильного производного тиакаликс[4]арена L⁴ получен 3D-координационный полимер с нитратом серебра(I) [20], в котором атомы серы макроциклической платформы наравне с нитрильными группами и нитрат-анионами принимали участие в образовании декаядерных кластеров катионов серебра, обладающих упорядоченным, благодаря кристаллической упаковке, расположением с расстоянием между центрами кластеров в 25.77 Å.

Также в литературе встречаются примеры образования дискретных полиядерных кластеров $[Ag_{34}]$ [21, 22] и $[Ag_{88}]$ [23] на основе незамещенного тиакаликс[4]арена L^2 в кристаллической фазе, демонстрирующие удивительное сродство данного типа макроциклов по отношению к катионам серебра(I).

В настоящей работе представлен синтез и изучение структуры нового 3D-координационного полимера $[C_{64}H_{68}N_4O_4S_4(AgNO_3)_3]_{\infty}$ (I), полученного с использованием тетрапиридильного производного тиакаликс[4]арена (L⁵) в конфигурации 1,3-альтернат в качестве органического лиганда и катионов серебра(I) в виде гексаядерных кластеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходного тетрапиридильного производного тиакаликс[4]арена (соединение L¹) в целевой пространственной конфигурации 1,3-альтернат осуществляли по известной литературной методике [5]. Использованные в ходе синтеза целевого лиганда L⁵, а также координационного полимера I на его основе растворители (хлористый метилен, ацетон, метанол) предварительно очищали согласно литературным методикам [24].

Элементный анализ проводили на CHNS анализаторе EuroEA3028-HT-OM производства Eurovector SpA (Италия).

Монокристаллы координационного полимера I, пригодные для PCA, получали в результате медленной диффузии метанольного раствора (1 мл) нитрата серебра(I) (0.0024 г, 0.014 ммоль) в раствор соединения L¹ (0.005 г, 0.0046 ммоль) в хлористом метилене (1 мл) в кристаллизационной трубке диаметром 4 мм, расположенной в защищенном от света месте при комнатной температуре. Спустя 20 сут бесцветные кристаллы I отфильтровывали и промывали метанолом (1 мл). Выход I 0.0045 г (62%).

Найдено, %	C 49.25;	H 4.46;	N 6.50.
Для [C ₆₄ H ₆₈ N ₄ C	$O_4S_4(AgNO_3)_3$] _∞ (I)	
вычислено, %	C 48.19;	H 4.30;	N 6.15.

РСА соединения I выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II с двумерным ССD детектором (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073$ Å, ω - и ϕ -сканирование с шагом 0.5°). Монокристаллы подходящего размера были наклеены на стеклянный волосок в случайной ориентации. Предварительные параметры элементарной ячейки определены с использованием трех ранов (разные позиции по углу ϕ) по 12 фреймов в каждом (ω -сканирование). Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ APEX3 (v2018.7-2, Bruker AXS). Учет поглощения и систематических

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

ық УЖДЕНИЕ аргентофил

Структура расшифрована прямым методом программой SHELXT-2018/2 и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 программой SHELXL-2018/3 [25]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода помещены в вычисленное положение и включены в уточнение в модели "наездника". В заключительных циклах уточнения появлялись сильные пики остаточной электронной плотности. Попытки задать их в виде сольватных молекул растворителей не привели к удовлетворительным результатам. Можно предположить, что в кристалле присутствует молекула хлористого метилена, ротационно разупорядоченная по более чем трем положениям. Кроме того, в кристалле могут также присутствовать молекулы растворителей. Было решено уточнять структуру с неопределенным сольватом по процедуре SQUEEZE программы PLATON [26]. В ячейке кристалла найден свободный объем 387.2 Å³, который может содержать сольватные молекулы с 67 электронами (что близко к предполагаемому нами содержанию двух молекул хлористого метилена на ячейку). Кроме того, по форме эллипсоидов анизотропных смещений, пикам остаточной электронной плотности и геометрическим параметрам определена разупорядоченность двух трет-бутильных заместителей (по двум положениям). Разупорядоченные фрагменты уточнены в анизотропном приближении с уточнением заселенности позиций. Уточнение структуры проведено с использованием пакета программ OLEX [27]. Важнейшие кристаллографические характеристики комплекса I приведены в табл. 1. Из-за неопределенного растворителя вычисленная плотность, коэффициент линейного поглощения и F(000) не соответствуют лействительным.

ошибок проведены по программе SADABS-2016/2.

Кристаллографические данные структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2112467); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Также произведены эксперименты по изучению однофазности полученного образца соединения I при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции. Однако, к сожалению, обнаружено, что кристаллы полученного комплекса быстро разрушаются на воздухе при комнатной температуре, переходя в аморфное состояние, что, предположительно, связано с потерей легколетучих сольватных молекул после отделения от маточного раствора. В связи с этим все попытки получить качественную порошковую дифрактограмму не увенчались успехом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия аргентофильного соединения L^5 , зафиксированного в конфигурации 1,3-альтернат, с трехкратным избытком нитрата серебра(I) в условиях медленной жидкостной диффузии были получены монокристаллы, РСА которых показал образование комплексного соединения на основе тиакаликсарена L^5 с тремя формульными единицами нитрата серебра (табл. 1), кристаллизующегося в центросимметричной триклинной пространственной группе симметрии $P\overline{I}$ и представляющего собой 3D-координационный полимер I в кристаллической фазе.

В структуре КП молекулы тиакаликс[4]арена несимметрично связаны с тремя кристаллографически неэквивалентными ионами серебра(I) (рис. 1а). В то время как в случае Ag(1) и Ag(2) взаимодействуют с разными атомами серы (S(1) и S(2)) макроциклической платформы, Ag(3) координируется атомом азота N(3), принадлежащим одному из четырех пиридильных заместителей. Ионы серебра(I), связываясь между собой через мостиковые нитрат-анионы, образуют в структуре КП S-образный гексаядерный кластер [Ag₆] с расстояниями Ag(1)–Ag(3) 4.977(1) Å, а также Ag(2)–Ag(3) 4.924(1) и 5.380(1) (рис. 16).

Атом Ag(1) связан с атомом S(1) (2.626(2) Å), двумя атомами кислорода одного нитрат-аниона (Ag(1)-O(71) 2.644(7) и Ag(1)-O(73) 2.559(6) Å) с приблизительно одинаковыми расстояниями, двумя атомами кислорода симметрически зависимого нитрат-аниона (Ag(1)-O(61)' 2.378(6) и Ag(1)-O(62)' 2.859(6) Å (операция симметрии 1 + x, y, z, трансляция вдоль оси x) с заметно различными расстояниями и с атомом азота соседней молекулы (Ag(1)-N(1)" 2.257(4) Å (операция симметрии 2 - x, 2 - y, 1 - z, молекула, инвертированная центром симметрии). Атом Ag(2) взаимодействует с атомом S(2) (2.690(2) Å), с атомами кислорода трех нитрат-анионов: Ag(2)–O(51) 2.448(4), Ag(2)-O(52) 2.628(4) и Ag(2)-O(62) 2.542(6) и с симметрически зависимым анионом Аg(2)-O(72)" 2.659(7) и Аg(2)-O(73)" 2.490(6) Å (операция симметрии 2 - x, 2 - y, 1 - z, центр симметрии). Атом Ag(3) координируется с тремя атомами азота трех соседних молекул каликсарена: Ag(3)–N(3) 2.320(5), Ag(3)–N(4)³ Å (операция симметрии -1 + x, -1 + y, z) 2.261(5) и Ag(3)- $N(2)^5$ (операция симметрии 1 - x, 1 - y, -z, центр симметрии) 2.399(4) Å и с двумя атомами кислорода симметрически зависимого нитрат-аниона $Ag(3) - O(51)^4$ (операция симметрии x, -1 + y, z, трансляция вдоль оси у) 2.604(5) и Ag(3)-O(53)⁴ 2.723(6) Å. Таким образом, было установлено, что расстояния Ag-O в структуре полученного координационного полимера варьируют в широких

ОВСЯННИКОВ и др.

Таблица	1. F	Сристаллог	рафи	ческие	данные і	и па	раметры	уточнения	структурн	ыI
		P			7 1 · · ·					

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{64}H_{68}N_7O_{13}S_4Ag_3$
М	1595.10
Температура, К	150(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\overline{1}$
<i>a</i> , Å	12.9851(16)
<i>b</i> , Å	15.791(2)
<i>c</i> , Å	20.006(4)
α, град	105.573(2)
β, град	92.197(2)
ү, град	113.320(1)
<i>V</i> , Å ³	3580(1)
<i>Z</i> и <i>Z</i>	2и1
ρ(выч.), г см ⁻³	1.480
μ, мм ⁻¹	0.991
<i>F</i> (000)	1620
Область сканирования по θ, град	1.9–26.0
Диапазон индексов	$-16 \le h \le 16,$
	$-19 \le k \le 19,$
	$-24 \le l \le 24$
Общее число отражений	27 374
Число независимых отражений	13868
R _{int}	0.028
Полнота данных по $\theta = 25.242^\circ$, %	99.0
$T_{\rm max}/T_{\rm min}$	0.7457/0.6526
Число наблюдаемых отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	9555
Количество отражений/число рестрейнов/число параметров	13868/78/786
Добротность подгонки	1.06
$R\left(I \ge 2\sigma(I)\right)$	$R_1 = 0.0580, wR_2 = 0.1445$
<i>R</i> (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0835, wR_2 = 0.1697$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e \text{\AA}^{-3}$	2.00/-1.22

пределах за счет образования множественных "межмолекулярных" связей атомов серебра с атомами кислорода нитрат-анионов и атомами азота пиридиновых заместителей каликсареновой платформы.

В то же время лиганд L^5 находится в конформации, у которой все четыре атома азота вступают в *экзо*-координацию с атомами металла, ориентируясь наружу относительно макроциклической полости молекулы. При этом следует отметить, что атомы азота от двух проксимальных пиридильных фрагментов одной молекулы в процессе координации с Ag(1) и Ag(2), принадлежащих соседним $[Ag_6]$ -кластерам, образуют двойной бидентантный хелат с участием атомов серы платформы макроцикла, что приводит к образованию 1D-цепочек, ориентированных вдоль кристаллографической оси 0x (рис. 2). Цепочки связываются в кристалле между собой за счет вовлечения атомов азота от оставшихся пиридильных групп тиакаликсарена в координацию с катионами Ag(3), формируя окончательную 3D-структуру КП (рис. 3). В результате было установлено, что в наблюдаемом структурном мотиве полученного координационного соединения каждый [Ag₆]-кластер связан с восемью прилегающими к нему молекулами



Рис. 1. Геометрия независимой части кристалла I (а); вид S-образного [Ag₆]-кластера, демонстрирующее координационное окружение катионов серебра(I) в структуре координационного полимера I (б). На рис. 1–3 атомы водорода не показаны, для разупорядоченных *трет*-бутильных заместителей показаны основные положения.

тиакаликсарена L^5 , в то время как каждая молекула органического лиганда взаимодействует с четырьмя окружающими ее $[Ag_6]$ -частицами, что ведет к стехиометрии $[Ag_6]/L^5 = 1/2$. В кристалле I наблюдается свободный объем 361 Å³ на элементарную ячейку, эквивалентный 10% объема кристалла, что обусловлено наличием пор вдоль оси 0x, заполненных разупорядо-



Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I, показывающий образование 1D-цепочки вдоль оси 0x, в которой [Ag₆]кластеры последовательно связаны между собой за счет молекул каликсаренов, выступающих как *бис*-бидентантные лиганды.



Рис. 3. Кристаллическая упаковка гексаядерных серебряных кластеров в кристалле І.

ченными сольватными молекулами (две молекулы хлористого метилена, предположительно).

Анализ Кембриджской кристаллографической базы данных показал, что в литературе имеются четыре структуры комплексов производных тиакаликсарена (L^4 , L^6 и L^7) с нитратом серебра (I), в двух из которых (LIQTOW [28] и POXNEW [20]) наблюдается образование 1D- и 3D-КП, в одной – димерный комплекс (UPEFAZ [29]) и единственная структура такого соединения (SEVJEJ [30]), в которой схожий *трет*-бутилтиакаликс[4]арен L^8 , содержащий два иминопиридильных фрагмента, образовал дискретный комплекс с двумя формульными единицами нитрата серебра. Во всех случаях макроцикл находится в конформации 1,3-альтернат.

В кристалле LIQTOW наблюдается стехиометрия $Ag/L^6 = 2/1$. Следует отметить, что ионы серебра(I) имеют тригональную координацию, линейно связывая прилегающие молекулы тиакаликс[4]арена за счет взаимодействий с атомами азота пиридильных групп и атомом кислорода



Рис. 4. Структуры известных серебряных кластеров в координационных соединениях на основе тетразамещенных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов: a - LIQTOW [28] для L^6 , 6 - POXNEW [20] для L^4 , B - UPEFAZ [29] для L^7 .

нитрат-аниона, что приводит к формированию 1D-КП. Если учитывать в данной структуре сравнительно более слабые контакты Ag(1)-O(2) (2.898(3) Å) между атомами серебра(I) и кислородами нитрат-анионов от соседних 1D-цепочек, то формально можно выделить образование димерных $[Ag_2]$ -кластеров ($d_{Ag-Ag} = 4.4389(4)$ Å) (рис. 4а). В таком случае, 1D-структура координационного полимера может быть рассмотрена как 3D.

В кристалле РОХNЕW 3D-КП образуется за счет чередования молекул каликсарена L^4 и четырехзарядных полиядерных комплексных катионов Ag₁₀(NO₃)⁴⁺, в которых связи Ag–O варьируют в пределах 2.40(6)–2.82(8) Å, а расстояние Ag(1)– Аg(3) и Ag(2)–Ag(3) составляют 3.85 и 5.38 Å соответственно (рис. 4б).

В кристалле UPEFAZ (рис. 4в) образуется дискретный комплекс за счет связывания двух биядерных кластеров катионов серебра(I), в которых атомы металла находятся в искаженном тетраэдрическом (Ag(2)) и октаэдрическом координационном окружении (Ag(3)), молекула тиакаликс[4]арена L^7 с четырьмя триазолильными заместителями находится в пространственной конфигурации конус. При этом один из двух координированных нитрат-анионов вместе с атомом серы каликсареновой платформы играет роль связывающей мостиковой частицы. В случае Ag(3) нитрат-анионы выступают как бидентантные лиганды, в которых расстояния Ag–O варьируют в пределах 2.45(1)– 2.726(8) Å. В то же время наблюдаемое расстояние между одним из кислородов (O14) мостикового нитрат-аниона с атомом Ag(2) равно 3.128(8) Å, что является достаточно высоким значением для координационной связи Ag–O, чтобы считать нитрат-анион бидентантным лигандом. В структуре кластера атомы серебра расположены друг от друга на расстоянии 4.716(1) Å.

Наиболее близким с точки зрения природы координирующей группы к соединению І является соединение SEVJEJ, образованное макроциклом L^8 , поэтому будем сравнивать геометрические параметры этих двух молекул. Атомы серебра в комплексе SEVJEJ координированы атомом серы, двумя атомами кислорода нитрат-аниона и двумя атомами азота пиридинаминогруппы. В отличие от комплекса I, межмолекулярных координационных связей в нем не образуется, и он является дискретным ассоциатом, а не координационным полимером. Далее будет проведено сравнение кристаллических структур этих соединений, используя усредненные значения геометрических параметров симметрично зависимых фрагментов.

Длины связей и валентные углы каликсареновых платформ в структурах I и SEVJEJ в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы и совпадают с наблюдаемыми в молекулах *трет*бутилтиокаликсаренов, поэтому в дальнейшем обсуждаться не будут.

Длины связей Ag-S в кристалле I (2.626(2) и 2.690(2) Å) значительно больше, чем в комплексе SEVJEJ (средн. 2.494(2) Å), а связей Ag-N (от 2.257(4) до 2.399(4) Å), наоборот, меньше, чем в комплексе SEVJEJ (2.350(6) и 2.358(6) Å). Длины связей Ад-О в кристалле I варьируют в очень широких пределах (от 2.378(6) до 2.859(6) Å), в комплексе SEVJEJ также варьируют от 2.349(6) до 2.617(9) Å. Практически во всех комплексах одновалентного серебра с нитрат-анионами наблюдается существенное различие двух связей Ag-O одного аниона. Во многих структурах авторы не интерпретируют связь, если расстояние Ag-O превышает 2.6 Å, т.е. рассматривают формально бидентатный лиганд NO₃ как монодентатный. При таком подходе атомы серебра в комплексах имеют обычную незначительно искаженную тетраэдрическую координацию, что было продемонстрировано в случае I.

Таким образом, был получен новый 3D координационный полимер I, структура которого была изучена в кристаллической фазе методом монокристального рентгеноструктурного анализа. Было показано, что лиганд L⁵ совместно с нитрат-анионами способен стабилизировать образование гексаядерных кластеров серебра(I) в структуре координационного полимера за счет вовлечения в процесс координации "мягких" по Пирсону атомов серы тиакаликс[4]ареновой платформы. Полученный результат свидетельствует о высокой координирующей способности лиганда L^5 , что может быть использовано в дальнейшем для получения новых координационных полимеров, содержащих металлокластеры в своей структуре. На данный момент продолжается изучение координационных свойств лиганда L^5 по отношению к другим "мягким" и "жестким" катионам металлов в присутствии различных координирующих анионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование монокристаллов проведено в Федеральном спектроаналитическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gutsche C.D.* Calixarenes Revisited. Monographs in Supramolecular Chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. P. 235.
- 2. Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S. et al. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. P. 3971.
- 3. *Rao P., Hosseini M.W., De Cian A. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 2169.
- 4. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 352. P. 151.
- Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 9946.
- 6. Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al. // Macroheterocycles 2017. V. 10. № 2. P. 147.
- 7. Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 1130.
- Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 12. P. 6776.
- 9. Dayanova I.R., Shamsieva A.V., Strelnik I.D. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 7. P. 5402.
- 10. Strelnik I.D., Dayanova I.R., Kolesnikov I.E. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 2. P. 1048.
- 11. Hanga X., Bi Y. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3749.
- 12. Zeng Y., Havenridge, S., Gharib M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 9405.
- 13. *Bi Y., Liao W., Wang X. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 4989.
- 14. *Noamane M.H., Ferlay S., Abidi R. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 3327.
- 15. *Yu C.-X., Hu F.-L., Liu M.-Y. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 10. P. 5441.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

- 16. Helttunen K., Nissinen M. // CrystEngComm. 2016. 23 V. 18. P. 4944.
- 17. *Li J.-F., Du P., Liu Y.-Y. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 3715.
- Jin Y., Zhang C., Dong X.-Y. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2297.
- 19. *Chen W., Chen S., Schneider H. et al.* Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals Synthesis, Properties and Applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014.
- 20. Kozlova M.N., Ferlay S., Kyritsakas N. et al. // Chem. Commun. 2009. P. 2514.
- Guan Z.-J., Hu F., Yuan S-F. et al. // Chem. Sci. 2019.
 V. 10. P. 3360.
- 22. *Guan Z.-J., Zeng J.-L., Nan Z.-A. et al.* // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 8. e1600323.

- 23. *Wang Z., Su H.F., Gong Y.W. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 308.
- 24. *Becker H.G., Berger W., Domschke G.* Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1965.
- 25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 26. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
- 27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 28. Ovsyannikov A., Ferlay S., Solovieva S.E. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 158.
- 29. Ovsyannikov A.S., Epifanova N.A., Popova E.V. et al. // Macroheterocycles. 2014. V. 7. P. 189.
- 30. *Bhalla V., Babu J.N., Kumar M. et al.* // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 1581.

УДК 547-386+541.49

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ 1-(*о*-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3,4-ДИФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ

© 2022 г. Д. А. Бардонов^{1, 2}, К. А. Лысенко³, И. Э. Нифантьев^{1, 2, 3}, Д. М. Ройтерштейн^{1, 2, 4, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия

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

⁴Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: roiter@yandex.ru Поступила в редакцию 27.10.2021 г. После доработки 23.11.2021 г. Принята к публикации 23.11.2021 г.

Взаимодействие 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенилкалия с тетрагидрофуранатом хлорида гадолиния в зависимости от стехиометрии приводит к образованию тетраядерного аткомплекса [{ $[\eta^5-(Ph_2(o-CH_3OC_6H_4)C_5H_2)Gd(Thf)]_2(\mu_2-Cl)_2(\mu_3-Cl)_3K(Thf)}_2]$ (I) и моноядерного [($Ph_2(o-CH_3OC_6H_4)C_5H_2$)_2GdCl] (II) (CIF files CCDC № 2116742 (I), 2116741 (II)). В комплексе I отсутствует координация атомом кислорода метоксигруппы катиона гадолиния, тогда как в случае комплекса II катион Gd³⁺ координирован атомами кислорода обеих метоксигрупп. Комплекс II кристаллизуется в хиральной пространственной группе $P4_12_12$.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, арилциклопентадиенильные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22050012

Циклопентадиенильные комплексы лантанидов играют важнейшую роль в металлоорганической химии 4f-элементов и являются первыми известными органическими производными лантанидов [1-4]. Востребованность циклопентадиенильных комплексов в химии РЗЭ обусловлена легкостью модификации циклопентадиенильного лиганда путем замещения атомов водорода пятичленного кольца на различные органические фрагменты. Наиболее изучены к настоящему времени комплексы лантанидов с незамещенными, алкил-и силилзамещенными циклопентадиенильными лигандами, арилциклопентадиенильные лиганды пока играют весьма скромную роль в химии РЗЭ, несмотря на очевидные перспективы таких лигандов, обусловленные многобразием возможностей их модификации путем введения заместителей в арильный фрагмент [5, 6]. Ранее мы показали, что использование ди-, три- и тетрафенилциклопентадиенильных лигандов позволяет получать разнообразные структурные типы моно-, бис-, и трис-циклопентадиенильных комплексов гадолиния, неодима и тербия [7-9]. Благодаря наличию совокупности невалентных взаимодействий с участием фенильных заместителей в циклопентадиенильных лигандах, реализовались различные структурные типы таких комплексов: от моноядерных и биядерных, до координационных полимеров [9].

Цель настоящей работы — выяснение координационных возможностей полиарилзамещенных циклопентадиенильных лигандов, содержащих метоксифенильные заместители в циклопентадиенильном лиганде. Ожидалось, что метоксигруппы, способные к координации с ионом РЗЭ, приведут к формированию принципиально новых комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические манипуляции проводили ватмосфере предварительно очищенного аргонавсреде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. GdCl₃(THF)_{2.1} получали в соответствии с известной методикой [10]. Бензилкалий получали по модифицированной литературной методике [11]. 1-(*o*-Метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенполучали по известной методике [12] и возгоняли в высоком вакууме. Элементный анализ выполняли на

	Значение			
Параметр	I	II	-	
Брутто формула	$C_{120}H_{124}Cl_{10}O_{10}K_2Gd_4, 3(C_4H_8O)$	C ₄₈ H ₃₈ ClO ₂ Gd	-	
М	3004.20	839.48		
Т, К	120	100		
Сингония	Триклинная	Тетрагональная		
Пр. группа	$P\overline{1}$	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2		
Z(Z')	1(0.5)	4(0.5)		
<i>a</i> , Å	12.0214(6)	9.8421(2)		
b, Å	14.0206(7)	9.8421(2)		
<i>c</i> , Å	19.7574(10)	39.0260(12)		
α, град	74.5980(10)	90		
β, град	80.9890(10)	90		
ү, град	83.9800(10)	90		
V, Å ³	3163.8(3)	3780.33(19)		
ρ(выч.), г см ⁻³	1.577	1.475		
μ, см ⁻¹	24.06	18.64		
<i>F</i> (000)	1508	1692		
20 _{max} , град (полнота)	58	60		
	(0.999)	(0.998)		
Число измеренных отражений	52431	40619		
Число независимых отражений	16804	5510		
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	14553	5152		
Количество уточняемых параметров	732	237		
R_1	0.0275	0.0307		
wR_2	0.0731	0.0630		
GOOF	1.008	1.022		
Остаточная электронная плотность (max/min), $e Å^{-3}$	2.350/-1.201	0.636/-0.393		

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

приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer.

Синтез [{[η^5 -(Ph₂(*o*-CH₃OC₆H₄)C₅H₂)Gd(Thf)]₂-(μ_2 -Cl)₂(μ_3 -Cl)₃K(Thf)₂](Thf)₃ (I). Раствор бензилкалия (0.265 г, 2.04 ммоль) в 10 мл ТГФ медленно при перемешивании добавляли к раствору 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиена (0.648 г, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенилкалия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии GdCl₃(Thf)_{2.1} (0.830 г, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем центрифугировали. Раствор концентрировали до объема 10 мл и аккуратно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 5 сут наблюдали образование кристаллического осадка I, который высушивали в динамическом вакууме. Выход I 1.200 г (92%).

Найдено, %:	C 52.69;	H 4.63.
Для C ₆₄ H ₇₀ O ₆ Cl ₅ Gd ₂		
вычислено, %:	C 52.77;	H 4.97.

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

Синтез [($Ph_2(o-CH_3OC_6H_4)C_5H_2$)₂GdCl] (II). Раствор бензилкалия (0.265 г, 2.04 ммоль) в 10 мл ТГФ медленно при перемешивании добавляли к раствору 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиена (0.648 г, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенилкалия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии GdCl₃(Thf)_{2.1} (0.415 г, 1 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем центрифугировали. Раствор упаривали досуха, полученное вязкое масло растирали с гексаном. Осадок отделяли от раствора центрифугированием. К осадку добавляли 7 мл толуола, осадок хлорида калия отделяли центрифугированием. К раствору аккуратно добавляли 30 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 7 сут наблюдали образование кристаллического осадка II, который высушивали в динамическом вакууме. Выход II 0.582 г (69%).

Найдено, %:	C 68.32;	H 4.38.
Для C ₄₈ H ₃₈ ClO ₂ Gd		
вычислено, %:	C 68.69;	H 4.53.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор II в толуоле.

РСА комплексов I, II был проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении

по F_{hkl}^2 . Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям. При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны и уточнены по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-2014/2017. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I, II приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2116742 (I), 2116741 (II), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие раствора калиевой соли 1-(*о*метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиена в тетрагидрофуране с суспензией тетрагидрофураната трихлорида гадолиния в зависимости от соотношения реагентов приводит к образованию моно-циклопентадиенильного ат-комплекса [{[η^5 -(Ph₂(*o*-C₆H₄OCH₃)C₅H₂)Gd(Thf)]₂(μ_2 -Cl)₂(μ_3 -Cl)₃K(Thf)]₂] (I) или *бис*-циклопентадиенильного комплекса [(Ph₂(*o*-C₆H₄OCH₃)C₅H₂)₂GdCl] (II) (схема 1).





Рис. 1. Общий вид комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%). Атомы углерода координированных молекул ТГФ и атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Строение полученных соединений установлено методом PCA. Тетраядерный комплекс I (рис. 1, табл. 2) состоит из двух фрагментов {[η⁵-(Ph₂(o- $C_{6}H_{4}OCH_{3}C_{5}H_{2}Gd(Thf)]_{2}(\mu_{2}-Cl)_{2}(\mu_{3}-Cl)_{3}K(Thf)\},$ которые соединены через две связи K-Cl планарного фрагмента K_2Cl_2 . Катион Gd^{3+} (КЧ 8) η^5 -координирован циклопентадиенильным лигандом, молекулой ТГФ и четырьмя хлоридными лигандами, при этом один из катионов гадолиния в каждом из фрагментов окружен тремя µ₂-хлоридными лигандами и одним µ₃-хлоридным лигандом, тогда как второй катион окружен двумя µ₂хлоридными лигандами и двумя µ₃-хлоридными лигандами. Два атома углерода фенильного кольца одного из двух арилциклопентадиенильных лигандов в каждом из фрагментов имеют короткие контакты (С...К 3.260(4)-3.396(3) Å) с катионом калия. В комплексе I метоксигруппа фенильного заместителя не принимает участия в координации с катионом гадолиния ни внутри-, ни межмолекулярно, что удивительно, принимая во внимание известную оксофильность лантанидов [13]. Вследствие этого строение І оказывается аналогичным строению комплекса с обычным

трифенилциклопентадиенильным лигандом [{[η^{5} -(Ph₃C₅H₂)Gd(Thf)]₂(μ_{2} -Cl)₂(μ_{3} -Cl)₃K(Thf)}₂] (III) [9], не имеющим электронодонорных заместителей. При этом метоксифенильный фрагмент циклопентадиенильного лиганда расположен в пространстве аналогично фенильному заместителю в том же положении циклопентадиенильного кольца в комплексе III.

Интересно, что если углы разворота фенильных заместителей в I и II близки (30.1°-37.8° и 28.4°-39.3°), то угол разворота для метоксифенила существенно превышает (30.6°-32.8°) таковой $(18.1^{\circ}-20.4^{\circ})$ для фенила в положении 1 комплекса III. Столь значительный разворот метоксифенильного заместителя несколько удивителен, учитывая, что планарное расположение не только выгодно с точки зрения сопряжения с циклопентадиенильным кольцом, но и с точки зрения возможного внутримолекулярного С-Н....О контакта с водородом циклопентадиенильного лиганда (Ср). Анализ внутримолекулярных контактов позволяет предположить, что атом кислорода вовлечен во внутримолекулярный контакт с мостиковым хлоридным лигандом с расстояниями

Параметр	Ι	II
Gd-C _{Cp}	2.700(3)-2.781(3)	2.662(4)-2.753(3)
Gd-Cl	2.6392(6)-2.8750(6)	2.600(1)
Gd-O _{THF}	2.399(2)-2.402(2)	
Gd-O _{OMe}		2.617(3)
KC _{Ph}	3.260(4)-3.396(3)	

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов I, II

Cl(1m)...O(1) и Cl(1m)...O(1A) 3.170(2) и 3.220(2) Å соответственно (рис. 2). В пользу наличия подобного взаимодействия также может указывать величина углов OClGd (161°–162°), что согласуется с возможным переносом заряда с атома кислорода на разрыхляющую орбиталь связи Gd–Cl.

Комплекс II (рис. 3), относящийся к типу бисциклопентадиенильных производных, построен принципиально иначе. Катион гадолиния в II η⁵-координирован двумя циклопентадиенильными лигандами, хлорид-анионом и атомами кислорода обеих метоксигрупп. В комплексе II КЧ(Gd) равно 9. Молекула II кристаллизуется в хиральной пространственной группе P4₁2₁2 и занимает частное положение – ось 2. прохоляшую по связи Gd-Cl. Кристаллизация в хиральной пространственной группе, в свою очередь, означает образование конгломерата – механической смеси энантиомеров, в которых хиральная конформация стабилизирована за счет связей Gd...O. Как и в случае комплекса I, углы разворота незамещенных фенильных циклов (25.2(2)° и 31.8(2)°)

фактически не отличаются от таковых в I и III (см. выше). Угол разворота для метоксифенильного заместителя ожидаемо оказывается существенно больше (71.4(2)°) в результате взаимодействия Gd...O. Хотя расстояние Gd...O в II (2.617(2) Å) попадает в диапазон максимальных значений для связей Gd...O(Me)—Ph (среднее значение Gd...O ~2.55 Å), однако длина связи O—C в II (1.391(5) Å) существенно превышает таковую в I (1.362(3) Å).

Таким образом, на примере строения комплексов I и II обнаружено, что 1-(*о*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенильный лиганд демонстрирует принципиально разные способы координации с центральным ионом металла в зависимости от типа формирующегося комплекса (моно- или *бис*-циклопентадиенильного), причем в *бис*-циклопентадиенильном комплексе II обе метоксигруппы принимают участие в координации, что приводит к увеличению КЧ гадолиния до 9 и закономерному удлинению расстояний Gd-C_{Cp}.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.



Рис. 2. Фрагмент комплекса І, иллюстрирующий внутримолекулярные взаимодействия СІ...О.



Рис. 3. Общий вид соединения II в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wilkinson G., Birmingham J. M. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6210.
- Birmingham J.M., Wilkinson G. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 42.
- 3. *Maginn R.E., Manastyrskyj S., Dubeck M. //* J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 672.
- Manastyrskyj S., Maginn R.E., Dubeck M. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 904.
- Yang L., Ye J., Xu L. et al. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 11529.

- *Zhang X., Ye J., Xu L. et al.* // J. Lumin. 2013. V. 139. P. 28.
- Minyaev M.E., Vinogradov A.A., Roitershtein D.M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 818. P. 128.
- Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhaylyuk A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1726.
- 9. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 10199.
- Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry / Eds Edelmann F.T., Herrmann W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. V. 6. P. 34.
- 11. Lochmann L., Trekoval J. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. P. 1.
- Hirsch S.S., Bailey W.J.J. // Org. Chem. 1978. V. 43. P. 4090.
- 13. Bünzli J.-C.G. // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. P. 53.

УДК 541.49+535.37

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) И СЕРЕБРА(I) С 2-(3,5-ДИМЕТИЛ-1*Н*-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-4,6-ДИФЕНИЛПИРИМИДИНОМ¹

© 2022 г. К. А. Виноградова^{1, *}, М. И. Рахманова¹, Е. Б. Николаенкова², В. П. Кривопалов², М. Б. Бушуев¹, Н. В. Первухина¹, Д. Ю. Наумов¹, С. А. Мартынова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия

**e-mail: kiossarin@mail.ru* Поступила в редакцию 03.11.2021 г. После доработки 26.11.2021 г. Принята к публикации 28.11.2021 г.

Получены комплексы $[AgL_2]PF_6$ (I) и $[ZnLCl_2]$ (II) (L = 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидин) при взаимодействии хлорида цинка(II) или гексафторофосфата серебра(I) с L (мольное соотношение M : L = 1 : 1 или 1 : 2) в органических средах. Строение комплексов определено по данным рентгеноструктурного анализа (ССDС № 2118498, 2118499). В обоих комплексах L координируется бидентатно-циклическим способом, координационный узел — искаженный тетраэдр. Координационный узел комплекса II образован одной координированной молекулой L и двумя хлорид-ионами (ZnN₂Cl₂), серебра(I) — двумя молекулами L (AgN₄). Для соединений I, II исследованы фотолюминесцентные свойства в твердом состоянии. Соединение II демонстрирует флуоресценцию (1.3, 11 нс) в голубой области спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 378$ нм, квантовый выход 7.8%). Максимум полосы при 530 нм в спектре фотолюминесценции I имеет батохромный сдвиг на ~140— 160 нм относительно максимума полос эмиссии L и II. Комплекс I демонстрирует белую флуоресценцию (1.6, 11 нс, квантовый выход 5.5%), которая происходит за счет внутрилигандных переходов, возмущенных координацией L к атому серебра. Исследована фотостабильность комплекса I при 300 и 80 К.

Ключевые слова: белоизлучающие люминофоры, фотостабильность, флуоресценция, фосфоресценция, координационные соединения

DOI: 10.31857/S0132344X22050097

Соединения, излучающие белым светом, имеющим в координатах цветности Международной комиссии по освещению (СІЕ) значения около (0.33, 0.33), называются белыми люминофорами, а устройства на их основе — белоизлучающими светодиодами (wLED, white light-emitting diodes). Устройства, излучающие белый свет, находят важные приложения, например, наиболее широко используются в осветительных приборах. Исходя из этого, поиск и исследование новых соединений, обладающих эффективной белой фото- и электролюминесценцией, является важной задачей.

Выделяют два основных подхода к получению белых люминофоров — создание однокомпонентных и многокомпонентных эмиттеров. К однокомпонентным эмиттерам можно отнести органические и координационные соединения, которые имеют широкий спектр фотолюминесценции в видимой области, что приводит к белому излучению [1, 2]. Для создания многокомпонентных систем используют следующее методики: (1) допирование полимерных матриц органическими веществами, которые излучают в красной, зеленой и голубой областях спектра [2-5]; (2) нанесение друг на друга органических слоев, излучающих красным, зеленым и синим [2]; (3) допирование металлорганических координационных полимеров красным, зеленым и голубым флуорофорами в нужном соотношении [6-9]. Одной из ключевых проблем использования многокомпонентных эмиттеров в осветительных устройствах является то, что разные флуорофоры зачастую имеют разную устойчивость и, как следствие, могут по отдельности выходить из строя ("выгорать"). Это, естественно, нарушает баланс компонентов и в целом белое свечение [10, 11]. Кроме этого, их существенным недостатком является и то, что цвет излучения может зависеть от напряжения

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X22050097 для авторизованных пользователей.

[11]. Системы, в которых используется одно вещество как эмиттер белого света, лишены перечисленных недостатков, вследствие чего являются перспективными для возможных приложений.

На данный момент можно выделить следующие индивидуальные соединения, которые могут демонстрировать белую фотолюминесценцию: комплексы цинка(II) и кадмия(II) [12, 13], хотя для них более характерно все же голубое/синее свечение [14-18], комплексы платины [19-22], редкие примеры комплексов лантанидов [23, 24], некоторые органические молекулы [25-27]. В последние годы появляются работы, в которых используются комплексные соединения монетных металлов – медь(I) [28, 29], золото(I) [30] и серебро(I) [31-33]. Изучены некоторые механизмы белой люминесценции, например координационные соединения платины(II) образуют эксиплексы при возбуждении, и за счет практически одновременной эмиссии молекулы и эксиплекса получается белое свечение [10, 22].

В [32] одним из исследуемых соединений был ионный комплекс $[Ag(Dppb)_2]BF_4$ (Dppb = 1,2бис(дифенилфосфино)бензол), который обладает широкой полосой эмиссии с максимумом при 526 нм в твердом состоянии. Этот комплекс был использован как единственное излучающее вещество в wLED устройстве в матрице из поли(винилкарбазола). Сконструированное устройство обладает более широкой полосой эмиссии, чем исходный комплекс - практически белым свечением (максимальная яркость 365 кд/м² при 20 В). В [33] показана возможность получения белой эмиссии и конструирование wLED устройства на основе гибридного соединения серебра(I) [H₂DABCO]- $[Ag_2X_4(DABCO)]$ (DABCO = 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан). Недавно нами было опубликовано исследование, в котором детально изучены два комплекса нитрата серебра(I) с 2-амино-4-фенил-6-метилпиримидином (Pym) [34]. При комнатной температуре в твердом состоянии один из описанных комплексов ([Ag₃(Pym)₂(H₂O)_{0.55}(NO₃)₃]) демонстрировал белое свечение.

В настоящей работе для синтеза комплексов серебра(I) мы тоже использовали лиганд на основе пиримидина, но при этом в положение 2 пиримидинового кольца вместо NH_2 -группы был введен пиразольный заместитель (схема 1). Полученное соединение, 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидин (L), в отличие от ранее использованного Рут, выступает преимущественно бидентатным лигандом, что будет способствовать получению не полимерных, а моноядерных соединений. Также представляло интерес синтезировать и исследовать фотолюминесцентные (ФЛ) свойства комплекса цинка(II) с лигандом L и оценить его перспективность для получения белой эмиссии.



Схема 1.

Цель настоящей работы — синтез комплексов серебра(I) и цинка(II) с лигандом L, установление кристаллического строения и детальное исследование их фотолюминесцентных свойств в твердом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали соединение L (CAS 202192-87-8), гексафтороборат серебра(I) (CAS 26042-63-7), хлорид цинка(II) (CAS 7646-85-7), хлористый метилен, этанол и ацетонитрил (все марки "х. ч."), которые являются коммерчески доступными и применялись без дополнительной очистки. Для записи спектров поглощения и спектров ФЛ в растворе использовали хлористый метилен со степенью чистоты для ВЭЖХ. Несмотря на то что соединение L является коммерчески доступным, оно может быть синтезировано по реакции 2-гидразино-4,6-дифенилпиримидина (CAS 76071-58-4) и ацетилацетона (CAS 123-54-6) в подкисленном этанольном растворе по методикам, описанным в [35, 36].

Элементный анализ (С, H, N) образцов комплекса I выполняли на приборе vario MICRO cube с использованием стандартной методики. Элементный анализ (С, H, N) фторсодержащего комплекса II проводили по методике [37].

Для съемки спектров диффузного отражения (СДО) образцы комплексов смешивали с сульфатом бария в массовом соотношении 1 : 100. СДО образцов записывали на приборе UV-3101 PC Shimadzu. Спектры представлены как функция Кубелки-Мунка, $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения образца по сравнению с BaSO₄. Оптические спектры в растворах записывали на спектрофотометре СФ-2000. Термогравиметрический (ТГ) анализ образцов выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Си K_{α} -излучение, Niфильтр, щели Соллера 2.5°, щель расходимости 0.5°), DECTRIS оснащенном детектором MYTHEN2 R 1K.

ИК-спектры комплексов и лиганда L снимали на спектрофотометрах Scimitar FTS 2000 Fourierspectrometer DIGILAB в диапазоне 4000–400 см $^{-1}$ и Vertex 80 Bruker в диапазоне 600–100 см $^{-1}$. Образцы растирали в агатовой ступке с сухим КВг или полиэтиленом и прессовали в таблетки. Отнесение полос ИК-спектров проводили путем сравнения с литературными данными [38, 39].

Для исследования стабильности комплекса серебра(I) при действии света использовали лазерный диод, излучающий свет длиной волны 405 нм (мощность 200 мВт). Образцы комплекса прессовали в таблетки с КВг, полученные таблетки облучали определенное время, после чего регистрировали ИК-спектры в диапазоне 600–300 см⁻¹.

Синтез комплекса $[AgL_2]PF_6$ (I). К раствору L (60.0 мг, 0.184 ммоль) в 1.0 мл хлористого метилена добавляли раствор AgPF₆ (23.2 мг, 0.0919 ммоль) в 3.0 мл ацетонитрила. Образовался бесцветный прозрачный раствор. При уменьшении объема раствора до ~2 мл начал выпадать белый осадок. Полученную смесь перемешивали около 30 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали ацетонитрилом, высушивали на воздухе. Выход 57 мг (68%).

Найдено, %:	C 55.5;	H 3.8;	N 12.6.
для $C_{42}H_{36}N_8F_6F$	PAg		
вычислено, %:	C 55.7;	H 4.0;	N 12.4.

В течение недели в маточном растворе появлялись крупные, хорошо ограненные бесцветные кристаллы. По данным PCA, кристаллы имеют состав $[AgL_2]PF_6$.

Синтез поликристаллического образца комплекса [ZnLCl₂] (II). К раствору лиганда L (40.2 мг, 0.123 ммоль) в 2 мл хлористого метилена добавляли раствор ZnCl₂ (23.2 мг, 0.160 ммоль) в 2 мл этанола. Полученную прозрачную и бесцветную реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин при нагревании ($T = 60^{\circ}$ С), после чего образовался белый поликристаллический продукт. Полученный продукт перемешивали с маточным раствором в течение 2 ч при небольшом нагревании ($T = 35^{\circ}$ С). Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл хлористого метилена, высушивали на воздухе. Выход 42 мг (74%).

Найдено, %:	C 54.8;	Н 3.8;	N 11.9.
Для C ₂₁ H ₁₈ N ₄ Cl ₂	Zn		
вычислено, %:	C 54.5;	Н 3.9;	N 12.1.

Синтез кристаллов [ZnLCl₂] (II). К раствору лиганда L (50.0 мг, 0.153 ммоль) в 2 мл этанола добавляли раствор ZnCl₂ (7.0 мг, 0.051 ммоль) в 2 мл этанола. Полученную прозрачную и бесцветную реакционную смесь перемешивали около 2 мин при нагревании ($T = 60^{\circ}$ С), образовался белый поликристаллический продукт. Полученный продукт перемешивали с маточным раствором в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали 1 мл этанола. Выход 23 мг (99%). Прозрачные, бесцветные призматические кристаллы появились в маточном растворе спустя 3 мес. По данным PCA, кристаллы имеют состав [ZnLCl₂].

Найдено, %:	C 55.8;	H 4.3;	N 12.6.
Для C ₂₁ H ₁₈ N ₄ Cl ₂	Zn		
вычислено, %:	C 54.5;	Н 3.9;	N 12.1.

РСА монокристаллов соединений I и II выполнен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенном детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником IµS 3.0 (фокусирующие зеркала Монтеля, МоК_а-излучение). Интенсивности отражений измерены методом фи ω-сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных проведена с помощью пакета программам АРЕХЗ [40]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL [41]. Атомы водорода органических лигандов локализованы из карт разностной электронной плотности и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Дополнительные структурные данные для соединений I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2118498, 2118499;; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam. ac.uk).

Спектры фотолюминесценции и возбуждения комплексов в твердом состоянии регистрировали с помощью спектрофлуориметра Horiba Fluorolog 3, оснащенного непрерывными 450 Вт и импульсными ксеноновыми лампами в качестве источников света, охлаждаемым детектором и двойными решетчатыми монохроматорами возбуждения и излучения. Для измерения квантового выхода использовали спектрофлуориметр Fluorolog 3, снабженный квантовой сферой (Quanta-ф). Спектры фотолюминесценции и возбуждения корректировали с учетом интенсивности источника (лампа и решетка) и спектрального отклика излучения (детектор и решетка) с помощью стандартных кривых коррекции. Температурнозависимые измерения проводили с помощью Орtistat DN в диапазоне 77-300 К.

Кинетику затухания фотолюминесценции в наносекундном временном диапазоне регистрировали методом коррелированного по времени подсчета одиночных фотонов с использованием импульсного источника света NanoLED и контроллера NanoLED-C2. Для комплекса I для возбужде-

Параметр	Значение		
Эмпирическая формула	$C_{42}H_{36}F_6N_8PAg$	$C_{21}H_{18}N_4Cl_2Zn$	
Μ	905.63	462.66	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	
Пр. группа	$P2_{1}/c$	C2/c	
a, Å	15.6308(3)	23.992(2)	
b, Å	18.6760(4)	14.014(1)	
c, Å	14.0639(2)	16.239(3)	
β, град	111.582(1)	131.286(2)	
<i>V</i> , Å ³	3817.7(1)	4102.8(9)	
Ζ	4	8	
ρ(выч.), г/см ³	1.576	1.498	
μ, мм ⁻¹	0.643	1.472	
<i>F</i> (000)	1840	1888	
Размеры кристалла, мм	$0.12\times0.08\times0.08$	$0.15 \times 0.10 \times 0.04$	
Диапазон углов θ, град	1.401-26.373	1.920-25.708	
Число измеренных рефлексов	50592	18927	
Число независимых рефлексов	7812 ($R_{\rm int} = 0.0360$)	3889 ($R_{\rm int} = 0.0611$)	
Полнота сбора данных по $\theta = 25.00^\circ, \%$	99.9	99.8	
S -фактор по F^2	1.048	1.068	
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_1)$	0.0250, 0.0726	0.0546, 0.1414	
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0306, 0.0754	0.0729, 0.1526	
Остаточная электронная плотность, min/max, <i>e</i> /Å ³	0.323/-0.546	1.809/-0.630	

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

ния использовали длину волны 350 нм, регистрацию проводили в максимуме излучения 530 нм, в случае II для возбуждения использовали длину волны 300 нм, регистрацию проводили в максимуме излучения 387 нм (T = 300 K). Кинетику затухания люминесценции в миллисекундном диапазоне времени записывали с помощью импульсной ксеноновой лампы ($\lambda_{ex} = 320$ нм, $\lambda_{em} = 500$ нм).

Исследование фотостабильности комплекса [AgL₂]PF₆ проводили по двум методикам.

Методика № 1. Свежую порцию поликристаллического образца комплекса I помещали между двумя кварцевыми стеклами, для нее записывали спектр ФЛ при возбуждении 360 нм. Далее образец облучали последовательно набором длин волн в диапазоне от 300 до 500 нм с шагом 10 нм (при таком подходе суммарное время облучения составляло ~10 мин) и повторно записывали спектр эмиссии при первоначальных параметрах, после сравнивали два спектра эмиссии: до интенсивного облучения и после интенсивного облучения.

Методика № 2. Для такого же свежеприготовленного образца записывали подряд 10 спектров ФЛ при возбуждении 320 нм. В этом случае общее время облучения образца составляло от 8 до 10 мин в зависимости от диапазона записи спектра эмиссии. По изменению интенсивности спектра ФЛ как в первой методике, так и во второй делали выводы о фотостабильности образца. Отметим, что для веществ, не деградирующих при воздействии электромагнитного облучения, спектр эмиссии не изменяется при записи в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция между лигандом L и гексафторофосфатом серебра(I) в смеси CH_2Cl_2 -MeCN (1 : 3) приводит к образованию белого поликристаллического осадка (I, схема 2).





По данным элементного анализа, полученный продукт имеет состав AgL_2PF_6 . В маточном растворе в течение недели появляются прозрачные бесцветные крупные кристаллы, пригодные для PCA (рис. S1). Полученная расчетная дифрактограмма из данных монокристального PCA хорошо согласуется с экспериментальной дифрактограммой полученной с порошка комплекса I (рис. S2).

Комплекс II получен при взаимодействии хлорида цинка(II) и лиганда L в этанольном растворе (или в смеси EtOH-CH₂Cl₂) в виде белого порошка состава ZnLCl₂ согласно данным элементного анализа (см. схему 2). Эту поликристаллическую фазу можно получить при использовании и других мольных соотношений Zn : L (1 : 1, 1.3 : 1 или 1:3), что подтверждено данными РФА (рис. S3). Наиболее близкий к теоретическому CHN-анализ получен в реакции с небольшим избытком соли цинка(II) по отношению к соединению L (Zn : L = 1.3 : 1). Это связано с отсутствием примесей L в образце комплекса. В дальнейшем именно этот образец использовали для фотофизических исследований комплекса II. Монокристаллы II для проведения РСА были получены из маточного раствора синтеза, проведенного в соотношении Zn: L = 1 : 3. Расчетная порошкограмма, полученная по данным монокристалльного РСА, совпадает с экспериментальными порошкограммами для всех выделенных поликристаллических образцов ZnLCl₂ (рис. S3).

На основании этого сравнения сделан вывод об образовании одной и той же фазы во всех случаях.

Кристаллическая структура комплекса І образована ионами $[AgL_2]^+$ и $[PF_6]^-$. Строение комплексного катиона показано на рис. 1. кристаллографические данные приведены в табл. 1. Две молекулы L координируются к атому серебра бидентатно-циклическим способом через атомы азота N(2) пиразольного и N(3) пиримидинового циклов. Координационный полиэдр атома серебра – искаженный тетраэдр. Длины связей в молекуле комплекса I представлены в табл. 2. Пиразольное, пиримидиновое и фенильное кольца плоские с точностью до 0.01 Å. Плоскости пиримидиновых колец повернуты относительно плоскостей пиразольных колец на 10.4° и 9.2°. Углы между плоскостями пиримидинового и фенильного колец составляют 21.4°, 37.1° и 26.9°, 34.8° соответственно. В структуре I обнаружены межмолекулярные взаимодействия между атомами фтора гексафторофосфат-анионов и атомами водорода фенильных колец комплексных катионов [AgL2]+, pacстояния F...Н и F...С составляют около 2.3-2.5 и 3.1-3.3 Å соответственно.

Кристаллическая структура комплекса II построена из молекул ZnLCl₂ (рис. 2, табл. 1). Способ координации лиганда L такой же, как в комплексе I. К атому цинка координирована одна молекула L, координационный полиэдр атома цинка дополняется атомами хлора до искаженного тетраэдра. Координация лиганда L приводит к



Рис. 1. Строение комплексного катиона $[AgL_2]^+$.

замыканию почти плоского пятичленного хелатного кольца ZnN₃C, атом Zn(1) отклоняется от средней хелатной плоскости кольца на -0.0092 Å. Длины связей в молекуле комплекса II представлены в табл. 2. Пиразольное, пиримидиновое и фенильное кольца плоские с точностью до 0.01 Å. Углы между плоскостями пиримидинового и фенильного колец составляют 7.6° и 46.5°, плоскость пиримидинового кольца повернута относительно плоскости пиразольного кольца на 4.1°. В структуре комплекса II обнаружены межмолекулярные взаимодействия между атомами хлора и атомами водорода пиразольных и фенильных колец соседних молекул, расстояния составляют около Cl...H 2.7–2.8 Å и Cl...C 3.4–3.6 Å. Необходимо отметить π -стэкинг-взаимодействия между центрами пиразольного и фенильного колец соседних молекул, расположенными параллельно друг другу в кристаллической структуре с расстоянием между плоскостями около 3.490 Å. Расстояние между центроидами этих колец составляет 3.682 Å. (рис. S4). Длины связей и углы в комплексах хорошо согласуются с известными литературными данными [42].

Для комплексов I и II получены и проанализированы ИК-спектры в диапазоне от 4000 до 100 см⁻¹ (рис. S5 и S6). Основные колебания комплексов и лиганда L представлены в табл. 3. Колебания СН-, СН₃-групп и валентно-деформационные колебания колец в ИК-спектрах комплексов I и II незначительно сдвинуты относительно соответствующих колебаний в спектре лиганда L. В спектре комплекса I найдена полоса колебания при 840 см⁻¹, соответствующая колебанию некоординированного

иона PF_6^- . В низкочастотной области в спектрах комплексов по сравнению со спектром L появляются новые полосы, некоторые полосы исчезают. В ИК-спектре комплекса II колебания Zn–N и Zn–Cl находятся в одной области – 345–310 см⁻¹, что усложняет их отнесение. Можно предположить, что полосы при 343, 336, 315 см⁻¹, отсутствующие в спектре лиганда L, относятся к валентным колебаниям в координационном узле ZnN₂Cl₂. В ИК-спектре комплекса I полоса коле-

ВИНОГРАДОВА и др.

Связь <i>d</i> , Å І		Связь <i>d</i> , Å	
		П	
	Координа	ционный узел	
Ag(1)–N(11)	2.180(1)	Zn(1) - N(1)	2.038(4)
Ag(1)–N(21)	2.181(1)	Zn(1)–N(3)	2.113(3)
Ag(1)–N(12)	2.478(1)	Zn(1)–Cl(1)	2.217(1)
Ag(1) - N(22)	2.477(1)	Zn(1)–Cl(2)	2.204(1)
	Пиразол	ьные кольца	
N–N	1.373(2)-1.378(2)	N-N	1.379(4)
N–C	1.323(2)-1.380(2)	N-C	1.330(5), 1.374(5)
С-С	1.363(2)-1.409(2)	C–C	1.364(6), 1.403(6)
C-C _{Me}	1.487(2)-1.492(2)	C-C _{Me}	1.483(6), 1.485(6)
	Пиримид	иновое кольцо	
N-C	1.318(2)-1.350(2)	N-C	1.315(5)-1.366(5)
С-С	1.386(2)-1.391(2)	C–C	1.381(6), 1.387(6)
C-C _{Ph}	1.478(2)-1.484(2)	C–C _{Ph}	1.478(5), 1.466(5)
	Фенили	ьные кольца	
1.374(3)-1.401(2)		1.368(7)–1.416(6) Å	
	Межмолекуляри	ные взаимодействия	
F(5)H(172)' 2.518	F(5)C(172)' 3.301	Cl(1)H(56)' 2.804	Cl(1)C(56)' 3.485
F(5)H(256)' 2.427	F(5)C(256)' 3.256	Cl(1)H(2)' 2.773	Cl(1)C(2)' 3.565
F(1)H(272)' 2.368	F(1)C(272)' 3.165	Cl(2)H(73)' 2.872	Cl(2)C(73)' 3.606

Таблица 2. Избранные межатомные расстояния (Å) в структурах I, II

Таблица 3. Основные колебательные частоты в ИК-спектрах лиганда L, комплексов I и II

Соединение	ν(CH), см ⁻¹	ν(CH ₃), см ⁻¹	$(v + \delta)_{koneu}$	ν(P–F)	ν(M–N)	v(M–Cl)
L	3080 3045	2981, 2924	1604, 1592, 1578, 1570, 1531, 1499			
Ι	3142 3110 3096 3060	2971, 2922	1602, 1594, 1577, 1567, 1527, 1498	840	336	
II	3146 3117 3090 3063	2986, 2926, 2849	1602, 1594, 1577, 1570, 1531, 1523		343, 336, 315 (смешаны с Zn–Cl)	343, 336, 315 (смешаны с Zn–N)



Рис. 2. Строение комплекса [ZnLCl₂].

баний Ag—N более слабая, чем в ИК-спектре комплекса II и находится при 336 см^{-1} .

Фотолюминесцентные свойства комплексов I и II исследовали в твердом состоянии при ком-



Рис. 3. Спектры ФЛ, возбуждения и диффузного отражения комплекса II при 300 К.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

натной температуре, для комплекса I также проведены исследования при температурах в диапазоне от 77 до 300 К. Отметим, что для лиганда L и комплексов были записаны спектры поглощения в хлористом метилене (рис. S7). Оба комплекса имеют практически идентичный спектр поглощения со спектром L, полосы переноса заряда металл—лиганд выше 350 нм отсутствуют, свидетельствуя о том, что комплексы практически полностью диссоциируют в растворе. Для лиганда L были получены фотофизические характеристики в растворе. Лиганд L обладает одной полосой эмиссии при 380 нм с временем жизни возбужденного состояния 6.8 нс (рис. S8) и квантовым выходом 0.4% ($\lambda_{возб} = 320$ нм).

Соединение II обладает типичной для комплексов цинка(II) голубой эмиссией [14–18], полоса ФЛ в спектре комплекса II ($\lambda_{_{9M}} = 387$ нм) батохромно смещена по сравнению с полосой ФЛ в спектре лиганда L ($\lambda_{_{9M}} = 368$ нм) на 19 нм (рис. 3). В целом спектр ФЛ комплекса II похож на спектр ФЛ лиганда L ($\lambda_{_{9M}} = 368$ нм). Полоса эмиссии при 387 нм имеет два времени жизни возбужденного состояния ($t_1 = 1.6$ нс, $t_2 = 11$ нс, табл. 4, рис. S9), при этом вклад первого времени менее 0.01%, что может быть вызвано релаксацией возбужденных

ВИНОГРАДОВА и др.

Соединение	Максимум в спектре ФЛ	Квантовый выход	Время жизни возбужденного состояния
L	368 нм (λ _{возб} = 340 нм, 300 K)	0.5% (λ _{возб} = 340 нм, 300 К)	t = 9.1 нс ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм, $\lambda_{\text{эм}} = 380$ нм, 300 К)
Ι	408, 435, 530 нм ($\lambda_{возб}$ = 360 нм, 300 K)	Не менее 5.5% $(\lambda_{возб} = 360 \text{ нм}, 300 \text{ K})$	t ₁ = 2.8 нс, t ₂ = 12 нс (λ _{возб} = 350 нм, λ _{эм} = 530 нм, 300 К)
	455, 485, 520 нм ($\lambda_{{}_{BO3}ar{0}}=360$ нм, 77 K)		t ₁ = 0.16 мс, t ₂ = 4.8 мс (λ _{возб} = 320 нм, λ _{эм} = 500 нм, 77 K)
II	387 нм (λ _{возб} = 340 нм, 300 К)	7.8% (λ _{возб} = 320 нм, 300 К)	$t_1 = 1.3$ нс, $t_2 = 11$ нс ($\lambda_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{$

Таблица 4. Фотофизические данные для лиганда L, комплексов I и II в твердом состоянии

поверхностных молекул. Близкое положение максимумов в спектрах ФЛ комплекса II и L (387 и 368 нм) и близкие наносекундные времена жизни (11 и 9.1 нс), по-видимому, свидетельствуют о том, что природа эмиссии комплекса II — это внутрилигандные переходы координированной молекулы L. При этом квантовый выход ФЛ комплекса II больше на порядок (табл. 4), что связано с образованием более жесткой и плоской молекулы комплекса [ZnLCl₂].

Комплекс І при фотовозбуждении различными длинами волн ($\lambda_{возб} = 320, 340, 360, 390$ нм) демонстрирует практически белую люминесценцию (рис. 4, рис. S10, табл. S1). Например, при возбуждении длиной волны 390 нм цветность излучаемого света соответствует точке 0.30; 0.37 в координатах СІЕ. В спектре ФЛ комплекса І наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 500-540 нм с колебательной структурой, в спектре возбуждения также проявляется колебательная структура. Полоса эмиссии комплекса I имеет два наносекундных времени жизни (табл. 4, рис. S11), которые близки к временам жизни комплекса II и лиганда L. По-видимому, эмиссия комплекса II происходит за счет внутрилигандных переходов, сильно возмущенных координированным атомом серебра.

Известно, что соединения серебра(I) могут быть неустойчивыми под действием света, поэтому одной из задач исследования было изучение стабильности полученного комплекса I при действии электромагнитного излучения с различной энергией. Исследована фотостабильность комплекса I при 300 и 77 К при облучении светом с различными длинами волн (рис. S12–S16). При комнатной температуре комплекс достаточно быстро разлагается под действием света (рис. S12, S13). За 10 мин интенсивность основной полосы ФЛ уменьшается примерно на 15% (рис. S12), но при постепенном снижении интенсивности ФЛ форма полосы эмиссии сохраняется (рис. S13). Через 2 ч облучения спектр ФЛ практически исчезает (рис. S14). Возможно, деструкция комплекса связана с разрушением координационной связи и с восстановлением Ag^+ до Ag^0 . На основании этого можно сделать вывод, что при облучении разрушается более интенсивно люминесцирующий комплекс серебра(I) ($\phi = 5.5\%$) в сравнении с менее интенсивно люминесцирующим лигандом L ($\phi = 0.5\%$); это приводит к уменьшению интенсивности полосы ФЛ в спектре. Мы попробовали зафиксировать этот процесс методом ИК-спектроскопии. Для исследования фото-



Рис. 4. Спектры ФЛ ($\lambda_{B036} = 360$ нм), возбуждения ($\lambda_{ЭM} = 530$ нм) и диффузного отражения комплекса I при 300 К.

310



Рис. 5. Спектры ФЛ при разных температурах ($\lambda_{BO36} = = 360$ нм) и спектры возбуждения при 77 ($\lambda_{_{ЭM}} = 455$ и 530 нм) для комплекса I.

стабильности комплекса I была выбрана область $600-300 \text{ см}^{-1}$, так как в ней наблюдается наибольшее количество отличий спектра комплекса I от спектра лиганда L (рис. S6). Таблетку комплекса I в KBr облучали в течение различных интервалов времени лазером с $\lambda = 405$ нм и регистрировали ИК-спектр. При этом не наблюдалось никаких изменений в ИК-спектре комплекса I (рис. S17), что свидетельствует о том, что изменения с молекулами комплекса I происходят только на поверхности образца. Отметим, что оба комплекса являются термически устойчивыми до 300°C (рис. S18 и S19).

При температуре 77 К комплекс І фотостабилен. На рис. S15 представлены кривые зависимости инлюминесценции тенсивности OT времени $(\lambda_{_{\rm ЭM}} = 540 \text{ нм})$ при возбуждении 360 нм, показывающие, что интенсивность остается постоянной; на рис. S16 приведены спектры сравнения до облучения и после облучения. Получены спектры ФЛ и возбуждения и измерены времена жизни при разных температурах для комплекса I (рис. 5 и рис. S20). При понижении температуры в спектре ФЛ появляется новая линия со своей колебательной структурой. Судя по временам жизни, увеличившимся на шесть порядков (0.16 мс, 4.8 мс, табл. 4), появляется новый механизм эмиссии, связанный с релаксацией триплетных состояний. Такой механизм может быть связан с возбужденными состояниями с переносом заряда (MLCT).

Синтезированы и структурно охарактеризованы хелатные комплексы серебра(I) и цинка(II) с производным 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина. В обоих комплексах 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновый остов координируется бидентатно, что приводит к образованию моноядерных комплексов $[AgL_2]PF_6$ и $[ZnLCl_2]$.

Как правило, органические молекулы, содержащие ароматические карбоциклические и гетероциклические фрагменты, люминесцируют за счет $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -переходов, что закономерно приводит к голубой люминесценции. Вполне ожидаемо. что использованный лиганд L обладает голубой эмиссией. Рассматривая образование комплексов цинка(II) и серебра(I) с L, мы сравнили влияние координации использованных металлов на свойства ФЛ молекулы L. При комнатной температуре оба комплекса обладают флуоресценцией, координация иона цинка(II) не вносит сильное возмущение в уровни лиганда, и комплекс [ZnLCl₂] демонстрирует схожую с лигандом L голубую эмиссию, но с большим квантовым выходом. В то же время координация иона серебра(I), предположительно, вносит гораздо большее возмущение в орбитали координированного лиганда, что и приводит к сильному смещению и уширению полосы ФЛ. Полученная широкая полоса перекрывает весь видимый диапазон, что приводит к белому свечению.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Т.С. Сухих за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН, И.В. Юшиной – за съемку спектров диффузного отражения, А.А. Шаповаловой – за съемку ИК-спектров, А.П. Зубаревой – за СНN-анализ, П.Е. Плюснину – за термогравиметри-

ческий анализ и А.О. Матвеевой — за регистрацию дифрактограмм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (проект № МК-1219.2020.3), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700315-2, 121031700321-3, 121031700314-5 и 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gaffuri P., Stolyarova E., Llerena D. et al.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2021. V. 143. P. 110869. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110869
- Chen S.-A., Chang E.-C. // Semiconducting Polymers / Eds. Hsieh B.R., Wei Y. Washington (DC, USA): American Chemical Society, 1999. Ch. 11. P. 163. https://doi.org/10.1021/bk-1999-0735.ch011
- Kim H.U., Jang J.-H., Park H. J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. P. 5587. https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14155
- Hao Z., Jiang H., Liu Y. et al. // Tetrahedron. 2016. V. 72. P. 8542. https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.008
- Zeng Q., Li F., Chen Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 4649. https://doi.org/10.1021/acsami.9b18162
- Su H.-C., Chen Y.-R., Wong K.-T. // Adv. Funct. Mater., 2020. V. 30. 1906898. https://doi.org/10.1002/adfm.201906898
- Tang Y., Wu H., Cao W. // Adv. Opt. Mater. 2020. P. 2001817.
- https://doi.org/10.1002/adom.202001817
- Zhang N., Guan Q.-L., Liu C.-H. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2020. P. e5506. https://doi.org/10.1002/aoc.5506
- SeethaLekshmi S., Ramya A.R., Reddy M.L.P., Varughese S. // J. Photochemistry Photobiology. C. 2017. V. 33. P. 109.
- Fleetham T., Li J. // J. Photon. Energy. 2014. V. 4. 040991-1. https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.040991
- Chen Z., Ho C.-L., Wang L., Wong W.-Y. // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 1903269.
- https://doi.org/10.1002/adma.201903269
- Kim D.-E., Shin H.-K., Kim N.-K. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 1019. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9140
- Hao Y., Meng W., Xu H. et al. // Org. Electronics. 2011.
 V. 12. P. 136. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.10.019
- 14. Wang S. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 215. P. 79. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00403-3
- Erxleben A. // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 246. P. 203. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00117-6

- 16. Zheng S.-L., Chen X.-M. // Aust. J. Chem. 2004. V. 57. P. 703. https://doi.org/10.1071/CH04008
- Yu C., Wang X., Wu T. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 12082. https://doi.org/10.1039/D0DT02033H
- Miao J., Nie Y., Li Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 13454. https://doi.org/10.1039/C9TC04033A
- *Zhu L., Xie W., Qian C. et al.* // Adv. Opt. Mater. 2020.
 V. 8. 2000406. https://doi.org/10.1002/adom.202000406
- Jaime S., Arnal L., Sicilia V., Fuertes S. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 3695. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00510
- Sukhikh T.S., Khisamov R.M., Bashirov D.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 5796. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00406
- Wu J., Ameri L., Cao L., Li J. // Appl. Phys. Lett. 2021.
 V. 118. P. 073301. https://doi.org/10.1063/5.0043955
- Boddula R., Tagare J., Singh K., Vaidyanathan S. // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. P. 159. https://doi.org/10.1039/D1QM00083G
- 24. Ilmi R., Khan M.S., Sun W. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 13966. https://doi.org/10.1039/C9TC04653D
- Ma X., Jia L., Yang B. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021.
 V. 9. P. 727. https://doi.org/10.1039/D0TC04234J
- Liu X., Wang Y.-F., Li M. et al. // Organic Electronics. 2021. V. 88. P. 106017. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.106017
- 27. *Khammultri P., Kitisriworaphan W., Chasing P. et al.* // Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 1030. https://doi.org/10.1039/D0PY01541E
- Lian L., Zhang P., Liang G. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 22749. https://doi.org/10.1021/acsami.1c03881
- Wu T.-C., Zhao F.-Z., Hu Q.-L. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. P. e5691. https://doi.org/10.1002/aoc.5691
- 30. Wang X.-Y., Hu Y.-X., Yang X.-F. et al. // Org. Lett. 2019. V. 21. P. 9945. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03875
- Xue Z.-Z., Meng X.-D., Li X.-Y. et al. // Inorg. Chem. 2021.V. 60. P. 4375. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00280
- Kaeser A., Moudam O., Accorsi G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 1345. https://doi.org/10.1002/ejic.201301349
- Sun C., Guo Y.-H., Yuan Y. et al. // Inorg. Chem. 2020.
 V. 59. P. 4311. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03139
- 34. Shekhovtsov N.A., Vinogradova K.A., Berezin A.S. et al. // Inorgan. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2212. https://doi.org/10.1039/D0QI00254B

- Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Semikolenova N.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. P. 199. https://doi.org/10.1134/s1070328406030067
- 36. Sedova V.F., Shkurko O.P., Nekhoroshev S.A. et al. // Heterocycl. Compounds. 2003. V. 34. https://doi.org/10.1002/CHIN.200304150
- Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. et al. // J. Analyt. Chem. 2008. V. 63. P. 1197. https://doi.org/10.1134/S1061934808110142
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. New Jersey: John Wiley, 2014. P. 408.
- 39. Vinogradova K.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2953. https://doi.org/10.1039/C3DT53040J
- 40. Bruker Apex3 software suite. Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2019.1-0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
- 41. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- 42. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // Perkin Trans. 1987. № 12. S1. https://doi.org/10.1039/p298700000s1

УДК 546.865+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ δuc (АРЕНСУЛЬФОНАТОВ) mpuc (ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂ (R = Ph, C₆H₃Me₂-2,4) И (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂

© 2022 г. В. В. Шарутин^{1,} *, О. К. Шарутина¹

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

*e-mail: vvsharutin@rambler.ru Поступила в редакцию 30.06.2021 г. После доработки 14.07.2021 г. Принята к публикации 17.12.2021 г.

Взаимодействием *mpuc*(3-фторфенил)сурьмы и *mpuc*(4-фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой и 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотами в присутствии *mpem*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1 : 2 : 1 соответственно) в эфире синтезированы *бис*(аренсульфонаты)-*mpuc*(фторфенил)сурьмы: $(3-FC_6H_4)_3Sb(OSO_2R)_2$, R = Ph (I), $C_6H_3Me_2$ -2,4 (II) и (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III), в которых атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонаных натными лигандами в аксиальных положениях (CIF files № 2055557 (I), 2055820 (II), 2060295 (III)).

Ключевые слова: трис(3-фторфенил)сурьма, *трис*(4-фторфенил)сурьма, бензолсульфоновая и 2,4диметилбензолсульфоновая кислоты, окисление, *трет*-бутилгидропероксид, присоединение, строение, дифракционные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X22050085

Известно, что дикарбоксилаты триарилсурьмы способны оказывать противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие, обладают электрохимическими, фотолюминисцентными и фотокаталитическими свойствами [1–8]. Гораздо в меньшей степени известно о синтезе и свойствах подобных дисульфонатных производных триарилсурьмы [8–11]. В настоящей работе осуществлен синтез и выявлены особенности строения *бис*(аренсульфонато)*трис*(фторфенил)сурьмы: (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂, R = Ph (I), C₆H₃Me₂-2,4 (II) и (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бензолсульфоновую и 2,4-диметилбензолсульфоновую кислоты (Alfa Aesar). Триарилсурьму получали по методике, описанной в [12]. Перед проведением синтеза растворители бензол и октан квалификации "х. ч." просушивали над хлоридом кальция, диэтиловый эфир — над натрием.

Синтез *бис* (бензолсульфонато)*mpuc*(3-фторфенил)сурьмы $(3-FC_6H_4)_3Sb(OSO_2Ph)_2)$ (I) проводили по методике, описанной в [11]. Выход бесцветных кристаллов 81%, *T*_{пл} = 229°С. ИК-спектр (v, см⁻¹): 3073, 1587, 1474, 1422, 1314, 1269, 1250, 1217, 1165, 1157, 1142, 1094, 1067, 1024, 997, 932, 914, 893, 878, 856, 818, 800, 783, 727, 675, 596, 583, 536, 521, 438.

Найдено, %:	C 49.58;	Н 3.13.
Для C ₃₀ H ₂₂ O ₆ F ₃ S ₂ Sb		
вычислено, %:	C 49.91;	H 3.05.

Соединения II, III синтезировали по аналогичной методике.

Сольват *бис*(2,4-диметилбензолсульфонато)*трис*(3фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂C₆H₃Me-2,4)₂ · · 2PhH (II): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 82%, $T_{пл}$ = 175°С. ИК-спектр (v, см⁻¹): 3075, 3030, 1589, 1518, 1474, 1445, 1422, 1315, 1290, 1271, 1223, 1165, 1136, 1094, 1045, 1022, 997, 908, 891, 858, 795, 762, 727, 692, 673, 627, 604, 588, 561, 538, 521, 430.

Найдено, %:	C 59.02;	H 4.67.
Для C ₄₆ H ₄₂ O ₆ F ₃ S ₂ Sb		
вычислено, %:	C 59.12;	H 4.50.

Бис(бензолсульфонато)*трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 83%, $T_{\text{разл}} = 236^{\circ}$ С. ИК-спектр (v, см⁻¹): 3055, 1585, 1489, 1472, 1447, 1422, 1396, 1315, 1132, 1101, 1087, 1041, 1020, 997, 937, 907, 823, 752, 729, 691, 624, 608, 582, 557, 509, 419.

Найдено, %:	C 49.85;	H 3.12.
Для C ₃₀ H ₂₂ O ₆ F ₃ S ₂ Sb		
вычислено, %:	C 49.91;	Н 3.05.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ на С и Н выполняли на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

РСА кристаллов I–III проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [13]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [14] и OLEX2 [15]. Структуры I–III определены прямым методом и уточнены методом наименыших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–III приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2055557 (I), 2055820 (II), 2060295 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди методов получения дисульфонатов триарилсурьмы наиболее эффективным является способ, основанный на реакции окислительного присоединения, с помощью которого из триарилсурьмы и сульфоновой кислоты в присутствии окислителя в эфире синтезируют целевой продукт [8]. В качестве окислителя чаще всего использовали пероксид водорода или *трет*-бутилгидропероксид. Именно по этой схеме были синтезированы *бис*(бензолсульфонат) три-*мета*-толилсурьмы [10], *бис*(2,5-диметилбензолсульфонат)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*(3,4-диметилбензолсульфонат)*трис*(4-метилфенил)сурьмы [11], однако для *трис*(фторфенильных) соединений сурьмы подобные реакции не были известны.

Мы установили, что взаимодействие *mpuc*(3фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой или 2,4диметилбензолсульфоновой кислотами в присутствии *mpem*-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1 : 2 : 1 соответственно в диэтиловом эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием дисульфонатов *mpuc*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂R)₂, R = Ph (I), C₆H₃Me₂-2,4 (II) с выходом до 89%.

$$(3-FC_6H_4)_3Sb + 2RSO_2OH + t-BuOOH \rightarrow$$

$$\rightarrow (3-FC_6H_4)_3Sb(OSO_2R)_2 + t-BuOH + H_2O$$

$$R = Ph(I), C_6H_3Me_2-2,4 (II).$$

Соединение II после перекристаллизации из смеси бензол—октан (3 : 1 объемн.) выделяли в виде сольвата с бензолом $(3-FC_6H_4)_3Sb(OSO_2C_6H_3Me_2-2,4)_2 \cdot 2$ PhH.

Подобная реакция *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой в аналогичных условиях привела к образованию *бис*(бензолсульфонато)*трис*(4-фторфенил)сурьмы (4-FC₆H₄)₃Sb(OSO₂Ph)₂ (III) с выходом 69%.

 $(4-FC_6H_4)_3Sb + 2PhSO_2OH + t-BuOOH \rightarrow$ $\rightarrow (4-FC_6H_4)_3Sb(OSO_2Ph)_2 + t-BuOH + H_2O$ (III).

Соединения I-III представляют собой устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях. На кривой ДСК для сольвата комплекса II с бензолом наблюдалось два эндотермических пика, один из которых (при 80°С) можно отнести к потере сольватного бензола, а второй (при 177°С) – с плавлением образующегося свободного от бензола комплекса II. В ИК-спектрах соединений I, II и III наблюдаются интенсивные полосы при 438, 430 и 419 см⁻¹ (Sb-C), 1474, 1474 и 1489 см⁻¹ (Ar), 3072, 3075 и 3067 см⁻¹ (H- C_{Ar}) соответственно, кроме того в ИК-спектре комплекса II присутствовала полоса при 3030 см⁻¹ (H $-C_{Alk}$). Наличие в ИКспектрах интенсивных полос поглощения в области 1100-1300 см⁻¹ (1093, 1165, 1217 см⁻¹ для I, 1094, 1165, 1223 см⁻¹ для II и 1101, 1171, 1236 см⁻¹ для III) свидетельствуют о присутствии в комплексах I-III сульфогрупп [16, 17].

По данным PCA, в центросимметричных молекулах I–III атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами

ШАРУТИН, ШАРУТИНА

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

Пополоти	Значение				
параметр	Ι	II	III		
М	721.34	933.73	721.34		
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная		
Пр. группа	C2/c	C2/c	C2/c		
<i>a</i> , Å	17.865(17)	17.015(8)	19.62(3)		
b, Å	10.901(13)	22.980(7)	13.832(18)		
<i>c</i> , Å	14.619(14)	13.149(9)	12.349(17)		
α, град	90	90	90		
β, град	91.61(4)	123.345(17)	117.45(7)		
ү, град	90	90	90		
$V, Å^3$	2846(5)	4295(4)	2974(7)		
Ζ	4	4	4		
ρ(выч.), г/см ³	1.684	1.4438	1.611		
μ, мм ⁻¹	1.180	0.800	1.129		
<i>F</i> (000)	1440.0	1903.5	1440.0		
Размер кристалла, мм	$0.2\times0.13\times0.06$	$0.55 \times 0.25 \times 0.19$	0.35 imes 0.2 imes 0.19		
Область сбора данных по 20, град	7.04-56.998	5.98-57	6.72-59.36		
Интервалы индексов отражений	$-23 \le h \le 23,$ $-14 \le k \le 14,$ $-19 \le l \le 19$	$-22 \le h \le 25, -34 \le k \le 34, -19 \le l \le 19$	$-26 \le h \le 26,$ $-18 \le k \le 18,$ $-16 \le l \le 16$		
Измерено отражений	33469	104135	37 2 59		
Независимых отражений	3592 ($R_{\rm int} = 0.0774$)	5433 ($R_{\rm int} = 0.0394$)	4046 ($R_{\rm int} = 0.0315$)		
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2805	4842	3319		
Переменных уточнения	197	275	192		
GOOF	1.035	1.080	1.059		
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0341,$ $wR_2 = 0.0610$	$R_1 = 0.0301,$ $wR_2 = 0.0844$	$R_1 = 0.0340,$ $wR_2 = 0.0836$		
<i>R</i> -факторы по всем отра- жениям	$R_1 = 0.0558,$ $wR_2 = 0.0661$	$R_1 = 0.0363,$ $wR_2 = 0.0918$	$R_1 = 0.0461,$ $wR_2 = 0.0934$		
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> /A ³	0.54/-0.82	0.79/-0.63	0.82/-0.87		



Рис. 1. Строение соединения I (на рис. 1–3 атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%).

кислорода аренсульфонатных лигандов в аксиальных положениях, причем в кристалле II присутствуют сольватные молекулы бензола (рис. 1–3).

Аксиальные углы OSbO в I-III несколько отличаются от идеального значения (180°) и составляют 178.93(10)°, 176.72(8)° и 177.04(11)° соответственно. Валентные углы между аксиальными и экваториальными связями (87.36(11)°-93.04(11)°, 85.59(6)°-92.61(6)° и 87.26(11)°-91.20(11)°) также отличаются от теоретического значения (90°) менее чем на 5°. В комплексах I-III суммы углов CSbC в экваториальных плоскостях составляют 360°, причем атомы сурьмы находятся строго в экваториальной плоскости. Величины индивидуальных углов CSbC изменяются в обычном для соединений Ar₃SbX₂ интервалах 112.74(17)°-123.63(8)°, 113.78(9)°-123.11(4)° и 117.5(2)°-121.26(10)° соответственно, причем наибольшая разница между максимальным и минимальным значениями углов имеет место в молекулах I, а наименьшая в молекулах III, хотя отличие в их строении заключается лишь в положении атома фтора в арильных лигандах. Отметим, что введение атомов фтора в мета- или пара-положения ароматических колец влияет на расстояния Sb-C и Sb-O. Так, значения экваториальных связей Sb-C в соединениях I, II, III варьируют в интервалах 2.086(3) - 2.096(3),2.0768(14)-2.086(3), 2.092(4)-2.094(5) Å cootbetственно (при этом максимальные значения наблюдаются в молекулах III). Средние значения длин аксиальных связей Sb-O уменьшаются в ряду I (2.128(2) Å), II (2.1108(18) Å), III (2.098(4) Å) и не превышают значения аналогичных связей в дикарбоксилатах триорганилсурьмы (2.105-2.156 Å) [18], приближаясь к сумме ковалентных радиусов указанных атомов (2.14 Å) [19]. Отметим незначительное уменьшение внутримолекулярных расстояний между атомом сурьмы и атомами кислорода сульфогрупп Sb···O=S (3.266(2) Å для I, 3.333(2) Å для II, 3.408(4) Å для III) по сравнению с суммой ван-дер-вааальсовых радиусов (3.7 Å



Рис. 2. Строение сольвата II с бензолом.

[19]). Аренсульфонатные лиганды в молекулах I, II и III расположены относительно фрагмента SbC₃ таким образом, что внутримолекулярные контакты Sb····O(=C) формируются внутри двух экваториальных углов, значения которых возрастают до 123.63(8)°, 123.11(4)° и 121.26(10)° соответственно, при этом можно отметить зависимость между прочностью контакта Sb…O и величиной максимального угла CSbC. В аренсульфонатных группах молекул I, II, III длины одинарной связи S-O (1.534(2), 1.538(2), 1.518(3) Å) и двойных связей S=O (1.430(2), 1.432(2), 1.413(3) Å) различаются, что свидетельствует о ковалентном характере связывания этих групп с атомом сурьмы. Упаковка молекул дисульфонатов триарилсурьмы в кристалле определяется сложной системой слабых межмолекулярных водородных связей типа С– H…F (2.4 Å для I) и С–H…O (2.6 Å для II и 2.4 Å для III).

Таким образом, в полученных из *трис*(фторфенил)сурьмы, аренсульфоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (мольное соотношение 1 : 2 : 1) соединениях I—III наблюдаются короткие контакты между атомами кислорода сульфогрупп с центральным атомом металла. Введение атомов фтора в *мета-* или *пара*-положения ароматических колец влияет на расстояния Sb–C и Sb–O.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



Рис. 3. Строение соединения III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002
- 2. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 6. P. 465. https://doi.org/10.1002/aoc.3456
- 3. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. № 5. P. e3606. https://doi.org/10.1002/aoc.3606
- Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. № 5. P. 6009. https://doi.org/10.3390/molecules19056009
- Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 134. P. 742. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039
- Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 203. P. 110932. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110932
- Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 25 (Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V.,

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 5 2022

Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 22).

https://doi.org/10.1134/S0036023620010039

- Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. Р. 663). https://doi.org/10.1134/S1070328420100012
- 9. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A. et al. // Chem.-Eur. J. 2015. V. 21. № 21. P. 7902. https://doi.org/10.1002/chem.201406469
- 10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2015. Т. 7. № 4. С. 93. https://doi.org/10.14529/chem150412
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 823 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. Р. 867). https://doi.org/10.1134/S0036023618070185
- Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.

- 13. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- 15. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
- 17. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.
- 18. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. http://www.ccdc.cam.ac.uk
- Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.